

Université de Montréal

# **Mécanismes de déformation de nanoparticules d’Au par irradiation ionique**

par

Chahineze HARKATI KERBOUA

Département de physique

Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures  
en vue de l’obtention du grade de Philosophiæ Doctor  
en physique  
option : matière condensée

2009

© Chahineze HARKATI KERBOUA, 2009

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée :

**Mécanismes de déformation de nanoparticules d’Au par  
irradiation ionique**

présentée par :

Chahineze HARKATI KERBOUA

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

François Schiettekatte, président-rapporteur

Sjoerd Roorda, directeur de recherche

Andrea Bianchi, membre du jury

Marcel Toulemonde, examinateur externe

François Perron, représentant du doyen de la FES

## Résumé

Dans la présente thèse, nous avons étudié la déformation anisotrope par bombardement ionique de nanoparticules d'or intégrées dans une matrice de silice amorphe ou d'arséniure d'aluminium cristallin. On s'est intéressé à la compréhension du mécanisme responsable de cette déformation pour lever toute ambiguïté quant à l'explication de ce phénomène et pour avoir une interprétation consistante et unique.

Un procédé hybride combinant la pulvérisation et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma a été utilisé pour la fabrication de couches nanocomposites Au/SiO<sub>2</sub> sur des substrats de silice fondue. Des structures à couches simples et multiples ont été obtenues. Le chauffage pendant ou après le dépôt active l'agglomération des atomes d'Or et par conséquent favorise la croissance des nanoparticules. Les nanocomposites Au/AlAs ont été obtenus par implantation ionique de couches d'AlAs suivie de recuit thermique rapide. Les échantillons des deux nanocomposites refroidis avec de l'azote liquide ont été irradiés avec des faisceaux de Cu, de Si, d'Or ou d'In d'énergie allant de 2 à 40 MeV, aux fluences s'étendant de  $1 \times 10^{13}$  à  $4 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, en utilisant le Tandem ou le Tandetron.

Les propriétés structurales et morphologiques du nanocomposite Au/SiO<sub>2</sub> sont extraites en utilisant des techniques optiques car la fréquence et la largeur de la résonance plasmon de surface dépendent de la forme et de la taille des nanoparticules, de leur concentration et de la distance qui les séparent ainsi que des propriétés diélectriques du

matériau dans lequel les particules sont intégrées. La cristallinité de l'arséniure d'aluminium est étudiée par deux techniques: spectroscopie Raman et spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en mode canalisation (RBS/canalisation). La quantité d'Or dans les couches nanocomposites est déduite des résultats RBS. La distribution de taille et l'étude de la transformation de forme des nanoparticules métalliques dans les deux nanocomposites sont déterminées par microscopie électronique en transmission.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail ont fait l'objet de trois articles de revue. La première publication montre la possibilité de manipuler la position spectrale et la largeur de la bande d'absorption des nanoparticules d'or dans les nanocomposites Au/SiO<sub>2</sub> en modifiant leur structure (forme, taille et distance entre particules). Les nanoparticules d'Or obtenues sont presque sphériques. La bande d'absorption plasmon de surface (PS) correspondante aux particules distantes est située à 520 nm. Lorsque la distance entre les particules est réduite, l'interaction dipolaire augmente ce qui élargit la bande de PS et la déplace vers le rouge (602 nm). Après irradiation ionique, les nanoparticules sphériques se transforment en ellipsoïdes alignés suivant la direction du faisceau. La bande d'absorption se divise en deux bandes : transversale et longitudinale. La bande correspondante au petit axe (transversale) est décalée vers le bleu et celle correspondante au grand axe (longitudinale) est décalée vers le rouge indiquant l'élongation des particules d'Or dans la direction du faisceau. Le deuxième article est consacré au rôle crucial de la déformation plastique de la matrice et à l'importance de la mobilité des atomes métalliques dans la déformation anisotrope des nanoparticules d'Or dans les nanocomposites Au/SiO<sub>2</sub>. Nos mesures montrent qu'une valeur seuil de 2

keV/nm (dans le pouvoir d'arrêt électronique) est nécessaire pour la déformation des nanoparticules d'or. Cette valeur est proche de celle requise pour la déformation de la silice. La mobilité des atomes d'Au lors du passage d'ions est confirmée par le calcul de la température dans les traces ioniques. Le troisième papier traite la tentative de formation et de déformation des nanoparticules d'Au dans une matrice d'arséniure d'aluminium cristallin connue pour sa haute résistance à l'amorphisation et à la déformation sous bombardement ionique. Le résultat principal de ce dernier article confirme le rôle essentiel de la matrice. Il s'avère que la déformation anisotrope du matériau environnant est indispensable pour la déformation des nanoparticules d'or.

Les résultats expérimentaux mentionnés ci-haut et les calculs de températures dans les traces ioniques nous ont permis de proposer le scénario de déformation anisotrope des nanoparticules d'Au dans le nanocomposite Au/SiO<sub>2</sub> suivant:

- Chaque ion traversant la silice fait fondre brièvement un cylindre étroit autour de sa trajectoire formant ainsi une trace latente. Ceci a été confirmé par la valeur seuil du pouvoir d'arrêt électronique.
- L'effet cumulatif des impacts de plusieurs ions conduit à la croissance anisotrope de la silice qui se contracte dans la direction du faisceau et s'allonge dans la direction perpendiculaire. Le modèle de chevauchement des traces ioniques (overlap en anglais) a été utilisé pour valider ce phénomène.
- La déformation de la silice génère des contraintes qui agissent sur les nanoparticules dans les plans perpendiculaires à la trajectoire de l'ion. Afin d'accommoder ces contraintes les nanoparticules d'Au se déforment dans la direction du faisceau.

- La déformation de l'or se produit lorsqu'il est traversé par un ion induisant la fusion d'un cylindre autour de sa trajectoire. La mobilité des atomes d'or a été confirmée par le calcul de la température équivalente à l'énergie déposée dans le matériau par les ions incidents.

Le scénario ci-haut est compatible avec nos données expérimentales obtenues dans le cas du nanocomposite Au/SiO<sub>2</sub>. Il est appuyé par le fait que les nanoparticules d'Au ne se déforment pas lorsqu'elles sont intégrées dans l'AlAs résistant à la déformation.

**Mots-clés :** irradiation ionique, nanoparticules, Au, pouvoir d'arrêt électronique, résonance plasmon de surface, élongation, silice, arséniure d'aluminium.

## Abstract

In the present thesis, we study the anisotropic deformation of gold nanoparticles embedded in amorphous silica or crystalline aluminum arsenide, under ion bombardment. We try to comprehend the mechanism responsible for this deformation and to remove any ambiguity related to the explanation of this phenomenon.

A hybrid process combining sputtering and plasma enhanced chemical vapour deposition was used to fabricate Au/SiO<sub>2</sub> layers on fused silica substrates. Structures with single and multilayer were obtained. Heating during or after deposition activates the Au atom agglomeration and favours the growth of the nanoparticles. Also, a Au/AlAs nanocomposite was obtained by ion implantation of AlAs films, followed by rapid thermal annealing. The samples of the two nanocomposites, cooled with liquid nitrogen, were irradiated with 2 to 40 MeV Cu, Si, Au or In ion beams, at fluences ranging from  $1 \times 10^{13}$  to  $4 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, using a Tandem or Tandetron accelerator.

The structural and morphological properties of the Au/SiO<sub>2</sub> nanocomposite were extracted by optical means; the frequency and the width of surface plasmon resonance band depend on the nanoparticle shape and size, their concentration, the inter-particle distance and the dielectric properties of material in which the particles are embedded. The aluminum arsenide crystallinity was studied by two techniques: Raman spectroscopy and Rutherford backscattering spectrometry in channelling configuration (RBS/ channelling). The Au concentration in the nanocomposite layers was deduced from RBS results. The

size distribution and metallic nanoparticles shape transformation in both nanocomposites were observed by electronic transmission microscopy.

The results obtained within the framework of this work are the subject of three journal papers. The first publication shows the possibility of manipulating the width and spectral position of the gold nanoparticle absorption band in Au/SiO<sub>2</sub> nanocomposites by modifying their structure (form, size and inter-particle distance). The obtained Au nanoparticles are nearly spherical. The surface plasmon (PS) absorption band corresponding to the distant particles is located at 520 nm. After ion irradiation, the spherical nanoparticles transform into ellipsoids aligned along the ion beam. The absorption band splits into two bands: transversal and longitudinal. The band corresponding to the ellipsoids small axis (transversal) is blue-shifted and that corresponding to the long axis (longitudinal) is red-shifted indicating the elongation of particles in the beam direction. The second paper is consecrated to the crucial role of the plastic deformation of the matrix and to the importance of the metal atomic mobility in the anisotropic nanoparticles deformation in Au/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. Our measurements show that a threshold value of 2 keV/nm (electronic stopping power) is necessary for the deformation of Au nanoparticles. This value is close to that required for silica deformation. Mobility of the Au atoms at the time of the ion passage is confirmed by temperature calculation within the ionic track. The third paper treats the attempt of formation and deformation of Au nanoparticles in crystalline aluminum arsenide matrix known by its high resistance to amorphisation and deformation under ionic bombardment. The principal result of the last article confirms the essential role of the



matrix. It proves that the anisotropic deformation of surrounding material is indispensable for gold nanoparticles deformation.

The experimental results mentioned above and temperature calculations within ionic tracks allowed us to propose the following anisotropic deformation scenario of Au nanoparticles embedded in Au/SiO<sub>2</sub> nanocomposite:

- Each ion crossing the silica melts (very briefly) a narrow cylinder around its trajectory forming thus a latent track. This is consistent with the observed threshold value in the electronic stopping power.
- The cumulative effect of many separate ion impacts leads to the anisotropic growth of the silica matrix which contracts in the direction of the beam and elongates in the perpendicular direction. The overlap model of the ionic tracks was used to validate this phenomenon.
- The deformation of silica generates strains which act on the nanoparticles in the plane perpendicular to the ion trajectory. In order to accommodate these strains, the Au nanoparticles deform in the beam direction.
- The deformation of nanoparticles occurs each time an ion traverses the gold particle and melts a cylinder around its trajectory. The mobility of the gold atoms was confirmed by a calculation of the equivalent temperature from the deposited energy in the material by incident ions.

The scenario above is compatible with our experimental data obtained in the case of the Au/SiO<sub>2</sub> nanocomposite. It is further supported by the fact that the Au nanoparticles do not deform when they are integrated in AIs which is resistant to the deformation.

**Keywords:** ion irradiation, nanoparticles, Au, electronic stopping power, surface plasmon resonance, elongation, silica, aluminum arsenide.

## Table des matières

Chapitre I :	9
Concepts physiques reliés à l'interaction des ions avec la matière condensée.....	9
<b>Chapitre I :</b>	<b>10</b>
I.1. Introduction.....	10
I.2. Perte d'énergie .....	11
I.2.1. Interactions coulombiennes : .....	11
I.2.2. Interaction radioactive (ou rayonnement de freinage de Bremsstrahlung).....	12
I.3. Pouvoir d'arrêt .....	13
I.3.1. Définition .....	13
I.3.2. Collision élastique ou perte d'énergie nucléaire.....	15
I.3.3. Collision électronique ou perte d'énergie inélastique.....	20
I.4. La charge effective.....	24
I.5. Structures spatiale et temporelle du dépôt d'énergie.....	26
I.6. Augmentation de la température dans la trace ionique.....	27
I.7. Quelques applications des faisceaux d'ions.....	31
I.7.1. Implantation ionique .....	31
I.7.2. Techniques de caractérisation basées sur les interactions qui se produisent à la surface d'un solide.....	32
I.8. Effets des irradiations aux ions lourds.....	34
I.8.1. Pulvérisation de la surface .....	34
I.8.2. Défauts induits par irradiation aux ions lourds.....	35
I.8.2.1. Défauts créés par interaction nucléaires .....	35
I.8.2.2. Défauts créés par interactions électroniques ou formation de trace .....	36
I.8.3. Déformation plastique des matériaux .....	46
I.8.3.1. Le modèle viscoélastique.....	48
I.8.3.2. Modèle de D'Orléans.....	54
I.9. État de l'art.....	57
Chapitre II :	58
Propriétés optiques des nanoparticules métalliques.....	58

II.1.	Nanoparticules métalliques.....	58
II.1.1.	Introduction.....	58
II.1.2.	Définition.....	58
II.1.3.	Préparation des nanoparticules métalliques.....	59
II.1.4.	Origine des propriétés physiques des nanomatériaux.....	59
II.1.5.	Effet de la taille sur quelques propriétés physiques des nanomatériaux.....	60
II.1.6.	Réponse optique.....	61
II.1.7.	La résonance plasmon de surface.....	62
II.1.8.	Constantes optiques : fonction diélectrique et indice de réfraction.....	63
II.1.9.	Structure électronique des métaux nobles.....	65
II.2.	Propriétés optiques linéaires des nanoparticules métalliques.....	67
II.2.1.	Introduction et historique.....	67
II.2.2.	Théorie de Mie.....	67
II.2.3.	Théories des milieux effectifs.....	71
II.2.4.	Effet de la forme sur la réponse optique.....	74
II.2.5.	Les effets de la taille sur la réponse optique.....	77
II.2.5.1.	Parcours Libre moyen limité des électrons.....	77
II.2.5.2.	Le déversement des électrons de conduction.....	78
II.2.6.	L'effet des contraintes.....	81
II.2.7.	L'effet de la matrice.....	83
II.2.8.	Influence de la concentration du métal et de la matrice hôte.....	84
II.3.	Propriétés optiques non linéaires des nanoparticules métalliques.....	85
II.3.1.	Introduction et historique.....	85
II.3.2.	Polarisation d'ordre trois ou génération de la troisième harmonique.....	86
Chapitre III :		90
Méthodologies expérimentales : Fabrication et techniques de caractérisation des nanocomposites étudiés.....		90
III.1.	Fabrications des nanocomposites étudiés :	91
III.1.1.	Nanocomposites Au/SiO <sub>2</sub> :	91
III.1.1.1.	Fabrication des nanocomposites Au/SiO <sub>2</sub> :	91
III.1.2.	Nanocomposites Au/AlAs:	95

III.1.2.1.	Fabrication des couches d'arséniure d'aluminium et implantation ionique d'Au	95
III.1.2.2.	Recuit thermique et choix de la température de recuit:	96
III.1.2.3.	Quelques paramètres de base de l'arséniure d'aluminium à 300 K.....	97
III.2.	Irradiation ionique.....	98
III.2.1.	Principe d'accélération des ions.....	98
III.3.	Techniques de caractérisation des nanocomposites étudiés.....	100
III.3.1.	Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).....	100
III.3.2.	Microscopie électronique en transmission.....	102
III.3.3.	Mesure de transmission optique.....	103
III.3.4.	Spectroscopie Raman.....	104
III.3.5.	Terminologie de l'irradiation par faisceaux d'ions et simulation SRIM:.....	105
III.4.	Simulation SRIM .....	107
Chapitre IV : Article 1 .....		109
Deformation, alignment and anisotropic optical properties of gold nanoparticles embedded in silica.....		110
IV.1.	Introduction.....	112
IV.2.	Experimental details.....	113
IV.3.	Results and discussion .....	115
IV.3.1.	Low gold concentration single layer structures .....	115
IV.3.2.	High gold concentration multilayer structures.....	119
IV.3.3.	Comparison of SPR properties for single and multilayer films.....	123
IV.4.	Conclusion .....	124
Chapitre V : Article 2.....		129
VI.1.	Introduction.....	132
VI.2.	Experimental methodology.....	135
VI.3.	Results and discussion .....	137
V.3.1.	Size/shape versus fluence correlation.....	137
V.3.2.	SPR position dependence on fluence and electronic energy loss .....	142
V.3.3.	Ion track diameter and temperature distribution estimation .....	150
V.3.4.	Discussion on the deformation mechanisms.....	153

VI.4. Conclusion .....	157
Chapitre VI : Article 3 .....	162
Gold nanoparticles resist deformation by swift heavy ions when embedded in a crystalline matrix .....	164
Abstract.....	164
VI.1. Introduction.....	165
VI.2. Experimental procedure .....	166
VI.3. Results and discussion .....	168
VI.3.1. RBS results.....	168
VI.3.2. Raman results.....	171
VI.3.3. TEM results.....	173
VI.3.4. Discussion.....	176
VI.4. Conclusion .....	177
Conclusion générale.....	180
Annexe 1: Préparation des échantillons pour observations au MET .....	200

## Liste des tableaux

Tableau III-1: Conditions de dépôt des couches minces nanocomposites Au/SiO<sub>2</sub>.

# Liste des figures

## Introduction

Figure 1: La Coupe de Lycurgus exposée au musée britannique de Londres, a été fabriquée à partir de verre et une faible quantité de pigments d'or et d'argent, vers l'an 300. Elle apparaît rouge (gauche) lorsqu'elle est illuminée en transmission et verte (droite) lorsqu'elle est illuminée en réflexion. Images de british museum de Londres.

## Chapitre I

Figure I.1 : Pertes d'énergie par interaction électronique ( $\square \square \square \square \square$ ) nucléaire ( $\square \square \square \square \square$ ) et total ( $\square \square \square \square \square$ ) en fonction de l'énergie : cas d'un faisceau de Cu dans la silice.

Figure I.2 : Collision de deux particules dans le système du laboratoire.

Figure I.3 : Diffusion de deux particules dans le système du centre de masse.

Figure I.4: Schéma des collisions électroniques dans une trace ionique.



Figure I.5: Variation de la température (axe droit) et de la densité d'énergie déposée (axe gauche) en fonction de la distance à partir du centre de la trace ionique. Les calculs correspondent au cas des ions de Cu d'énergie 30 MeV pour une cible d' Au pur.

Figure I.6: phénomènes d'interaction d'ions lourds à la surface d'un matériau solide (figure reproduite à partir des références 26 et 27).

Figure I.7: Images MET d'un échantillon multicouche SiO<sub>2</sub>-Au irradié perpendiculairement à sa surface par des ions d' Au<sup>30+</sup>, d'énergie 137 MeV, à une fluence de  $5 \times 10^8$  ions/cm<sup>2</sup> et gravé à la vapeur d'HF (acide hydrofluorique). À gauche : vue de plan et à droite : une coupe transversal [62].

Figure I.8: Schéma des déplacements des ions induits par les fortes excitations électroniques générées par le passage d'une particule massive chargée dans un solide [78].

Figure I.9: images MEB de lame de verre avant (a) et après (b) irradiation par 4 MeV Xe à une fluence de  $3 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> à la température ambiante [15].

Figure I.10 : images MEB de colloïdes de silice avant (a) et après (b) irradiation, à 85 K, par 4 MeV Xe à une fluence de  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , à  $45^\circ$  par rapport à la normale à la surface [81-82].

Figure I.11: Schéma illustrant la déformation plastique du matériau dans la trace ionique.

Figure I.12: (a) figure MEB des colloïdes de silice avant et après irradiation, à 77K, par un faisceau d'Or d'énergie 16 MeV à une fluence de  $11 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Variation (b) des trois axes des colloïdes et (c) de l'angle d'inclinaison entre le substrat et les colloïdes en fonction de la fluence des ions de Xe d'énergie 4MeV. Les symboles sont des données expérimentales tirées de la référence 32. Les calculs selon l'équation (46) sont en traits pleins ou discontinus.

Figure I.13: Figure I.13: Variation de la température et de la pression d'une particule de Co sphérique, traversée par des ions d'I d'énergie 200 MeV, en fonction de sa taille. Les données de la courbe sont calculées en utilisant le modèle de la pointe thermique et en assumant que l'énergie perdue par les ions incidents intervient dans les processus thermique. Les plateaux indiquent les températures de transitions solide-liquide et liquide-vapeur du Co massif dans des conditions normales.

## Chapitre II

Figure II.1 : Influence de la forme des nanoparticules sur le l'allure du spectre d'absorbance (a) Spectre d'absorbance expérimental d'un échantillon de nanotiges (nanorod en anglais) d'or avec un allongement moyen de 3.3. (b) image obtenue par microscopie électronique en transmission (MET) du même échantillon [112].

Figure II.2: schémas simplifiés des ellipsoïdes

Figure II.3 : Variation de la fréquence de la RPS d'argent avec l'inverse de la taille des particules. Les points correspondent aux particules d'Ag à l'état gazeux chargées positivement. Les symboles + correspondent aux particules d'Ag dans l'Ar [111]. La ligne continue est un ajustement (fit en anglais) de ces résultats expérimentaux afin d'estimer la fréquence prévue dans la limite de grandes et des petites tailles [103].

Figure II.4: Schéma simplifié et interprétation quantique de la génération de la troisième harmonique. a) géométrie de l'interaction et b) diagramme des niveaux d'énergies correspondant à l'absorption de trois photons pompes de fréquence  $\omega$  suivie par émission d'un photon de fréquence  $3\omega$ .

## Chapitre III

Figure III.1 : schéma simplifié du réacteur de dépôt des couches nanocomposites Au/SiO<sub>2</sub> par procédé hybride pulvérisation/PECVD.

Figure III.2 : schéma des échantillons d'arséniure d'aluminium.

Figure III.3: Schéma d'accélération des ions selon le principe de fonctionnement du Tandem.

Figure III.4: Images de microscopie électronique à balayage des colloïdes de silice après irradiation par des ions de Xe d'énergie 300 keV, à une fluence de  $10^{15}$  cm<sup>-2</sup>. Les irradiations ont été effectuées à 85 K. Les diamètres des colloïdes utilisés sont 305 nm (a) et 125 nm (b). Le parcours projeté moyen (RP) des ions de Xe d'énergie 300 keV est indiquée dans la figure (a).

#### **Chapitre IV: article 1**

Figure 1: Schematic representation of an irradiated sample with single layer structure.

The implantation angle  $\psi$  and the light incidence angle  $\phi$  are defined relative to the sample normal.

Figure 2: Cross-sectional dark field STEM images of an annealed Au/SiO<sub>2</sub> nanocomposite film with single layer structure before a) and after b) 15 MeV Cu<sup>+3</sup> irradiation with a fluence of  $10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. Solid white line and

dashed black line indicate the sample surface and the substrate-layer interface, respectively.

Figure 3: P and S polarization transmission spectra of gold/silica films: as deposited, annealed non-irradiated, and annealed and irradiated with 15 MeV  $\text{Cu}^{+3}$  at a fluence of  $10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Figure 4: P polarization transmission spectra at various incidence angles ( $\phi$ ) for a sample perpendicularly ( $\psi = 0^\circ$ ) irradiated with 15 MeV  $\text{Cu}^{+3}$  at a fluence of  $10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Figure 5: a) Plan view and b) cross-sectional TEM images of as deposited gold/silica multilayer. The first inset in b): electron diffraction pattern. Second inset: particle size distribution with a Gaussian fit. c) Cross-sectional TEM micrograph of the same sample after irradiation with  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, 27.5 MeV  $\text{In}^{+7}$  at  $45^\circ$  incidence.

Figure 6: P and S polarization transmission spectra ( $\phi = 45^\circ$ ) for as-deposited and irradiated regions using 27.5 MeV  $\text{In}^{+7}$  ions at a fluence of  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> ( $\psi = 45^\circ$ ).

## Chapitre V: article 2

Figure 1: Cross section TEM images of gold particles embedded in silica irradiated with 8 MeV Cu ions at a fluence of a)  $2.5 \times 10^{14}$  and b)  $1.51 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. The arrows indicate the ion beam direction. Insets show the gold particle size distribution.

Figure 2: Measured aspect ratio versus calculated effective diameter of gold particles before and after irradiation with 8 MeV Cu ions for fluences of  $2.5 \times 10^{14}$  and  $1.51 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Figure 3: TEM images showing the elongation of gold particles by coalescence of sample irradiated: a) at liquid nitrogen temperature with 8 MeV Cu ion beam at a fluence of  $1.51 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, and b) at room temperature with 30 MeV Cu ions at a fluence of  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Figure 4: *P* and *S* polarization transmission curves for samples irradiated with 8 MeV Si ions at different fluences. The SPR position is shifted as a result of the increasing particle aspect ratio with the fluence.

Figure 5: Shift of the longitudinal SPR band as a function of the ion fluence for different beam energies (up: Cu ions, down: Si ions). The symbols represent the experimental data and the solid lines are the theoretical fits using the ion track overlap model.

Figure 6: Maximum SPR wavelength shift plotted against the electronic stopping power for Cu (■) and Si (▲) ions. The data are extracted from figure 5.

Figure 7: Gold particle SPR shift rate variation plotted against the electronic stopping power for Cu (■) and Si (▲) ions. The data are extracted from the fit results of figure 5.

Figure 8: Inferred ion track diameter as a function of the electronic stopping power. The symbols ▲ and ■ correspond, respectively, to Si and Cu ions. The data are calculated from the fit results of figure 5 and equation 4. The line serves only to guide the eye.

Figure 9: Equivalent temperature as a function of distance from the center of ion track. The figure corresponds to the cases of 30 MeV Cu ions incident on pure gold and silica targets.

### **Chapitre VI: article 3**

Figure 1: 2 MeV  $4\text{He}^+$  RBS/C spectra of GaAs/AlAs(500nm)/GaAs(10nm) irradiated with 30 MeV Cu ions and virgin (random and channeling) samples.

Figure 2:  $3\text{He}^+$  MeV RBS spectra of GaAs/AlAs(500nm)/GaAs(10nm) systems. In channeling configuration, we have curves relative to annealed region ( $\bullet$ ), implanted with 1.3 MeV Au ions, annealed at  $650^\circ\text{C}$  for 2min in Argon atmosphere before (...) and after (- -) irradiation with 30 MeV Cu ions. The random spectrum was taken on annealed but non implanted region. Solid line curve corresponds to the simulation.

Figure 3: Raman spectra of GaAs/AlAs(500nm)/GaAs(10nm) samples in the backscattering geometry for incident wavelength of 532 nm. The peaks labeled LO and TO are related to longitudinal and transversal optical phonon modes respectively. The spectra are obtained on (- -) an as-prepared sample and (—) Au implanted, annealed at  $600^\circ\text{C}/1\text{min}$  and irradiated with  $30\text{MeV Cu}^{5+}$  beam sample.

Figure 4: (a) Bright field cross-section TEM image of an implanted sample with 1.3 MeV Au ions, annealed at  $600^\circ\text{C}$  for 1min in Argon atmosphere and irradiated with 30 MeV Cu ions at a fluence of  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . (b) Electron diffraction pattern taken on Au/AlAs nanocomposite film.



Figure 5: Facetted gold particles embedded in GaAs matrix. Picture (a) was taken on [011] zone axis of GaAs matrix and picture (b) was taken at  $15^\circ$  off [011] zone axis of GaAs matrix.

## Liste des appendices

Annexe 1: Préparation des échantillons pour observations au MET

## Liste des sigles

<b>AlAs</b>	Arséniure d'aluminium
<b>Au</b>	Or
<b>Cu</b>	Cuivre
<b>GaAs</b>	Arséniure de gallium.
<b>In</b>	Indium
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>MET</b>	Microscopie électronique en transmission
<b>NP(s)</b>	Nanoparticule(s)
<b>PECVD</b>	Plasma Enhanced chemical vapordeposition, ou Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.
<b>PIPS</b>	Precision Ion Polishing System, ou système de polissage ionique précis.
<b>QSL</b>	Quasi-static limit, ou limite quasi-statique.
<b>RBS</b>	Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford
<b>Si</b>	Silicium
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Dioxyde de silicium ou silice
<b>SPR</b>	Surface plasmon resonance, ou résonance plasmon de surface ( <b>RPS</b> )
<b>SRIM</b>	Stopping and range of ions in matter.
<b>XRD</b>	X-ray diffraction, ou diffraction des rayons-x.
<b>GSH</b>	Génération de la seconde harmonique.

## Avant-propos

Les deux premiers chapitres de cette thèse présentent les concepts de base en relation avec le bagage de connaissances (background) requis pour l'étude des systèmes de taille nanométrique et leur modification par faisceaux d'ions. Le troisième est un survol des propriétés physiques des nanocomposites étudiés et des méthodes de caractérisation utilisées. Les résultats de travaux de recherche sont présentés sous forme d'articles dans les trois derniers chapitres. Le premier article est publié dans, «Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B» [1], le deuxième [2] est soumis à physical Review B et le troisième [3] est en cours de préparation pour publication.

Nos travaux de recherche associés avec J.-M. Lamarre et L. Martinu nous ont permis de publier les deux articles suivants :

J.-M. Lamarre, Z. Yu, C. Harkati, S. Roorda et L. Martinu, *Optical and microstructural properties of nanocomposite Au/SiO<sub>2</sub> films containing particles deformed by heavy ion irradiation*, Thin Solid Films, **479** (2005) 232 [4].

J.-M. Lamarre, F. Billard, C. Harkati Kerboua, M. Lequime, S. Roorda et L. Martinu, *Anisotropic nonlinear optical absorption of gold nanorods in a silica matrix*, Optics Communications, **281** (2008) 331 [5].

## **Notation**

Les citations dans l'introduction et les chapitres 1 à 3 renvoient à la liste bibliographique de la page 188, tandis que les références de chaque article sont incluses dans le même chapitre.

*À mes parents, à mon mari, à mes frères  
(Billel, Zakaria, Yahia et Abdou), à mes  
sœurs (Sakina, Nedjla, Nadjiba et Amina)  
et à mes enfants : Louai, Rami et Mehdi.*

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de faisceaux d'ions : René J.A Levesque, de l'Université de Montréal.

Je tiens tout d'abord à remercier sincèrement mon directeur de recherche, le professeur Sjoerd Roorda pour m'avoir offert l'opportunité de travailler sur ce projet, pour m'avoir encadré et encouragé à mener à bonne fin ce travail.

Je remercie également tous les membres de jury, présidé par le professeur François Schiettekatte et composé des professeurs Marcel Toulemonde, Andrea Bianchi et François Perron d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.

Je remercie mon collaborateur Jean-Michel Lamarre pour m'avoir fourni les échantillons nanocomposites or/silice et pour les fréquentes discussions fructueuses.

Le professeur Ludvik Martinu pour la disponibilité de l'équipement au laboratoire de revêtements fonctionnels et d'ingénierie de surface (LaRFIS) de l'école polytechnique de Montréal.

Je tiens également à adresser mes remerciements aux personnes qui m'ont aidé durant la réalisation de ce travail de thèse :

- Martin Chicoine pour l'aide qu'il m'a témoigné.
- Les techniciens : Louis Godbout, Réal Gosselinet Xavier Perraton Elorza opérateurs des accélérateurs pour leurs disponibilités et leurs supports techniques.
- Nos secrétaires successives : Hélène Lamothe et Joanne Borduas, pour l'aide qu'elles m'ont apporté.
- Les gestionnaires des dossiers des études supérieurs: Louise Lafortune et Anne Gosselin pour leurs conseils et leurs gentilleses.
- Jean-Philippe Masse pour les manipulations au MET et pour les discussions enrichissantes.

Une pensée particulière pour : Dominique Martin, Zhi Yu et Y. K. Wong.

Je tiens à remercier ma famille pour m'avoir encouragé à aimer les études dès mon jeune âge et mon mari pour m'avoir soutenue et encouragé durant la réalisation de cette thèse.



# Introduction

---

## - Propriétés des nanoparticules métalliques

Les propriétés physiques et chimiques d'un matériau peuvent se modifier spectaculairement lorsque sa taille est réduite jusqu'à quelques nanomètres. En raison du confinement du mouvement électronique et vibrationnel, les propriétés électroniques, magnétiques et optiques (entre autres) des nanoparticules métalliques isolées ou dispersées dans une matrice sont fortement modifiées et peuvent être considérablement améliorées ou détériorées par rapport à celles des mêmes matériaux à l'état massifs. Les systèmes de taille nanométrique sont d'un grand intérêt, leurs éventuelles applications dans les domaines de l'électronique, la télécommunication, l'optique, l'optoélectronique [6-7], la biologie [8] et la médecine [9] stimulent la fabrication et la caractérisation de ces matériaux. La concrétisation des nanotechnologies dépend de la compréhension des phénomènes propres à l'échelle nanométrique, et de la possibilité de fabriquer des dispositifs de caractéristiques particulières adéquates aux applications bien spécifiques.

Les propriétés optiques des métaux nobles sous forme de nanoparticules sont des propriétés physiques très intéressantes. Les couleurs vives et variables que l'on obtient en dispersant ces nanoparticules dans une matrice de verre sont

connues empiriquement depuis des siècles. Cet effet a été exploité pour la fabrication d'accessoires décoratifs comme la coupe de Lycurgus (voir figure 1) et les vitraux des églises du moyen-âge. Ce phénomène est lié à l'apparition d'une résonance dans le spectre d'absorption connue sous le nom : *résonance plasmon de surface* (RPS) [10]. Le terme «Plasmon» désigne classiquement l'oscillation collective des électrons de conduction de la particule en réponse à une onde électromagnétique. Dans le cas des métaux nobles, elle se situe dans le visible ou le proche ultraviolet ce qui explique la coloration des verres dans lesquels elles sont intégrées. La fréquence et la largeur de la bande d'absorption sont liées à la nature, la taille et la forme des nanoparticules, à leur environnement et au couplage direct avec ce dernier [10-13].



Figure 1: La Coupe de Lycurgus exposée au musée britannique de Londres, a été fabriquée à partir de verre et une faible quantité de pigments d'or et d'argent, vers l'an 300. Elle apparaît rouge (gauche) lorsqu'elle est illuminée en transmission et verte (droite) lorsqu'elle est illuminée en réflexion. Images de British museum de Londres.

## - Interactions rayonnement matière

Les propriétés particulières (optiques, magnétiques et autres) des nanoparticules dépendent fortement de leur taille, leur forme, leur orientation ainsi que de la distance qui les sépare. Le contrôle de ces paramètres nous permet de modifier les propriétés particulières des nanoparticules. L'irradiation par faisceaux d'ions énergétiques semble être un bon moyen qui permet d'ajuster adéquatement quelques unes de ces caractéristiques (la forme et l'alignement) non accessibles par les techniques conventionnelles. Pour la mise en usage des faisceaux d'ions, il est primordial de comprendre la nature des interactions produites lors du passage d'ions énergétique dans un solide afin de pouvoir étudier les phénomènes qui en résultent, tels que la déformation plastique des solides [14-22], la création de défauts ponctuels [23], la formation des traces ioniques [24], la densification [15], les transformations de phases [25], l'amorphisation des matériaux cristallins, la cristallisation des matériaux amorphes [26].

Lorsqu'un ion pénètre dans la matière condensée, il perd une quantité importante d'énergie dans un très petit volume, durant une très courte durée. L'énergie est transférée principalement par deux types distincts d'interactions [27-28]: i) collisions nucléaires entre le noyau projectile et les noyaux des atomes cibles, et ii) collisions électroniques entre le projectile et les électrons de la cible, qui mènent à l'excitation et à l'ionisation des atomes irradiés. Les deux mécanismes de transfert d'énergie dépendent de l'énergie cinétique initiale de

l'ion. À haute énergie, les collisions électroniques sont prépondérantes et les collisions nucléaires ne contribuent presque pas à la perte d'énergie de l'ion. En revanche, pour des vitesses faibles, c'est la diffusion de l'ion incident sur les noyaux cibles qui est considérable. L'échange d'énergie entre les sous-systèmes électronique et atomique mène la région autour de la trajectoire de l'ion incident à un état hors équilibre pendant une très courte durée [20, 29].

#### - **Motivation**

L'énergie déposée dans le matériau est responsable des changements structuraux et morphologiques des matériaux irradiés. L'explication de la déformation plastique des matériaux de taille réduite (micrométrique ou nanométrique) n'a pas été unique. Ces dernières années, les modèles basés sur la viscoélasticité de la matière condensée, proposé par Trinkaus [30-31] et Klaumünzer [32-33], ont été les premiers à essayer d'élaborer ce sujet. Dans le formalisme de Trinkaus, il est suggéré que l'effet couplé des excitations électroniques et de la température mène à l'expansion de la région cylindrique autour de la trajectoire de l'ion. Le fait que l'écoulement visqueux de la matière fondue est plus important dans la direction radiale que dans la direction longitudinale du cylindre, le matériau soumis au bombardement ionique se dilate dans la direction perpendiculaire au faisceau et se contracte dans la direction parallèle [30-31]. Dans le second formalisme, appelé aussi modèle de martelage, l'écoulement plastique et les contraintes dans le matériau sont estimés par

simulation numérique [32-33]. D'autres modèles ont été également proposés pour expliquer la déformation plastique des matériaux, tels que le mûrissement d'Oswald et la déformation par fluage proposé par D'Orléans [14], et l'évolution de l'état de contraintes proposée par Brongersma [15].

Les modèles basés sur la viscoélasticité ont expliqué la déformation des matériaux amorphes colloïdaux entre autres, mais ils ont échoué à expliquer la déformation des particules d'or dans des colloïdes cœur-coquille or-silice. Il a été observé que les matériaux amorphes sous forme de colloïdes se contractent dans la direction du faisceau d'ion et s'aplatissent dans la direction perpendiculaire. Dans des colloïdes or-silice, la déformation de la coquille de silice et en accord avec celle des colloïdes de silice pure, alors que l'or se comporte de manière complètement différente. Il s'allonge dans la direction du faisceau et se contracte dans la direction perpendiculaire [16]. Le comportement étrange des particules d'or recouvertes par des coquilles de silice sous l'effet du bombardement ionique nous a motivé à entreprendre une étude sur les mécanismes de déformation plastique des nanoparticules irradiées par des ions lourds. C'est donc dans le contexte de la compréhension fondamentale des phénomènes physiques qui se produisent dans les nouveaux matériaux nanocomposites, destinés aux applications technologiques, que nous avons étudié la déformation des nanoparticules d'or intégrées dans une matrice de silice ou d'arséniure d'aluminium.

- **Organisation de la thèse.**

La présentation de cette thèse est organisée en six chapitres. Le premier chapitre, est une synthèse bibliographique relative à l'interaction ion matière. Au début, nous présentons brièvement des notions générales relatives à l'interaction rayonnement matière, avant de décrire les bases théoriques de la perte d'énergie, le pouvoir d'arrêt et les deux principales interactions, électronique et nucléaire, qui sont à l'origine des évolutions structurales du matériau irradié. Nous présentons ensuite quelques applications des faisceaux d'ions dans la technologie, ainsi que quelques effets des irradiations aux ions lourds sur la matière condensée et enfin quelques définitions utilisées fréquemment dans le domaine des faisceaux d'ions. Une attention particulière est portée aux modèles qui ont été proposés pour expliquer l'origine des changements structuraux et morphologiques induits par irradiation ionique.

Le deuxième chapitre est une revue de littérature concernant les matériaux métalliques à l'échelle nanométrique. Il a pour but de bien expliquer l'origine des propriétés optiques des nanoparticules, pour assurer la bonne compréhension des résultats expérimentaux et leurs interprétations. Les paramètres qui influent sur la fréquence de résonance plasmon de surface telle que la forme et la taille des nanoparticules sont abordés en détail dans ce chapitre.

Au chapitre trois, nous parlons du réacteur employé pour la fabrication des films nanocomposites Au/SiO<sub>2</sub>, puis nous décrivons la méthodologie expérimentale utilisée pour l'obtention des systèmes Au/AIAs. Nous ferons ensuite un bref survol du principe de fonctionnement des deux accélérateurs Tandem et Tandetron, mis en œuvre pour l'irradiation de nos nanocomposites, puis nous aborderons de façon descriptive les méthodes et techniques mises en usage pour caractériser nos échantillons.

Dans les chapitres quatre, cinq et six nous présentons les principaux résultats obtenus sous forme d'articles. Dans le chapitre quatre on trouve l'article publié dans «Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B» [1]. Dans cet article, nous nous sommes intéressé à montrer le lien entre les propriétés optiques, structurales et morphologiques des nanocomposites Au/SiO<sub>2</sub> sous forme de couches simples et multiples, de concentration faible et élevée. Nous avons mis en évidence la possibilité de «manipuler» la fréquence de résonance plasmon de surface (RPS) en changeant la structure des nanocomposites Au/SiO<sub>2</sub>, la distance entre les nanoparticules d'Au ainsi que leur forme.

Dans le deuxième article (chapitre 5), nous avons prouvé par l'analyse de la position spectrale de la RPS que la déformation anisotrope induite par irradiation ionique peut être contrôlée en changeant la fluence, l'énergie et la nature du faisceau d'ions. Nous avons porté une attention particulière au rôle du pouvoir d'arrêt électronique dans la modification de la forme des nanoparticules d'Au et

des propriétés optiques des films nanocomposites. Nous avons estimé la température dans la trace d'ion dans le métal et le matériau diélectrique et nous avons discuté les mécanismes physiques possibles qui sont à l'origine de la déformation des nanoparticules d'or enterrées dans la silice.

Le troisième article (chapitre 6) est consacré à l'étude des nanocomposite Au/AlAs. Nous avons étudié l'effet d'une matrice cristalline sur la déformation des nanoparticules d'Au. La spectroscopie Raman et la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) en mode canalisation montrent que la matrice d'arséniure d'aluminium résiste au dommage. La microscopie électronique en transmission confirme la sphéricité des nanoparticules d'or.

Finalement, nous présentons dans la conclusion générale une synthèse des principaux résultats.



## **Chapitre I :**

### **Concepts physiques reliés à l'interaction des ions avec la matière condensée**

# Chapitre I :

---

## I.1. Introduction

L'interaction rayonnement-matière est un domaine très intéressant de la physique moderne. Il traite des processus élémentaires intervenant lors de la pénétration d'une onde électromagnétique ou d'un projectile dans un solide. Il met en évidence l'ordre de grandeur des quantités physiques caractéristiques des systèmes en question. L'application des résultats obtenus aux détecteurs et aux accélérateurs de particules a eu un effet significatif sur le développement de la technologie et par conséquent sur l'évolution de la science.

Les mécanismes d'interaction rayonnement-matière dépendent de la nature du projectile, de son énergie et de la nature du matériau cible. Les radiations peuvent être divisées en deux grandes catégories [27, 28]:

- Électromagnétiques: tels que les micro-ondes, la lumière visible, les lasers, les rayons X, les rayons gammas et autres.
- Corpusculaires: comme les électrons, les neutrons, les protons, les ions lourds,...etc.

L'interaction rayonnement matière est un thème très vaste vu la diversité de la nature des rayonnements. Dans les paragraphes suivants, nous étudierons en détail le cas des ions lourds énergétiques.

## **I.2. Perte d'énergie**

Les particules accélérées traversant la matière condensée sont freinées en raison des interactions entre leur charge et celle des atomes cibles. Ces interactions sont accompagnées par un transfert d'énergie du projectile aux composantes du matériau irradié. Les processus d'interactions sont coulombiens ou radiatifs [28, 34-36].

### **I.2.1. Interactions coulombiennes :**

L'ion peut perdre graduellement son énergie par [27-28]:

- 1) **collisions élastiques avec les noyaux**: le projectile est dévié de sa trajectoire par les noyaux de la cible qui se trouvent à leurs tours déplacés de leurs positions initiales. Ce processus était décrit par Rutherford. Il est prédominant pour des énergies ioniques de quelques kilos électronvolts (keV) par unité de masse atomique (u.m.a). Il est caractérisé par ce qu'on appelle le pouvoir d'arrêt nucléaire.
- 2) **collisions inélastiques avec les électrons**: le projectile interagit avec les électrons de la cible provoquant ainsi l'ionisation ou l'excitation électronique des

atomes. Ce processus est prépondérant dans les cas où l'énergie du projectile dépasse quelques dizaines de keV/uma. Il est caractérisé par le pouvoir d'arrêt électronique.

D'autres types d'interactions ont été aussi observés tels que :

- collisions inélastiques avec les noyaux: les particules peuvent être ralenties par le champ électrique des noyaux. La perte d'énergie de la particule se manifeste par l'excitation des noyaux ou par l'émission de radiations électromagnétique (rayonnement de freinage). Ces effets ne sont considérés que dans le cas de particules légères tels que les électrons.
- collisions élastiques avec les électrons: la particule est diffusée par les électrons de la cible. Ce type d'interaction est observé dans le cas de très basses énergies (inférieure à un millième de keV).

### **I.2.2. Interaction radioactive (ou rayonnement de freinage de Bremsstrahlung)**

La particule chargée traversant un matériau est ralentie et/ou déviée par les champs électriques des noyaux de la cible. Selon la théorie de Maxwell, toute charge en mouvement rayonne si sa vitesse change en valeur absolue ou en direction. Cette émission de radiation est connue sous le nom de Bremsstrahlung ou rayonnement de freinage [34]. Étant donné que la quantité de photons émis est inversement proportionnelle à la masse de la particule chargée décélérée, cette

quantité est négligeable dans le cas des particules massives. Cependant elle peut être très importante dans le cas des électrons. La perte d'énergie des électrons lors de leur freinage n'est pas quantifiée et par conséquent le flux de photons créé est caractérisé par un spectre continu. On note que la production des rayons X (RX) est basée sur ce processus.

### I.3. Pouvoir d'arrêt

#### I.3.1. Définition

Le pouvoir d'arrêt linéaire est le rapport entre l'énergie transmise aux électrons ou aux noyaux du matériau cible et la distance parcourue par le projectile. Il dépend du type de l'ion incident, de son énergie et des propriétés du matériau traversé. Il s'écrit:

$$S(E) = -\frac{dE}{dx} \quad (\text{I.1})$$

où :  $dE$  est l'élément d'énergie perdue par la particule chargée parcourant un élément de distance  $dx$ . Il est donné en MeV/cm ou eV/Å. Le pouvoir d'arrêt massique peut être aussi utilisé. Son expression tient compte de la densité volumique ( $\rho$ ) du matériau:  $S_m(E) = -\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}$ . Il est exprimé en (MeV.cm<sup>2</sup>/g).

Lorsqu'une comparaison entre plusieurs travaux est requise, il est préférable d'utiliser le pouvoir d'arrêt massique car il ne dépend presque pas de la densité.

L'expression analytique du pouvoir d'arrêt ou de la perte d'énergie tient compte du type de collision entre le projectile et la cible. Les collisions considérées et étudiées habituellement sont des interactions binaires, celles qui impliquent plus que deux particules ne sont pas prises en considération dans le présent manuscrit.

Le pouvoir d'arrêt total est une somme de composantes indépendantes relatives aux différents mécanismes de freinage cités précédemment :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{tot} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nucl} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{elec} \quad (I.2)$$

À des énergies trop élevées, le pouvoir d'arrêt radiatif généré par l'émission du rayonnement continu de freinage  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{radi}$  dû au champ électrique des noyaux cibles, doit être considéré.

La figure I.1 présente les courbes de perte d'énergie des ions de Cu dans la silice en fonction de leur énergie initiale. Les valeurs des pouvoirs d'arrêt sont calculées en utilisant le logiciel SRIM 2006 de Ziegler [37]. En traits discontinus, apparaît le calcul relatif aux collisions nucléaires ou électroniques. La courbe en trait plein correspond à la perte d'énergie totale. Typiquement, le maximum du pouvoir d'arrêt nucléaire se situe au dessous de 0.1 MeV et le maximum du pouvoir d'arrêt électronique autour de 100 MeV. L'énergie des ions utilisés dans ce travail est située dans l'intervalle 2-50 MeV. Les mécanismes d'interaction ion matière mis en jeu sont majoritairement électroniques.

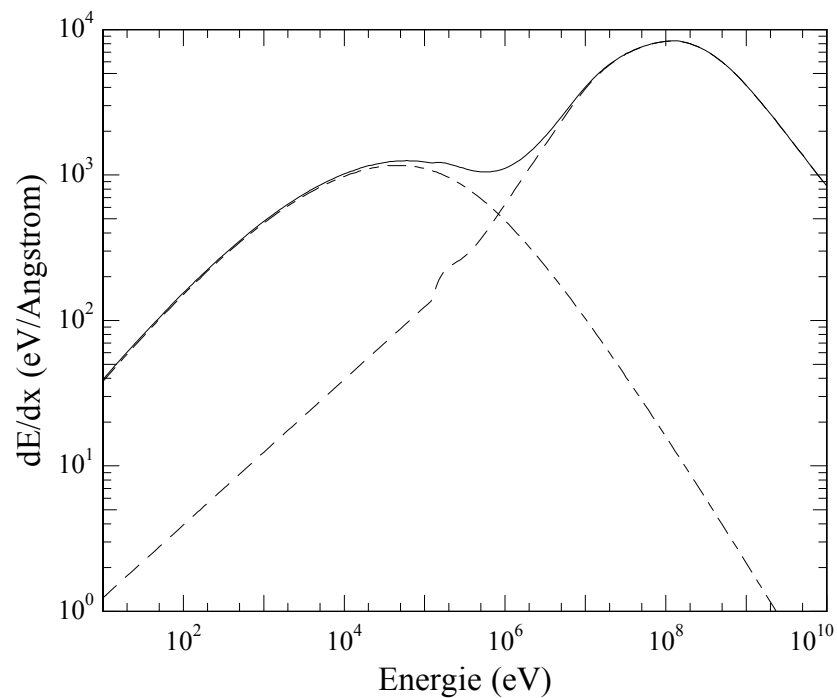


Figure I.1 : Pertes d'énergie par interaction électronique (— — — — —) nucléaire (---) et total (—) en fonction de l'énergie : cas d'un faisceau de Cu dans la silice.

### I.3.2. Collision élastique ou perte d'énergie nucléaire

De point de vue classique, le transfert d'énergie entre une particule en mouvement (ion non relativiste) et une particule stationnaire (atome) dépend des masses et des charges des deux particules, de la direction et de la valeur absolue de la vitesse initiale de l'ion incident. Lorsqu'un ion passe à côté d'un atome, il lui cède une partie de son énergie et de sa quantité de mouvement provoquant ainsi son recul. L'ion continue son mouvement mais selon une trajectoire défléchie. Les

lois de la conservation d'énergie et de quantité de mouvement nous permettent de calculer les vitesses finales et les trajectoires des deux partenaires de la collision. Dans le système du laboratoire (figure I.2) ces lois sont exprimées par les expressions suivantes [28]:

$$\frac{1}{2}M_1V_0^2 = \frac{1}{2}M_1V_1^2 + \frac{1}{2}M_2V_2^2 \quad (\text{I.3})$$

(Conservation de l'énergie)

$$M_1V_0 = M_1V_1 \cos \theta + M_2V_2 \cos \varphi \quad (\text{I.4})$$

(Conservation de quantité de mouvement // à la direction d'incidence).

$$0 = M_1V_1 \sin \theta + M_2V_2 \sin \varphi \quad (\text{I.5})$$

(Conservation de quantité de mouvement  $\perp$  à la direction d'incidence).

où  $V_0$  et  $V_1$  sont respectivement les vitesses initiale et finale de l'ion.  $V_2$  est la vitesse de recul de l'atome.  $M_1$  et  $M_2$  sont, dans cet ordre, les masses de l'ion projectile et l'atome cible.  $P$  est le paramètre d'impact.  $\varphi$  est l'angle de recul de l'atome.  $\theta$  est l'angle de déflexion de l'ion.

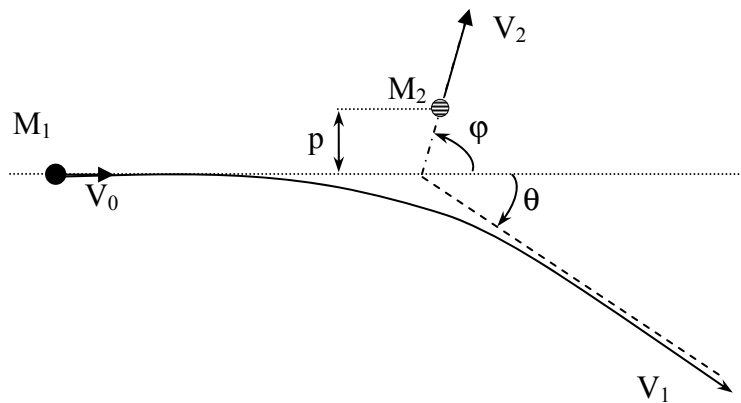


Figure I.2 : Collision de deux particules dans le système du laboratoire.



Habituellement le mouvement des particules est décrit dans le système de centre de masse CM (figure I.3), où on peut : i) éviter la complexité des forces entre les deux particules, en considérant une seule force agissant le long de la ligne qui les relie. ii) remplacer les mouvements des deux partenaires de la collision par un mouvement relatif des deux particules dans un potentiel  $V(r)$  qui ne dépend que de la distance interatomique  $r$ .

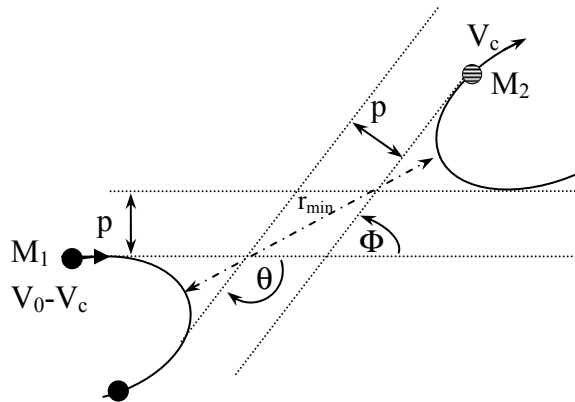


Figure I.3 : Diffusion de deux particules dans le système du centre de masse.

Dans le système du centre de masse CM, la vitesse  $V_c$  est définie pour une quantité de mouvement totale nulle.

$$M_1 V_0 = (M_1 + M_2) V_c \quad (\text{I.6})$$

La masse réduite est définie par l'expression suivante:  $\frac{1}{M_c} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$ .

Les vitesses de l'ion et de l'atome après collision sont données par les expressions suivantes :

$$V_{ion} = V_0 - V_c = V_0 \frac{M_c}{M_1} \quad (\text{I.7})$$

$$V_{\text{atome}} = V_c = V_0 \frac{M_c}{M_2} \quad (\text{I.8})$$

La quantité d'énergie transférée à l'atome par l'ion incident peut être exprimée par la relation suivante:

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (\text{I.9})$$

$\Theta$  est l'angle de déflexion de l'ion projectile dans le système du CM.  $\Theta$  est relié à  $\theta$  l'angle de diffusion dans le système du laboratoire par l'expression suivante:

$$\tan \theta = \frac{M_2 \sin \Theta}{M_1 + M_2 \cos \Theta} \quad (\text{I.10})$$

$$\text{ou } \sin(\Theta - \theta) = \frac{M_1}{M_2} \sin \theta \quad (\text{I.11})$$

L'énergie transférée aux atomes cibles est maximale dans le cas d'un choc frontal.

Elle est égale à:

$$T_{\text{max}} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \quad (\text{I.12})$$

Si l'ion projectile est identique à l'atome cible, il lui cède toute son énergie (c-à-d : si  $M_1 = M_2$ , on a  $T_{\text{max}} = E$ ).

La trajectoire de l'ion peut être déduite à partir de l'équation de conservation

$$\text{d'énergie: } E_c = \frac{1}{2} M_c (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\Theta}^2) + V(r) \quad (\text{I.13})$$

où :  $\dot{r} = dr/dt$  et  $\dot{\theta} = d\theta/dt$ ,  $r$  et  $\theta$  sont les coordonnées polaires de l'ion et  $V(r)$  est le potentiel d'interaction.

Étant donné que l'interaction des deux particules ( $Z_1 e$  et  $Z_2 e$ ) se produit dans un nuage d'électrons,  $V(r)$  est un potentiel coulombien écranté:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (\text{I.14})$$

où :  $\phi\left(\frac{r}{a}\right)$  est la fonction d'écrantage et  $a$  le rayon d'écran. Bohr [38, 39], Firsov [40] et Lindhard [41] ont proposé des expressions semblables du rayon d'écran qui donnent des valeurs comparables. On donne ici celle de Lindhard, qui a été déduite en se basant sur l'atome de Thomas-Fermi:

$$a = \frac{0.8853 a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}, \quad \text{où: } a_0 \text{ est le rayon de Bohr } (a_0 = \hbar^2 / m e^2 = 0.529 \text{ \AA}).$$

Actuellement le rayon d'écran universel  $(a = \frac{0.8854 a_0}{(Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})})$  est aussi fréquemment utilisé.

L'angle de déviation de l'ion dans le système du CM est donné par :

$$\Theta = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{p dr}{r^2 \left[ 1 - \frac{V(r)}{E_c} - \frac{p^2}{r^2} \right]} \quad (\text{I.15})$$

avec :  $r_{\min}$  la distance minimale d'approche.

$p$  le paramètre d'impact.

$E_c$  l'énergie dans le système du CM.

L'expression de la perte d'énergie par unité de distance parcourue ( $dE/dx$ ) est donnée par :

$$S_{nucl}(E) = - \left. \frac{dE}{dx} \right|_{nucl} = N \int_0^{p_{max}} T 2\pi p dp \quad (I.16)$$

avec:  $N$  la densité atomique de la cible.  $T$  l'énergie transférée aux atomes cibles.

Afin de calculer cette intégrale, des variables réduites ( $\epsilon$  et  $b$ ) ont été introduites par Firsov et Lindhard [28, 40-41]. L'expression analytique obtenue est généralement de la forme suivante :

$$S_{nucl}(\epsilon) = \frac{\ln(1+a\epsilon)}{2(\epsilon + b\epsilon^c + d\epsilon^{1/2})} \quad (I.17)$$

$a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont des constantes.

La relation entre le pouvoir d'arrêt réel et le pouvoir d'arrêt réduit est la suivante:

$$S_{nucl}(\epsilon) = \frac{\epsilon}{\pi a^2 \gamma E} S_{nucl}(E) \quad (I.18)$$

$$\text{avec : } \epsilon = \frac{E_c}{\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{a}\right)} \text{ et } \gamma = \frac{4M_1}{(M_1 + M_2)^2}. \quad (I.19)$$

### I.3.3. Collision électronique ou perte d'énergie inélastique

L'ion projectile peut interagir avec les électrons des atomes cibles en leur transmettant une partie de son énergie. La valeur de cette dernière est

généralement très petite par rapport à l'énergie initiale de l'ion incident. Dans le cas des ions lourds énergétiques, la modification de la trajectoire est négligeable et leur parcours est presque rectiligne.

Le dépôt d'énergie par interaction électronique est de nature complexe. Les phénomènes suivants doivent être considérés [28]:

- 1) Transfert direct d'énergie cinétique aux électrons cible dû principalement aux collisions électron-électron.
- 2) Excitation et/ou ionisation des atomes cibles.
- 3) Excitation et/ou ionisation de l'ion projectile.
- 4) Excitation des électrons libres (conduction) ou liés (bandes).
- 5) Capture d'électron par l'ion projectile.

L'expression analytique de la perte d'énergie par collisions électroniques dépend du rapport entre la vitesse de l'ion multichargé  $v_1$  et la vitesse orbitale moyenne de ses électrons  $v_e^i$ . Cette dernière peut être calculée pour n'importe quel ion en utilisant l'expression de Thomas-Fermi comme suit:

$$v_e^i = Z_1^{2/3} v_0 \quad (I.20)$$

où:  $Z_1$  est le numéro atomique de l'ion et  $v_0$  est la vitesse de l'électron 1s de l'atome d'hydrogène connu aussi sous le nom « vitesse de Bohr » :

$$v_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{\hbar} \approx \frac{c}{137} \approx 2.2 \times 10^8 \text{ cm/s} \quad (I.21)$$

Selon la valeur du rapport  $\frac{v_1}{v_e^i}$ , on distingue trois domaines de vitesses : hautes,

intermédiaires et basses.

### a. Domaine des hautes vitesses

La vitesse de l'ion est supérieure à celle de ses électrons orbitaux  $v_1 \gg v_e^i$ . Bohr a suggéré que l'ion peut être épluché de tous ses électrons qui ont une vitesse inférieure à sa vitesse de déplacement [38, 39]. Le potentiel d'interaction entre l'ion et les électrons de la cible est purement coulombien et la perte d'énergie par interaction électronique peut être calculée par l'expression de Bethe et Bloch, [42-44]:

$$-\left[\frac{dE}{dx}\right]_{elec} = \frac{2\pi N Z_2 Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \ln\left(\frac{2m_e v_1^2}{I}\right) \quad (I.22)$$

où :  $m_e$  est la masse de l'électron au repos et  $N$  est la densité atomique de la cible.  $I$  correspond au potentiel moyen d'ionisation, il dépend des propriétés de la cible et prend en considération les excitations des atomes cibles par interactions électroniques. Il a une valeur importante aux faibles densités électroniques où l'ion se déplace plus rapidement avec une vitesse supérieure à la vitesse moyenne des électrons. La valeur de  $I$  décroît rapidement lorsque la vitesse de l'ion s'approche de la valeur de la vitesse de Fermi  $v_F$ . Cette dernière est définie pour un gaz d'électrons libres par l'expression :

$$v_F = \left(\frac{\hbar}{m_e}\right)(3\pi\rho)^{1/3} \quad (I.23)$$

Où :  $\rho$  est la densité électronique. Pour une densité électronique de  $10^{24}/\text{cm}^3$  la vitesse de Fermi est égale à  $3.5 \times 10^8$  cm/s.

En résumé, à haute vitesse, la perte d'énergie est inversement proportionnelle à l'énergie de l'ion incident (c.à.d. à  $1/v_1^2$ ) et proportionnelle au numéro atomique de la cible  $Z_2$ .

### b. Domaine des basses vitesses

Lorsque la vitesse de l'ion est faible ( $v_1 \ll v_e^i$ ), la probabilité pour qu'il se transforme en atome neutre est importante. Son interaction avec les électrons cibles est quasi élastique. Les deux partenaires de la collision peuvent s'unir pendant une très courte durée et forment une quasi-molécule compliquée. Pour simplifier le problème, Lindhard, Scharff et Schiott [45] ont utilisé un potentiel écranté (voir équation I.14) pour développer une expression analytique du pouvoir d'arrêt électronique:

$$-\left[\frac{dE}{dx}\right]_{\text{elec}} = 8\pi N e^2 a_0 \frac{Z_2 Z_1^{7/6}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \frac{v_1}{v_0} \quad (\text{I.24})$$

Firsov a proposé aussi une expression semblable :

$$-\left[\frac{dE}{dx}\right]_{\text{elec}} = 5,15 \cdot 10^{-15} N Z_2 Z_1 \frac{v_1}{v_0} \quad (\text{eV} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad (\text{I.25})$$

Dans les deux formules le pouvoir d'arrêt électronique est proportionnel à la vitesse de l'ion (c.-à-d. au racine carré de l'énergie  $\sqrt{E}$ ).

### c. Domaine des vitesses intermédiaires

Il s'agit du domaine où la vitesse de l'ion est de l'ordre de  $v_e^i$ . L'ion de charge positive se neutralise en capturant des électrons. Les expressions analytiques de perte d'énergie correspondantes à ces conditions sont habituellement très compliquées.  $\frac{dE}{dx}$  passe par un maximum tout en s'écartant de la loi de dépendance en  $1/E$ , mais elle décroît en  $\sqrt{E}$  lorsque la vitesse de l'ion diminue.

Pour de plus amples détails, sur les interactions nucléaires et électroniques, le lecteur intéressé peut consulter les références 27 et 28.

## I.4. La charge effective

Généralement l'état de charge d'un ion lourd traversant un matériau varie durant son ralentissement. Lorsque sa vitesse diminue et s'approche de celle des électrons de la cible, l'ion se neutralise en capturant des électrons. Aussi, il perd ses électrons qui ont des vitesses inférieures à sa vitesse cinétique [28, 38, 46-47]. Expérimentalement, l'introduction du concept de «charge effective» est nécessaire pour passer du cas des protons au cas des ions lourds lors des mesures des pouvoirs d'arrêts. Northcliffe est parmi les physiciens qui ont essayé de représenter  $\gamma$ , où  $Z_1^{eff} = \gamma \cdot Z_1$ , par une fonction universelle dépendante seulement



de  $v_1$  et de  $Z_2$ . Il a clarifié la notion de la charge effective et a démontré que sa formule analytique peut prendre la forme suivante [28, 46, 47]:

$$Z_1^{eff} = Z_1 \left[ 1 - a \exp\left(\frac{b}{Z^{2/3}} \cdot \frac{v_1}{v_0}\right) \right] \quad (I.26)$$

où :  $a$  et  $b$  sont des constantes,  $v_1$  est la vitesse de l'ion incident et  $v_0$  est la vitesse de Bohr de l'électron de la première orbite de l'atome d'hydrogène.

D'autres approches ont permis de proposer des expressions simples de la charge effective, dépendantes de la vitesse relative de l'ion  $v_r$  :

Pour  $0.1 < v_r < 0.3$  [48]:

$$Z_1^{eff} = Z_1 \left[ 1 - 1.034 \exp\left(-\frac{v_1}{v_0} \cdot Z^{-0.688}\right) \right] \quad (I.27)$$

Et pour  $v_r > 0.5$  [49]:

$$Z_1^{eff} = Z_1 [1 - \exp(-0.95 \cdot v_r)] \quad (I.28)$$

$v_r$  est donnée par l'expression [50]:

$$v_r = v_1 / v_0 \cdot Z_1^{2/3} \quad (I.29)$$

Les expressions (27) et (28) conduisent à des valeurs de charges effectives assez proches des résultats expérimentaux pour les domaines de vitesse appropriés.

Pour plus de détails le lecteur intéressé peut consulter les références citées dans ce paragraphe.

### I.5. Structures spatiale et temporelle du dépôt d'énergie.

Lors des irradiations aux ions lourds rapides, l'énergie cinétique est transférée graduellement aux électrons de la cible. Le dépôt d'énergie est extrêmement intense le long du parcours de l'ion si le pouvoir d'arrêt électronique est très élevé. Les électrons excités diffusent dans le matériau et perdent de l'énergie sous forme de chaleur au cours des interactions électron-phonon. La distribution spatiale de l'énergie déposée est hétérogène. Près de la trajectoire de l'ion, la quantité d'énergie déposée est très élevée, puis elle diminue lorsqu'on s'éloigne.

Dans ce qui suit, on donne quelques ordres de grandeurs pour les durées et les dimensions caractéristiques des collisions électroniques [14, 30, 35 et 51]:

- $< 10^{-16}$  s : excitations électroniques et ionisation des atomes cibles le long de la trace du projectile.
- $\sim 10^{-14}$  s : thermalisation<sup>1</sup> complète du sous-système électronique ou durée de vie des cascades électroniques.
- $\sim 10^{-13}$  -  $10^{-12}$  s : transfert thermique entre le sous-système électronique et le sous système atomique. La durée de ce transfert dépend du couplage entre les deux sous systèmes.

---

<sup>1</sup> La thermalisation est le retour à l'état d'équilibre thermodynamique.

- $\sim 1 - 10$  nm : Rayon de la zone où l'énergie a été déposée.

## I.6. Augmentation de la température dans la trace ionique

Les collisions électroniques engendrent des excitations et des ionisations des atomes du matériau irradié. L'énergie déposée au cours de ces interactions est responsable de l'augmentation de la température autour de la trajectoire de l'ion. Nous avons estimé la distribution spatiale de température à l'intérieur d'une trace ionique et nous avons évalué le diamètre de cette dernière. Dans cette section nous présenterons le calcul effectué.

Nous avons considéré que l'énergie de l'ion incident est perdue progressivement, près de sa trajectoire, par des collisions électroniques. L'énergie est transmise initialement aux électrons excitables. La valeur de l'énergie transférée à un électron dans une interaction coulombienne entre l'ion et un électron est calculée à partir de la formule suivante [52]:

$$E = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{2Z_1^{eff^2} e^4}{b^2 m v^2} \quad (I.30)$$

où:  $Z_1^{eff}$  est la charge effective de l'ion,  $e$  est la charge de l'électron et  $m$  est sa masse,  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide.  $b$  est le paramètre d'impact, il varie entre  $b_{min}$  et  $b_{max}$  correspondant aux expressions d'énergie dans les deux cas suivants [52-53] :

1) collision frontale

$$b_{\min} = \frac{Z_1 e^2}{(4\pi\epsilon_0)mv^2} \quad (\text{I.31})$$

2) ionisation (excitation) atomique

$$b_{\max} = \frac{Z_1 e^2}{4\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{2}{mv^2 I}} \quad (\text{I.32})$$

$I$  est l'énergie d'ionisation la plus élevée des électrons excitables.  $Z_1^{eff}$  peut être calculé à partir de l'équation (I. 26) où les constantes  $a$  et  $b$  sont égales à 1 et 0.92 respectivement.

Nous supposons que les électrons excités sont attirés vers l'ion et que leurs trajectoires sont perpendiculaires à celle de l'ion (voir le schéma de la figure I.4). Les électrons transmettent leur énergie au sous-système atomique par des interactions électron-phonon dans la région entourant la trajectoire d'ion. Nous employons habituellement l'expression « *trace ionique* » pour indiquer le petit volume dans lequel l'énergie déposée est thermalisée. Ce volume est délimité par le parcours moyen des électrons ( $R$ ), qui peut être calculé en utilisant l'expression :

$$R = (0.064 / \rho) E_e^{1.68}, \quad (\text{I.33})$$

où  $\rho$  est la densité du matériau cible en  $\text{g/cm}^3$  et  $E_e$  est l'énergie des électrons en keV.  $R$  est exprimé en microns.

L'énergie dissipée augmente la température du système. Pour estimer cette dernière, nous avons supposé que la densité d'énergie déposée (énergie par atome) est égale à l'énergie thermique d'un atome du réseau (dans le sous-système

atomique)  $\frac{3}{2}k_B T$ . Afin de pouvoir tracer le profil de température dans la trace ionique, une macro basée sur les équations I.30-I.33 a été écrite et exécutée dans le programme Genplot.

Dans la figure I.5, nous présentons la densité d'énergie ainsi que la température en fonction de la distance à partir du centre de la trace ionique ( $r$ ), dans le cas de l'or pur. La température diminue en s'éloignant du centre de la trace. Elle est plus élevée que les températures de fusion et d'évaporation de l'or massif égales respectivement à 1337 K et 3129 K (voir annexe 1). Ceci reste vrai également pour des nanoparticules d'Or, puisque ces valeurs sont encore plus basses [54, 55].

Nous pouvons également voir que le rayon d'une trace d'ion de Cu de 30 MeV est environ 3 nm.

Si nous comparons l'évolution de la température dans l'or pur à celle dans la silice, nous pouvons voir que la température dans les nanoparticules métalliques est plus élevée que celle dans le matériau isolant (voir chapitre 5). Mais la taille de la trace de l'ion de Cu dans l'Or est plus petite que celle dans la silice. Le lecteur intéressé peut trouver plus de détails sur la méthode de calcul, utilisée ici, dans l'article de Chicoine et al. [52].

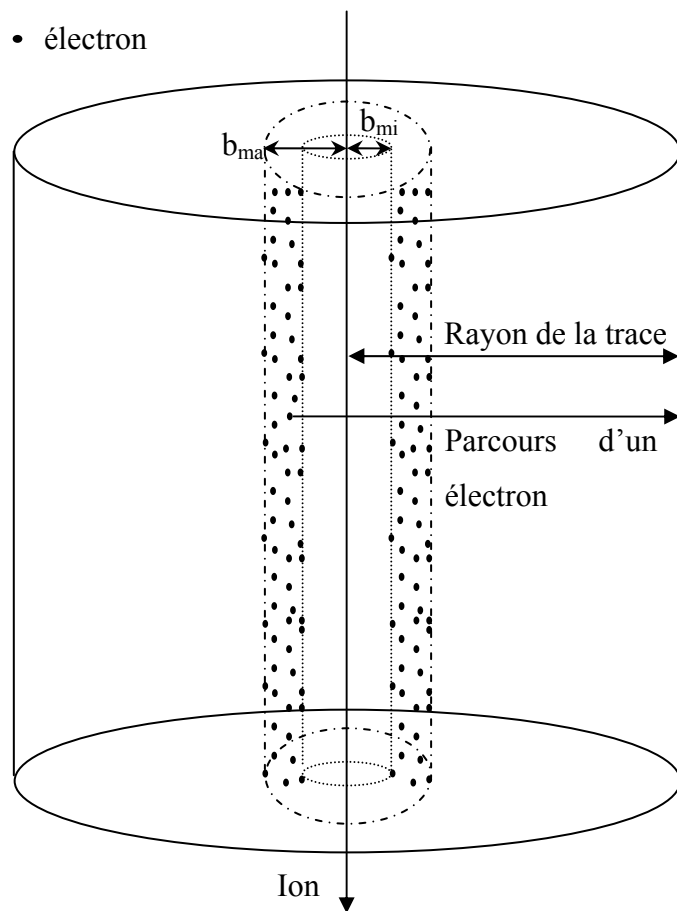


Figure I.4: Schéma des collisions électroniques dans une trace ionique.

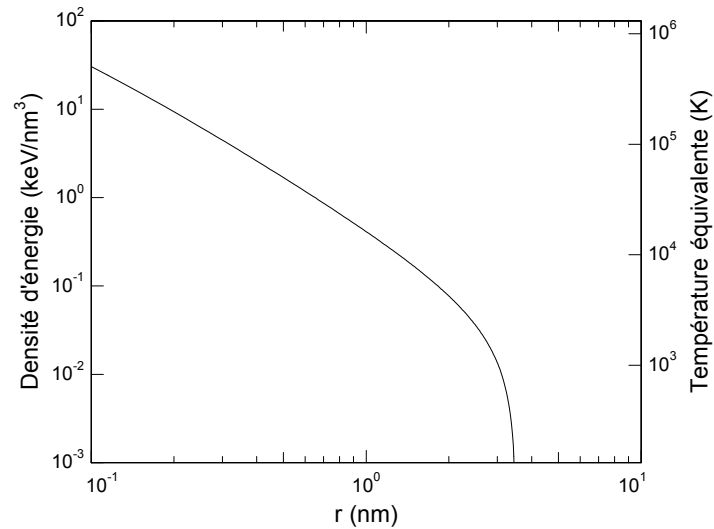


Figure I.5: Variation de la température (axe droit) et de la densité d'énergie déposée (axe gauche) en fonction de la distance à partir du centre de la trace ionique. Les calculs correspondent au cas des ions de Cu d'énergie 30 MeV pour une cible d' Au pur.

## I.7. Quelques applications des faisceaux d'ions

Les applications des faisceaux d'ions pour la fabrication, la modification et la caractérisation des matériaux sont très nombreuses. Nous allons parler de quelques unes, dans ce qui suit.

### I.7.1. Implantation ionique

L'implantation ionique consiste à introduire des atomes chargés accélérés dans un matériau cible dont la température peut être contrôlée. Dépendamment de

la densité du matériau cible et de l'énergie des ions incidents qui peut varier de quelques kiloélectronvolts jusqu'à quelques mégaélectronvolts, les ions implantés sont arrêtés à une profondeur comprise entre quelques dizaines d'angström et quelques microns [36, 56]. Cette technique est utilisée essentiellement pour la synthèse et la modification des matériaux. Elle est fréquemment employée pour le dopage des semi-conducteurs. Elle était une technique de choix durant plusieurs années, puisqu'elle permet le contrôle précis de la quantité totale des atomes implantés leurs profondeurs et leurs profils de concentration. Elle est employée pour la fabrication des dispositifs électroniques (comme les transistors MOS, bipolaire, et autres).

### **I.7.2. Techniques de caractérisation basées sur les interactions qui se produisent à la surface d'un solide.**

L'irradiation d'un matériau par des ions peut provoquer l'émission de rayonnements et de différents types de particules tels que : les électrons, les ions, les atomes neutres, etc. [27-28].

Les particules émises (voir figure I. 6) apportent des informations sur le mécanisme de dépôt d'énergie, de transport de celle-ci après le passage de l'ion et de mise en mouvement des atomes de la cible (création de défauts). En plus, la canalisation d'ions le long d'un axe d'un cristal mince permet d'estimer le paramètre d'impact à l'entrée du cristal pour chaque ion incident et de caractériser la structure rencontrée.



Les particules émises contiennent des informations sur le matériau. Elles sont utilisées en [27-28]:

- Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)
- Ionoluminescence
- Détection de recul élastique (ERD : Elastic Recoil Detection)
- Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS : Rutherford backscattering Spectrometry)
- Émission de Rayon X induite par particules (PIXE Particle Induced X-ray Emission)
- Émission de Rayon  $\gamma$  induite par particules (PIGE Particle Induced  $\gamma$ -ray Emission).
- Analyse de réactions nucléaires (NRA Nuclear Reaction Analysis).

La figure I.6 présente l'ensemble des phénomènes qui se produisent en surface lors de l'irradiation d'un matériau par un faisceau ionique.

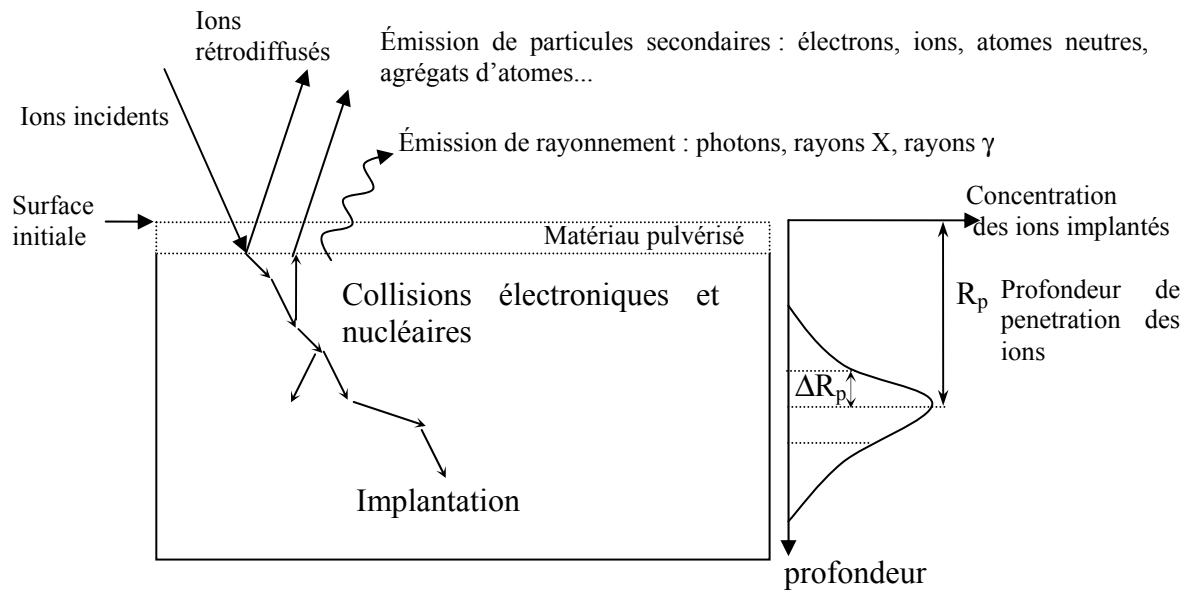


Figure I.6: phénomènes d'interaction d'ions lourds à la surface d'un matériau solide (figure reproduite à partir des références 27 et 28).

## I.8. Effets des irradiations aux ions lourds

### I.8.1. Pulvérisation de la surface

La pulvérisation d'un solide par bombardement ionique a été découverte en 1853 par Grove [57], mais les physiciens ne se sont intéressés à la compréhension du phénomène qu'après plus d'un siècle [58]. Lorsqu'on irradie un matériau solide par un faisceau d'ions de faible énergie, des collisions nucléaires peuvent avoir lieu avec des atomes cibles proches de la surface. L'énergie transmise aux atomes peut être suffisante pour que ces derniers quittent leurs sites et provoquent le

déplacement des atomes voisins. Certains atomes s'échappent de la surface du matériau si leur énergie est supérieure à une certaine valeur seuil  $E_s$  appelée énergie de sublimation. Les particules éjectées peuvent être des atomes (neutres, excités ou ionisés) ou des agrégats de plusieurs atomes [59]. On note ici, qu'il a été observé que la majorité des particules éjectées sont des atomes neutres [60].

Le rendement de la pulvérisation est défini par le ratio entre le nombre d'atomes éjectés et celui des ions incidents. Les expérimentateurs prennent en considération sa valeur lors de dépôt de couches minces par le procédé de pulvérisation ou lorsque le dommage de la surface du matériau irradié influe considérablement sur sa qualité.

## **1.8.2. Défauts induits par irradiation aux ions lourds**

### **1.8.2.1. Défauts créés par interaction nucléaires**

Lorsque les collisions nucléaires entre l'ion incident et les atomes de la cible se produisent à l'intérieur du matériau loin de la surface on assiste à la création de défauts ponctuels. Si la perte d'énergie est suffisante pour rompre les liaisons atomiques et franchir la barrière de potentiel entre le site initial et la position finale, l'atome qui a subi le choc se trouve déplacé et un défaut ponctuel est ainsi créé. Une cascade de déplacement (displacement collision en anglais) se développe si l'énergie transférée est assez élevée. La structure du matériau dans le

volume entourant la trajectoire du projectile est désordonnée et la concentration de défauts dépend fortement de l'énergie déposée. Ce processus est utilisé par exemple pour l'amorphisation des matériaux cristallins [26]. Il est aussi employé pour conférer aux matériaux certaines propriétés, telles que: une assez bonne conductivité électrique (notamment dans les semi-conducteurs) ou une couleur spécifique (centres colorés).

#### **I.8.2.2. Défauts créés par interactions électroniques ou formation de trace**

Les traces ioniques (ion track en anglais) formées par interactions inélastiques ont été observées expérimentalement par microscopie électronique en transmission [24, 61-62]. La figure I.7 montre la morphologie des traces formées par un faisceau d' $\text{Au}^{30+}$  d'énergie 137 MeV, dans une couche de silice.

Théoriquement, deux modèles principaux sont proposés pour expliquer l'origine des mouvements atomiques lors du passage d'ions accélérés dans la matière condensée. Ils traitent les mécanismes qui peuvent expliquer le transfert d'énergie déposée par interaction électronique en mouvement atomique. Nous les décrivons de façon sommaire dans le deux paragraphes suivants :

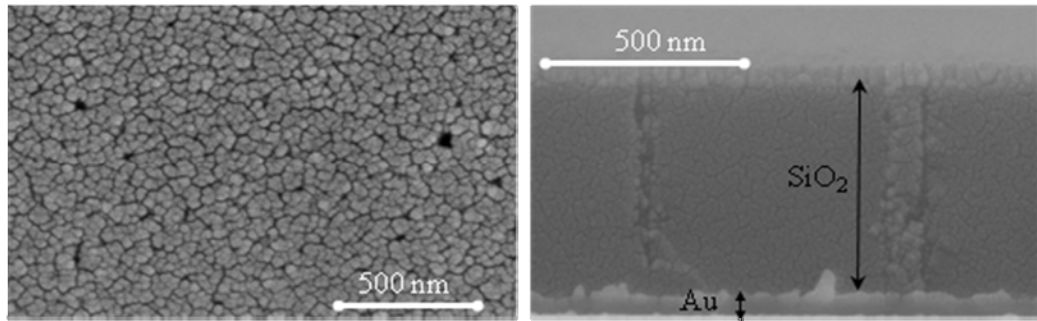


Figure I.7: Images MET d'un échantillon multicouche  $\text{SiO}_2\text{-Au}$  irradié perpendiculairement à sa surface par des ions d' $\text{Au}^{30+}$ , d'énergie 137 MeV, à une fluence de  $5 \times 10^8$  ions/ $\text{cm}^2$  et gravé à la vapeur d'HF (acide hydrofluorique). À gauche : vue de plan et à droite : une coupe transversal [62].

**a. Modèle de la pointe thermique (*thermal spike* en anglais)**

Ce modèle a été proposé par Desauer en 1923 pour expliquer la formation des traces suite au passage des ions accélérés dans les solides [63]. Après plus de trente ans, Seitz et Koehler l'ont appliqué aux métaux [64]. Dans ce modèle, il est suggéré que l'énergie initiale des ions est transférée principalement aux électrons de la cible en  $10^{-15}$ - $10^{-14}$  s, puis au réseau atomique par interactions électron-phonon ou électron-électron durant une période de  $10^{-13}$  -  $10^{-12}$  s. On n'assiste à aucun déplacement atomique direct comme dans le cas des collisions nucléaires. L'énergie déposée mène à l'augmentation de la température locale qui peut atteindre la température de fusion ou même d'évaporation.

La diffusion de l'énergie thermique dans les deux sous systèmes : électrons et réseau atomique, est décrite par les deux équations différentielles suivantes (cas de la symétrie cylindrique) [65-67]:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(K_e \cdot \nabla T_e) - g(T_e - T_a) + A(r, t) \quad (\text{I.34})$$

$$C_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial t} = \nabla(K_a \cdot \nabla T_a) + g(T_e - T_a) \quad (\text{I.35})$$

où: T, C et K sont respectivement la température, la chaleur spécifique et la conductivité thermique de l'un des deux sous-systèmes : électrons (indice e) ou réseau atomique (indice a). t et r sont des variables de temps et d'espace (dans la symétrie cylindrique).  $A(r, t)$  est l'énergie transférée aux électrons par collisions balistiques. Elle est exprimée en fonction de la distribution spatiale de l'énergie initiale  $D(r)$  comme suit :

$$A(r, t) = \frac{b}{\tau} D(r) e^{t/\tau} \quad (\text{I.36})$$

$D(r)$  a été déterminée par Waligorski [68] et dépend de l'énergie du faisceau.  $\tau$  est le temps nécessaire pour le dépôt d'énergie. Il est supposé égal à  $10^{-15}$  s [69-71]. L'intégration de  $A(r, t)$  donne le pouvoir d'arrêt électronique total [67]:

$$\int_{t=0}^{\infty} \int_{r=0}^{r=r_m} A(r, t) 2\pi r dr dt = \left. \frac{dE}{dx} \right|_{elec} \quad (\text{I.37})$$

$r_m$  est la valeur maximale du parcours projeté des électrons (voir paragraphe I.10) [68]. La constante b dans l'équation (36) est déduite habituellement à partir de l'équation (37).

$g$  est la constante de couplage électron-phonon. Elle est liée au temps d'interaction électron-réseau  $\tau_a$  par la relation :  $\tau_a = \frac{C_e}{g}$ , et au libre parcours moyen des

électrons  $\lambda$  par la relation :  $\lambda^2 = D_e \tau_a = \frac{D_e C_e}{g} = \frac{K_e}{g}$  [68, 69, 72].

Les paramètres thermodynamiques pour les isolants et les métaux sont décrits dans les références 68 et 69 respectivement. La différence principale entre les deux types de matériaux est l'échange d'énergie entre les deux sous-systèmes électronique et atomique gouverné par  $g(T_e - T_a)$ . Dans les métaux en particulier, l'énergie peut être transférée des atomes aux électrons si  $T_a > T_e$ , tandis que cela est inhibé dans les isolants. Dans les calculs utilisant les deux équations I.36 et I.37,  $g$  est remplacée par zéro lorsque la température des électrons devient plus faible que celle du réseau atomique.

Contrairement au cas des métaux, les paramètres thermiques  $C_e$  et  $K_e$ , pour les isolants, sont habituellement peu connus. Pour cette raison, il est difficile de déterminer les paramètres décrivant le transfert d'énergie aux sous-systèmes électronique et (réseau) atomique dans les isolants sans proposer des hypothèses pour simplifier le problème.

Actuellement, l'hypothèse la plus utilisée est celle de Baranov [73]. Elle consiste à considérer que les électrons chauds dans la bande de conduction d'un isolant se comportent comme les électrons chauds dans un métal si la température électronique est supérieure ou égale à la température de Fermi. En conséquence la

chaleur spécifique [74] et la diffusivité d'électrons chauds [75] peuvent être considérées comme constantes.

Pour déduire, donc, la valeur de la chaleur spécifique on peut appliquer le modèle du gaz d'électrons libres suivant:

$$C_e = \frac{3}{2} N_e k_B \quad (\text{I.38})$$

où  $N_e$  est le nombre d'électrons qui participent à la diffusion d'énergie.  $k_B$  est la constante de Boltzmann.  $C_e$  peut prendre la valeur  $1 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$  si on suppose que la densité d'électrons est égale à  $5 \times 10^{22}$  électrons/cm<sup>3</sup>.

La conductivité thermique  $K_e$  est liée à la chaleur spécifique par la relation :

$$K_e = D_e C_e \quad (\text{I.39})$$

où :  $D_e$  est la diffusivité thermique. Dans le modèle du gaz d'électrons libres, la diffusivité thermique est définie par la relation:

$$D_e = \frac{1}{3} \ell v_f \quad (\text{I.40})$$

où :  $\ell$  est le libre parcours moyen dans le sous-système électronique (électron-électron) et  $v_f$  la vitesse de Fermi (sa valeur est autour de  $10^8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Cette relation peut décrire relativement bien la diffusion d'énergie à la température ambiante dans le sous-système électronique des métaux nobles. Dans le cas de l'or [76, 77] la valeur de  $\ell$  est 40 nanomètres. Lorsque les températures du système électronique sont élevées  $\ell$  diminue et prend des valeurs proches aux distances interatomiques. Dans ce cas,  $D_e$  est de l'ordre de  $2 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Alors, connaissant



$C_e$  et  $D_e$ , on peut calculer la conductivité thermique  $K_e$  qui est de l'ordre de  $2 J cm^{-1} s^{-1} K^{-1}$ .

Les solutions numériques des deux équations I.34 et I.35 donnent les distributions spatiale et temporelle de l'énergie déposée dans le sous-système électronique et l'état thermodynamique du sous-système atomique (changement de phases : solide-liquide et liquide-vapeur).

### **b. Modèle de l'explosion coulombienne**

Ce modèle a été proposé par Fleischer en 1963; pour expliquer la formation des traces suite au passage d'ions accélérés dans les matériaux non conducteurs. Dans ce modèle, on suggère que les ions lourds énergétiques incidents perdent graduellement leurs énergie en interagissant avec les électrons du matériau cible. Ces derniers peuvent quitter leurs sites atomiques créant ainsi des ions positifs. Ces ions positifs se repoussent fortement et se trouvent éjectés dans de nouvelles positions proches de la trajectoire de l'ion lourd accéléré [78]. La figure I.8 schématise cette rapide explosion coulombienne.

La création de trace ionique par le mécanisme de l'explosion ionique nécessite la considération des conditions suivantes :

1. Les forces coulombiennes répulsives ( $F_e$ ) dans le cylindre étroit qui est excessivement rempli d'ions positifs doivent être supérieures aux forces de

liaisons atomiques ( $F_1$ ). Cette condition peut être aussi exprimée en terme de contrainte électrostatique locale  $\sigma_e$  et force mécanique  $\sigma_1$  comme suit :

La force de répulsion entre deux ions est donnée par l'expression :

$$n^2 e^2 / \epsilon a_0^2 \quad (\text{I.41})$$

où :  $n$  est l'état de charge des ions,  $e$  est la charge d'électron,  $\epsilon$  est la fonction diélectrique et  $a_0$  est la distance interatomique.

La force locale par unité de surface ou la contrainte électrostatique est

$$\text{donnée par: } \sigma_2 = n^2 e^2 / \epsilon a_0^4 \quad (\text{I.42})$$

La force mécanique de tension (ou force de liaison) est équivalente théoriquement à un dixième du module de Young ( $\frac{1}{10} E$ ).

La contrainte électrostatique est supérieure à la force mécanique (force de liaison des atomes) si :

$$n^2 > R \quad \text{ou} \quad R = \frac{E \epsilon a_0^4}{10 e^2} \quad (\text{I.43})$$

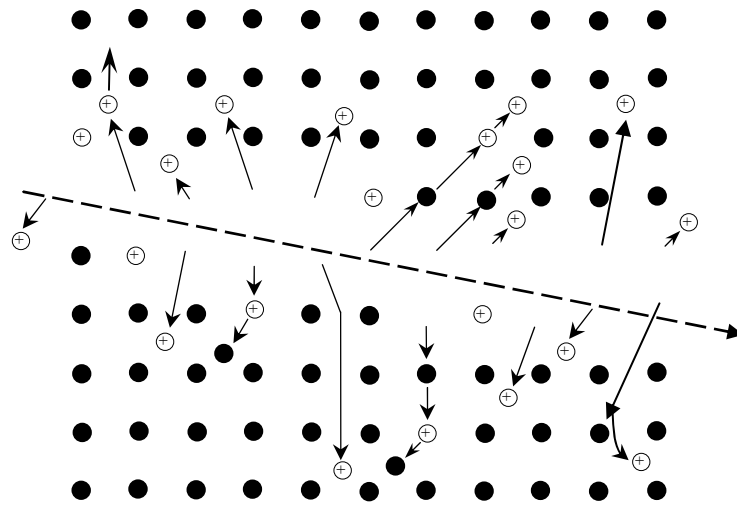


Figure I.8: Schéma des déplacements des ions induits par les fortes excitations électroniques générées par le passage d'une particule massive chargée dans un solide [78].

2. Dans certains matériaux les traces doivent être continues à l'échelle atomique, ce qui nécessite au moins une ionisation par plan atomique traversé par l'ion accéléré. Cela veut dire que  $n$  doit être supérieur à 1 dans certains matériaux ( $n > 1$ ).
3. Le troisième critère de la formation de trace est relié à l'approvisionnement en électrons dans la zone proche de la trace. Si d'autres électrons remplacent ceux éjectés par la particule chargée avant que les atomes ionisés se trouvent forcés à quitter leurs positions vers les sites voisins, aucune trace ne sera formée. Il est nécessaire d'évacuer les électrons de la région cylindrique autour de la trace ionisée dans un laps de temps inférieur à  $10^{-13}$  s, le temps nécessaire aux atomes pour quitter leurs sites.

Si la densité des électrons libres est  $n_n$  et l'état de charge par plan atomique est  $n_a$ , le rayon de la région évacuée ou vidée d'électrons est donnée par l'expression  $\pi r^2 a_0 n_n = n_a$ . Le temps nécessaire pour parcourir une distance  $r$  par un électron est  $r^2/D$ , ou  $D$  est le coefficient de diffusion. L'expression d'Einstein de la constante de diffusion peut être utilisée  $D = \mu_n kT/e$ ; où:  $k$  est la constante de Boltzmann et  $\mu_n$  est la mobilité des électrons. Et ainsi, les traces ioniques ne se forment que si la condition suivante est satisfaite :

$$n_n < \frac{e n_a}{\pi a_0 \mu_n kT t} \quad (\text{I.44})$$

Pour un temps de diffusion  $t$  de  $10^{-13}$ s (temps de vibration du réseau), on trouve que (dans des conditions typiques) cette relation est satisfaite par les isolants et les semi-conducteurs. Elle implique aussi que les traces ne se forment pas dans les métaux à moins que la densité des électrons de conduction soit inférieure à  $10^{20}/\text{cm}^3$ ).

4. Le quatrième critère concerne la mobilité des trous. Puisque leur concentration dans la trace est très élevée, les trous peuvent se déplacer loin de la région ionisée empêchant ainsi la formation de trace permanente.

### c. **Autres Modèles**

Le débat entre les deux modèles précédents existe depuis leurs parutions et jusqu'à nos jours. Récemment, un travail réalisé à l'Université de Montréal, par Baril, Lewis et Roorda, était aussi consacré à l'étude des mouvements atomiques produits suite au passage d'ions rapides [79]. Afin de pouvoir décrire la séquence des événements impliqués dans la perte d'énergie, les trois physiciens ont proposé une méthode de calcul numérique classique pour représenter les électrons et les noyaux des atomes d'un matériau générique (imaginaire). Leur approche est basée sur des simulations classiques de la dynamique moléculaire, où les électrons sont incorporés dans le calcul de façon quasi-empirique. L'excitation électronique générée par l'ion est modélisée similairement au travail effectué par Grande et Schiwietz [80]. La densité électronique était représentée par des pseudo-électrons (4 par électron) et les trajectoires des particules en mouvement (noyaux et électrons de la cible) sont suivies en utilisant les lois de la dynamique moléculaire. En analysant l'évolution temporelle de l'énergie cinétique atomique, on constate que le transfert d'énergie entre les électrons et les noyaux peut être divisé en deux parties : chauffage coulombien et chauffage thermique.

Durant les deux premières femtosecondes, les électrons concentrés initialement au centre de la trace diffusent loin de la trajectoire de l'ion. Ils peuvent se déplacer plusieurs nanomètres avant de commencer à perdre leur énergie cinétique. Pendant ce temps, les ions de la cible (les atomes qui ont perdu

quelques électrons) se repoussent sous l'effet des forces coulombiennes et gagnent ainsi de l'énergie cinétique. Les vitesses des électrons et des ions cibles sont radiales, et cette phase est appelée le chauffage coulombien. Ce processus diffère de l'explosion coulombienne proposée par Fleischer, parce que les atomes ne sont pas déplacés au-delà des distances interatomiques. Après cette phase les directions des vitesses deviennent aléatoires. Quand les électrons chauds commencent à céder leur énergie aux ions, on assiste à une nouvelle étape. Le transfert d'énergie entre les deux sous système électronique et atomique est purement thermique, et caractérisé par une période de 17 fs. Il ressemble à l'échange d'énergie thermique décrit dans la théorie du transport linéaire.

Ce modèle, qui en est encore au stade primaire, donne une description qualitative du transfert d'énergie d'ions rapides au matériau cible et confirme la théorie de la pointe thermique.

### **I.8.3. Déformation plastique des matériaux**

Après avoir étudié le passage des ions dans les matériaux massifs amorphes et cristallins durant de longues années, les physiciens ont utilisé les faisceaux d'ions de haute énergie de l'ordre du MeV pour irradier les matériaux de dimensions réduites. Les figures I.9 et I.10 illustrent l'effet de l'irradiation ionique sur des colloïdes et des films minces de verre [15, 81, 82]. Les matériaux irradiés

se contractent dans la direction du faisceau d'ions et s'aplatissent dans la direction perpendiculaire.

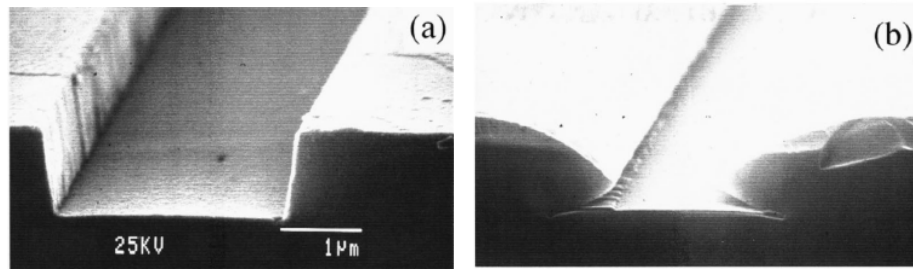


Figure I.9: images MEB de lame de verre avant (a) et après (b) irradiation par 4 MeV Xe à une fluence de  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  à la température ambiante [15].

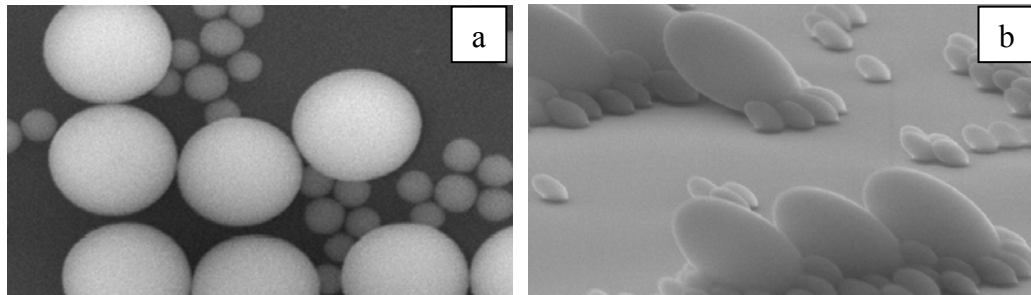


Figure I.10 : images MEB de colloïdes de silice avant (a) et après (b) irradiation, à 85 K, par 4 MeV Xe à une fluence de  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , à  $45^\circ$  par rapport à la normale à la surface [81-82].

Dans ce qui suit nous parlerons sommairement des deux formalismes qui ont traité la déformation plastique des matériaux de composition simple (non composites) par bombardement ionique en se basant sur la viscoélasticité. Ensuite, nous parlerons brièvement du modèle de D'Orléans proposé pour l'explication de

l'élongation des nanoparticules magnétiques de Cobalt enfouies dans la silice irradié par faisceau d'ions.

### **1.8.3.1. Le modèle viscoélastique**

#### **a. Formalisme de Trinkaus**

Le modèle viscoélastique a connu du succès depuis son apparition. Il a été proposé par Barbu en 1989, pour expliquer la variation de la viscosité du verre  $B_2O_3$  sous l'effet de l'irradiation ionique à très haute énergie (1.66 GeV Ar) [83]. Six ans plus tard, Trinkaus et Ryazanov l'ont employé, pour expliquer l'amorphisation des matériaux cristallins et la déformation plastique des matériaux amorphes (appelée aussi : croissance anisotrope) [29, 30].

Dans le présent manuscrit, nous focalisons sur ce dernier phénomène. Selon le modèle viscoélastique, la déformation plastique est attribuée à la perte d'énergie et se produit efficacement aux pouvoirs d'arrêts électroniques élevés. Pour des excitations électroniques intenses et un couplage électron-phonon efficace, une région cylindrique autour de la trajectoire de l'ion (trace ionique) est chauffée et les contraintes de cisaillements induits par la dilatation thermique sont relaxés si le matériau est dans son état fluide.

Pour des pouvoirs d'arrêts électroniques de quelques keV/nm, la région fluide atteint une dilatation maximale de quelques nanomètres durant quelques picosecondes [69]. Après environ 100 picosecondes cette région est pratiquement



refroidie jusqu'à la température ambiante. Les incréments de contrainte de cisaillement associés sont gelés lors du refroidissement. Le matériau transformé est généralement dans un état mécanique différent à cause de la variation de l'état de contrainte.

Lorsque la longueur de l'inclusion cylindrique est beaucoup plus grande que son diamètre, les champs des contraintes élastiques dans la direction transversale sont non nuls et empêchent pratiquement n'importe quelle élongation dans la direction longitudinale  $\varepsilon_{33}^C \rightarrow 0$  (où  $\varepsilon_{33}^C$  est la déformation dans la direction 33). La trace ionique refroidie est alors un cylindre de longueur réduite et de section transversale agrandie. En se basant sur ce raisonnement, Ryazanov a suggéré que le phénomène de croissance anisotrope est attribuable particulièrement aux flux radiaux dans la région cylindrique chaude formée autour de la trajectoire de l'ion [29]. La séquence des événements qui se produisent lors du chauffage et du refroidissement locaux est illustrée schématiquement sur la figure I.11. Considérant un cylindre de volume initial  $V_0$ ; l'augmentation de sa température mène à sa dilatation thermique, son volume devient  $V_T = V_0(1 + \alpha \Delta T)$ , où  $\alpha$  est le coefficient d'expansion thermique (supposé ici indépendant de la température). À ce stade le matériau est exempt de contraintes qui sont relaxées par le chauffage. Après refroidissement, le volume du cylindre est entre celui de l'état initial  $V_0$  et celui de l'état transformé  $V_T$ . Les contraintes élastiques dans l'inclusion sont homogènes et correspondent à :  $(\varepsilon^C - \varepsilon^T)$ .

Une température d'écoulement a été définie comme un point au-dessus duquel la relaxation des contraintes de cisaillement dans la trace est pratiquement complète. Cette température est supposée égale à la température de fusion pour les matériaux cristallins, tandis qu'elle n'a pas été définie pour les matériaux amorphes dans la première version du modèle de Trinkaus. La relaxation des contraintes dans le milieu froid environnant reste toujours négligeable. Cependant, dans les matériaux cristallins, l'état initial est essentiellement reconstitué par le processus de recristallisation.

Afin de pouvoir relier l'énergie déposée au changement de volume (ou au taux de déformation) dans une trace ionique, Trinkaus a proposé l'expression suivante :

$$\dot{\epsilon}_{11} = \dot{\epsilon}_{22} = -\dot{\epsilon}_{33}/2 = \left(\frac{1.16}{3e}\right) \cdot \left(\frac{1+\nu}{5-4\nu}\right) \cdot \left(\frac{\alpha}{\rho C}\right) \phi \cdot S'_e \quad (\text{I.45})$$

où:  $\dot{\epsilon}_{11}$ ,  $\dot{\epsilon}_{22}$  et  $\dot{\epsilon}_{33}$  sont les taux de déformation dans les directions 11, 22 et 33 respectivement.  $\nu$  est le coefficient de Poisson,  $\rho$  est la densité massique du matériau,  $C$  est la capacité calorifique par unité de masse,  $\phi$  est le flux d'ions incidents,  $S'_e$  est la partie du pouvoir d'arrêt responsable de la formation de la trace ionique.

L'expression (I.45) est valable pour des irradiations à basse température et des pouvoirs d'arrêts électroniques élevés. Un accord acceptable a été observé lors de la comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées du taux de déformation normalisé ( $\dot{E} = \frac{1}{\phi} \frac{d\dot{\epsilon}}{dS'_e}$ ).

Dans le cas des déplacements en cascades, les voies (traces) ioniques sont presque sphériques et les contraintes sont hydrostatiques contrairement aux traces cylindriques. Ce type de trace sort du cadre de cette thèse.

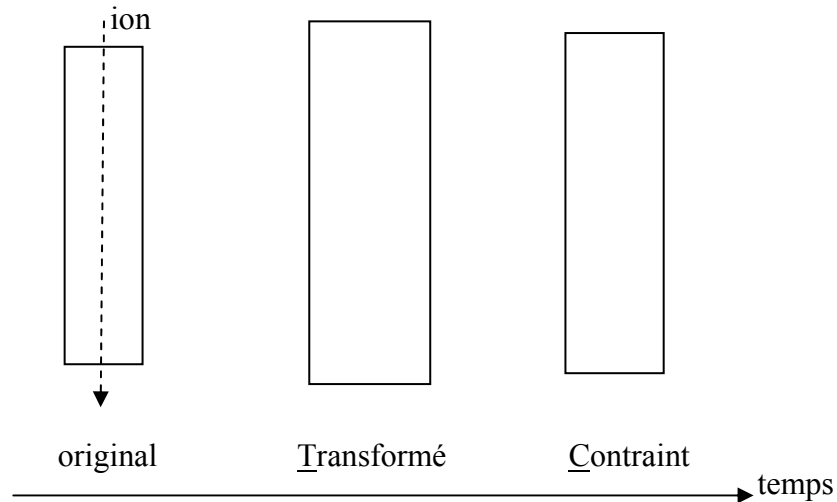


Figure I.11: Schéma illustrant la déformation plastique du matériau dans la trace ionique.

### b. Formalisme de Klaumünzer

Klaumünzer considère que chaque ion est un petit marteau qui agit à l'échelle microscopique, sur la matière condensée lors de l'irradiation par faisceaux d'ions. La déformation plastique ou le martellement (comme il préfère l'appeler) est le résultat macroscopique de la relaxation des contraintes internes dans les traces ioniques. Le martellement et le flux visqueux Newtonien sont caractérisés respectivement par  $A\phi$  tenseur de martellement et  $K\phi$  tenseur de la fluidité. Le tenseur de déformation totale  $\dot{\epsilon}$  qui inclut ces deux derniers effets, le

changement volumique  $\dot{\epsilon}_V$  et les contraintes mécaniques  $\sigma$ , est donné par l'expression suivante [33]:

$$\dot{\epsilon} = \frac{d}{dt} \left\{ \frac{1}{2G} \left[ \sigma - \frac{\nu}{1+\nu} \text{tr}(\sigma) \delta \right] \right\} + A\phi + k\phi\sigma + \dot{\epsilon}_V \quad (\text{I.46})$$

avec  $G$  le module de cisaillement,  $\nu$  le coefficient de Poisson et  $\phi$  le flux d'ions.

$\delta$  est le tenseur unitaire et  $\text{tr}(\sigma)$  est la trace de  $\sigma$ ,  $\frac{d}{dt}$  désigné la variation dans le temps du terme entre accolade.

L'équation précédente doit être complétée par l'équation de mouvement. Dans le cas où les forces externes sont absentes et les mouvements sont lents, celle-ci est donnée par l'équation suivante:

$$\text{div } \sigma = 0 \quad (\text{I.47})$$

La vitesse de mouvement  $v$  est liée au tenseur de vitesse (ou taux) de déformation par l'intermédiaire de l'expression :

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{2} (\nabla \cdot v + (\nabla \cdot v)^T) \quad (\text{I.48})$$

où T signifie le transposé.

Avec une bonne définition des conditions aux frontières, les équations I.46, I.47 et I.48 décriront assez bien l'effet des faisceaux ioniques de haute énergie sur la forme et la structure des matériaux amorphes.

Pour des pouvoirs d'arrêt électroniques suffisamment élevés et des températures assez basses pour lesquels les réarrangements atomiques activés thermiquement

après la phase liquide sont exclus, les éléments du tenseur de martellement sont donnés par [30, 33, 84]:

$$A_{ij} = 1.16 \frac{1+\nu}{5-4\nu} \frac{\alpha S'_e}{\epsilon \rho C} (\delta_{ij} - 3u_i u_j) \quad (I.49)$$

où:  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker,  $u = (u_1, u_2, u_3)$  est le vecteur unité dans la direction de faisceau et  $e = 2.718$ .  $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $C$  et  $S'_e$  sont les quantités physiques décrites par Trinkaus dans le paragraphe précédent.

Selon les expériences, la partie du pouvoir d'arrêt responsable de la formation de la trace ionique ( $S'_e$ ) est approximativement égale à :  $0.5(S_e - S_{e0})$  pour  $S_e \geq S_{e0}$ , où :  $S_e$  est pouvoir d'arrêt électronique et  $S_{e0}$  est la valeur seuil du pouvoir d'arrêt électronique pour la formation des traces cylindriques continues [31].

En appliquant son formalisme aux colloïdes de silice, Klaumünzer a obtenu des résultats proches des mesures expérimentales. Il a quantifié la déformation des sphères en ellipsoïdes et leur rotation, sous l'effet du bombardement ionique (voir figure I.12).

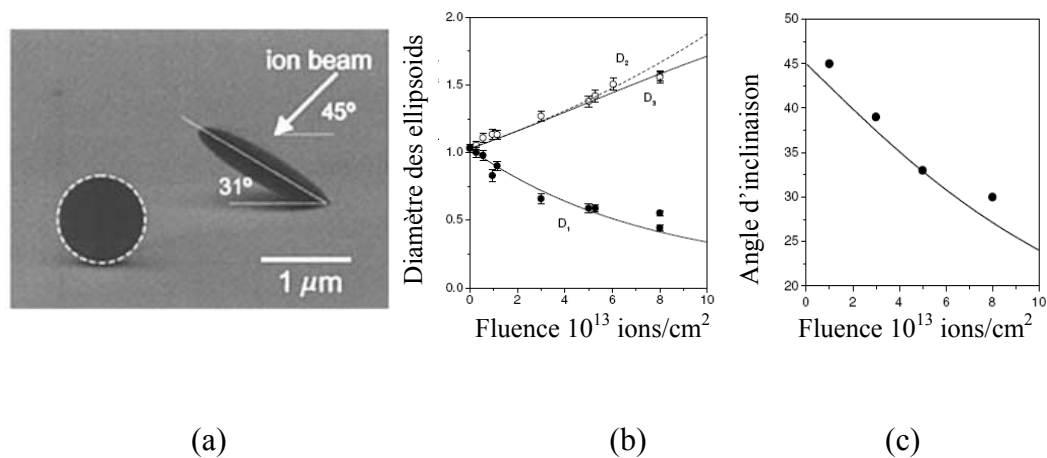


Figure I.12: (a) image MEB des colloïdes de silice avant et après irradiation, à 77K, par un faisceau d'Au d'énergie 16 MeV à une fluence de  $11 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Variation (b) des trois axes des colloïdes et (c) de l'angle d'inclinaison entre le substrat et les colloïdes en fonction de la fluence des ions de Xe d'énergie 4 MeV. Les symboles sont des données expérimentales tirées de la référence 32. Les calculs selon l'équation (I. 46) sont en traits pleins ou discontinus.

### I.8.3.2. Modèle de D'Orléans

D'Orléans [14] a étudié l'effet des irradiations à l'aide d'ions lourds énergétiques ( $^{127}\text{I}$ , 200 MeV) sur les nanoparticules de Co enfouies dans une matrice de silice. Il a été observé dans ce travail que les particules de Co sphériques se transforment en barreaux orientés dans la direction du faisceau incident. Elle a suggéré que les mécanismes impliqués dans la formation des traces

contribuent à la croissance anisotrope des particules. Il a été proposé que les phénomènes suivants se produisent après le passage d'un ion [14]:

- excitation et ionisation des atomes de la cible après  $10^{-15}$ - $10^{-13}$ s. Les ions formés se repoussent mutuellement sous l'effet des forces électrostatiques et une explosion coulombienne (on dit aussi une pointe ionique) est ainsi produite.
- pointe thermique après  $10^{-13}$ - $10^{-11}$ s.
- enfin, déformation plastique après  $10^{-10}$ - $10^{-9}$ s. L'élongation des particules de cobalt parallèlement au faisceau d'ions est en opposition à la déformation plastique conventionnelle. Le flux plastique, induit habituellement dans la direction perpendiculaire à la direction du faisceau, ne peut pas être à l'origine de la déformation des particules de Co.

L'énergie dissipée par les ions dans les particules métalliques induit l'augmentation de la température. La valeur initiale de celle-ci, à l'intérieur d'une particule de Co, a été calculée en utilisant le modèle de la pointe thermique (voir paragraphe I.9.2.2.a).

L'évolution de la température et de la pression d'une particule de Co sphérique, traversée par des ions d'I d'énergie 200 MeV, en fonction de son rayon est présentée sur la figure I-13. En examinant la courbe, on distingue trois régimes :

- région 1 : pour des particules de rayon inférieur à 6-8 nm, la température est au-delà du point de vaporisation et la pression est très élevée. Les particules peuvent exploser en atomes ou/et en amas. Ces fragments

contribuent à la croissance des particules par mûrissement d'Ostwald. Cela est en accord avec les résultats expérimentaux.

- région 2 : pour des particules de rayon compris entre 8 et 20 nm, la température à l'intérieur des particules dépasse le point de fusion. Les particules de cobalt sont à l'état liquide. Pour la matrice de silice, le calcul montrent que la température au centre de la trace d'ions est très élevée. Elle est plus haute que la température dans les nanoparticules. Cependant, en raison des différences d'expansion volumique et de compressibilité entre le cobalt et la silice, il y a une grande surpression dans la particule fondue de Co et une déformation de fluage de la particule est induite. Après la déformation, la forme est gelée pendant le refroidissement du matériau dans  $10^{-11}$ - $10^{-8}$  s.
- région 3 : les particules de rayons (R) supérieurs à 20 nm demeurent dans la phase solide et leur déformation ne peut pas être expliquée ici.

D'Orléans a discuté la croissance des petites ( $R < 6$  nm) particules de Co puis elle a parlé de l'élongation des particules de taille moyenne ( $8 < R < 20$  nm) sans spécifier les mécanismes de déformation, mais elle n'a pas pu expliquer, dans le cadre de son raisonnement, l'élongation des grosses particules.



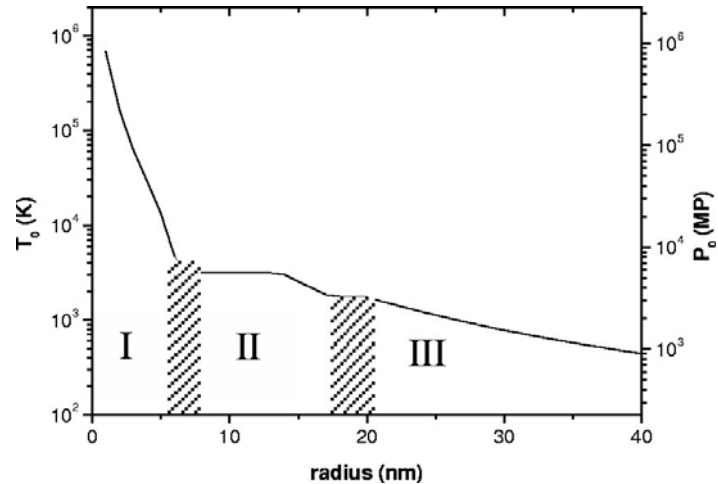


Figure I.13: Variation de la température et de la pression d'une particule de Co sphérique, traversée par des ions d'I d'énergie 200 MeV, en fonction de sa taille. Les données de la courbe sont calculées en utilisant le modèle de la pointe thermique et en supposant que l'énergie perdue par les ions incidents intervient dans les processus thermique. Les plateaux indiquent les températures de transitions solide-liquide et liquide-vapeur du Co massif dans des conditions normales.

### I.9. État de l'art

L'explication du mécanisme de déformation des nanoparticules métalliques enfouies dans la silice n'a jamais été unique. Il était l'objet de mon projet de recherche. On s'est intéressé à la compréhension du mécanisme responsable de cette déformation pour lever l'ambiguïté relié à l'explication de ce phénomène et pour avoir une interprétation consistante et unique.

## **Chapitre II :**

# **Propriétés optiques des nanoparticules métalliques**

---

### **II.1. Nanoparticules métalliques**

#### **II.1.1. Introduction**

Les nanoparticules représentent une nouvelle classe de matériaux. L'intérêt que leur porte le milieu scientifique devient de plus en plus important depuis presque trente ans [86]. En raison du confinement des électrons, les nanoparticules métalliques ont des propriétés électroniques, magnétiques, optiques,... tout à fait fascinantes, différentes de celles des solides massifs. La compréhension des propriétés spécifiques des objets nanométriques est essentielle pour leur fabrication et leur amélioration. Dans les paragraphes suivants, nous allons définir les nanoparticules, citer brièvement les méthodes qui permettent leur préparation et parler finalement de leurs propriétés optiques.

#### **II.1.2. Définition**

Les matériaux dont les dimensions sont de l'ordre du nanomètre ( $10^{-9}$  m) sont appelés nanoparticules. Ils occupent une position intermédiaire entre l'échelle atomique et celle du matériau massif. Les nanoparticules sont des regroupements

amorphes ou cristallins, de quelques centaines jusqu'à quelques milliers d'atomes, caractérisés par des propriétés physiques particulières [86].

### **II.1.3. Préparation des nanoparticules métalliques**

Plusieurs méthodes permettent l'obtention des nanoparticules incorporées dans une matrice. Les plus fréquemment utilisées sont : la méthode du sol gel [87, 88], l'implantation ionique [89, 90], la synthèse en milieu colloïdal [13, 16], les dépôts en phases vapeurs [91, 92] etc. La dernière méthode combinée avec la pulvérisation cathodique magnétron est celle que nous avons utilisé pour fabriquer des nanocomposites Au/SiO<sub>2</sub>, sous forme de couches minces sur des substrats de silice fondue. Afin d'obtenir des nanocomposites Au/AlAs nous avons implanté l'Au dans des couches d'arséniure d'aluminium, puis nous avons procédé a un recuit thermique rapide pour former les nanoparticules d'Au dans la matrice cristalline. On trouvera plus de détails sur la préparation des échantillons élaborés dans le cadre de cette thèse au chapitre 3.

### **II.1.4. Origine des propriétés physiques des nanomatériaux**

Les propriétés physiques de la matière condensée sont souvent associées à des longueurs caractéristiques, allant de quelques angströms à quelques dizaines de nanomètres, telles que le libre parcours moyen pour le mouvement des électrons, la longueur d'onde de Debye pour les vibrations du réseau, la longueur

d'onde de Fermi pour les états électroniques [74]. Quand la taille d'un solide est inférieure à l'une de ces longueurs, les conditions aux limites, imposées par sa surface, interviennent fortement modifiant ainsi ses propriétés physiques. Ces dernières dépendent alors de sa taille, de sa forme et du milieu environnant.

#### **II.1.5. Effet de la taille sur quelques propriétés physiques des nanomatériaux**

Quand la taille des matériaux est réduite, les définitions connues et les valeurs tabulées peuvent ne pas être valides. Une des démonstrations les plus impressionnantes est celle réalisée par Buffat et Borel [55], qui ont mesuré la température de fusion de particules d'or en fonction de leur taille, en utilisant un microscope électronique. Ils ont trouvé que celle-ci chute à 700 K pour des cristaux de 4 nanomètres au lieu de 1337 K, valeur donnée dans les encyclopédies pour l'or massif. Les simulations numériques [54] ont montré aussi que la température de fusion des particules d'Or est inférieure à celle de l'or dans son état massif. Cette diminution est expliquée phénoménologiquement par l'augmentation du rapport entre les atomes à la surface et les atomes à l'intérieur du volume des particules.

La résistance à la corrosion des métaux nobles tels que : l'Or, Argent, le Platine et le Palladium est la raison principale de leur utilisation pour la fabrication des bijoux, des miroirs et de plusieurs surfaces optiques. Cependant, plusieurs

expériences ont prouvé que le caractère noble de ces matériaux est complètement absent lorsque la taille est réduite [93].

Dans les métaux, le libre parcours moyen des électrons détermine les conductivités électrique et thermique et affecte leurs couleurs. Pour la plupart des métaux, la longueur de ce parcours est entre 50 et 500 Å. Si la taille des particules est réduite au-dessous de cet intervalle, les électrons commencent à diffuser à l'extérieur de la surface du cristal et par conséquent la résistivité augmente [13].

Pour des particules métalliques très petites, la structure électronique change car les bandes de valence et de conduction continues deviennent des niveaux discrets. Pour l'or, cela conduit à un changement remarquable de couleur. L'or peut apparaître rouge, orange, mauve ou bleu quand sa taille change de 1 nm à un peu plus que 500 nm. Au-dessous de 1 nm, l'or est mieux traité comme agrégat moléculaire.

Dans les paragraphes suivants, nous étudierons en détail les propriétés optiques des nanoparticules métalliques.

### **II.1.6. Réponse optique**

Lorsque la taille des nanoparticules métalliques est plus petite que la longueur d'onde électromagnétique les lois de l'optique géométrique ne sont plus

valables [10]. Pour des particules beaucoup plus petites que la longueur d'onde optique ( $R/\lambda \ll 1$ ) [94] (approximation dipolaire ou quasi statique) les électrons se déplacent dans la particule, en phase, sous l'action du champ électrique de l'onde optique. Les électrons de chaque nanoparticule oscillent par rapport aux ions du réseau à la fréquence de l'onde électromagnétique, induisant la polarisation de la surface de la particule (formation de dipôle). Ce mouvement des électrons génère une force de rappel et un champ électrique dipolaire qui vont influencer sur le mouvement des électrons de conduction. À la résonance, l'amplitude du champ électrique dipolaire est particulièrement renforcée. La réponse optique (diffusion et absorption) est alors fortement augmentée. Pour des particules métalliques plus grandes, la force de rappel est plus faible et les électrons sont plus libres [13].

### **II.1.7. La résonance plasmon de surface**

Les propriétés optiques spécifiques des métaux nobles à l'échelle nanométrique sont liées au phénomène de résonance plasmon de surface. Ce terme désigne les oscillations collectives des électrons de conduction sous l'effet d'une onde électromagnétique. Cette onde provoque une forte polarisation de la particule. Dans la réponse optique, la résonance plasmon de surface, se manifeste sous forme de bande d'absorption, dont la position spectrale dépend des paramètres suivants:

- ✓ La nature du matériau.
- ✓ La taille et la forme des particules

- ✓ L'environnement (matrice diélectrique ou réactive)

### II.1.8. Constantes optiques : fonction diélectrique et indice de réfraction

Les propriétés optiques intrinsèques de la matière sont fréquemment décrites en utilisant deux ensembles de quantités : les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe  $N=n+ik$  et les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe (ou la permittivité relative)  $\epsilon=\epsilon'+i\epsilon''$ . Ces quantités ne sont pas indépendantes, dans le cas d'un matériau non magnétique les formules qui les relient sont les suivantes [10]:

$$\epsilon' = n^2 - k^2, \quad \epsilon'' = 2nk \quad \text{II.1}$$

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + \epsilon'}{2}}, \quad k = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} - \epsilon'}{2}} \quad \text{II.2}$$

Pour expliquer le mécanisme microscopique de la réponse optique d'un milieu, on présente ici le modèle de Lorentz, qui a traité les électrons et les ions comme des oscillateurs harmoniques simples soumis à une force électromagnétique. L'équation de mouvement d'un oscillateur simple est la suivante:

$$m\ddot{x} + b\dot{x} + Kx = eE_{loc}$$

où :  $m$  est la masse de l'oscillateur,  $e$  sa charge électrique,  $K$  est la constante de rigidité,  $b\dot{x}$  la force d'atténuation et  $E_{loc}$  le champ électrique local (« sentit » par un seul oscillateur). La fonction diélectrique obtenue par le calcul de Lorentz est donnée par :

$$\varepsilon = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad \text{II.3}$$

Les parties réelles et imaginaires sont les suivants :

$$\varepsilon' = 1 + \frac{\omega_p^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad \text{II.4}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega_p^2 \gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad \text{II.5}$$

où :  $\omega_0^2 = K/m$ ,  $\gamma = b/m$  et  $\omega_p^2 = ne^2/m\varepsilon_0$ .  $\omega_p$  est la fréquence plasma,  $n$  est le nombre d'oscillateurs par unité de volume (densité) et  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide.

Selon le modèle de Drude, les électrons de conduction dans un métal sont des charges libres ( $K = 0$ ). Pour obtenir sa fonction diélectrique, il remplace  $\omega_0$  par zéro dans l'expression précédente de  $\varepsilon$ . On écrit donc :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad \text{II.6}$$

Les parties réelle  $\varepsilon'$  et imaginaire  $\varepsilon''$  sont données par les expressions suivantes :

$$\varepsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad \text{II.7}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad \text{II.8}$$

Ces expressions sont celles obtenues par Drude. Dans son modèle, la fonction diélectrique est complexe et liée à la conductivité électrique  $\sigma$  du métal par la formule :



$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i \sigma}{\omega} \quad \text{II.9}$$

Pour la plupart des métaux, à la température ambiante, les fréquences plasma sont situées dans le visible et l'ultraviolet et  $\hbar\omega_p$  peut prendre les valeurs de 3 à 20 eV. L'approximation de la fonction diélectrique de Drude dans le domaine visible et ultraviolet (fréquences assez élevées) donne [10, 74]:

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

II.10

$$\varepsilon'' \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau} \quad \text{II.11}$$

où  $\tau$  est le temps de relaxation des électrons de conduction dans le métal.

Si  $\varepsilon$  est réel et négatif ( $\omega < \omega_p$ ), l'onde incidente ne se propage pas dans le métal.

Par ailleurs, quand  $\varepsilon$  est positif ( $\omega > \omega_p$ ) le rayonnement incident peut se propager dans le métal et le matériau devient transparent [95].

### II.1.9. Structure électronique des métaux nobles

Puisque la réponse optique des matériaux est reliée à leurs structures électroniques, il est intéressant de jeter un coup d'œil sur ces dernières. Dans le cas des métaux nobles la structure électronique est modélisée en tenant compte des contributions des électrons de conduction (électrons quasi libres) et des électrons du cœur  $d$  (électrons liés). Lorsqu'un métal noble est illuminé par une onde

électromagnétique, sa réponse optique est composée des deux contributions. La première correspond à l'absorption intra-bande où un électron d'énergie  $E$  est excité vers un état  $E + \hbar\omega$ . La seconde est reliée aux transitions inter-bandes entre la bande  $d$  et la bande de conduction  $s$ . Un électron  $d$  absorbe, donc, un photon et quitte son état vers un autre inoccupé. Et puisque les états inoccupés se trouvent au-dessus du niveau de Fermi, il existe une fréquence seuil  $\omega_s$  pour ces transitions. L'énergie  $\hbar\omega_s$  varie de 2 eV pour le cuivre [10] à 2.45 eV pour l'or [96] et à 4 eV pour l'argent [10]. Ce type de transition domine la réponse optique des métaux nobles dans le visible et il est à l'origine de leurs couleurs caractéristiques.

Pour des particules suffisamment petites, les transitions intra-bande peuvent avoir lieu entre deux états confinés. Il a été observé, dans le cas de métaux nobles, que la résonance plasmon de surface se déplace vers le bleu (vers les hautes énergies) quand la taille des nanoparticules diminue, contrairement aux alcalins pour lesquelles la fréquence de résonance plasmon de surface diminue quand la taille est réduite [97-99]. La différence entre ces deux comportements est attribuée à l'influence des électrons du cœur des métaux nobles (électrons  $d$ ) sur l'oscillation collective des électrons, en compétition avec le phénomène de spill-out [100] (voir paragraphe II.2.5.2).

## **II.2. Propriétés optiques linéaires des nanoparticules métalliques**

### **II.2.1. Introduction et historique**

Les propriétés optiques particulières de petites particules métalliques ont attiré l'attention des scientifiques depuis très longtemps. En 1857, Michael Faraday a réussi de fabriquer des colloïdes d'or et a essayé d'interpréter leurs couleurs. Depuis cette date, la science des nanoparticules a fait l'objet d'un très grand nombre de travaux. Des démonstrations théoriques et un aperçu général de quelques expériences réalisées peuvent être trouvés dans le livre de Bohren et Huffman [10]. Nous présentons dans les paragraphes suivants quelques théories qui ont traité les propriétés optiques des nanoparticules métalliques. On commence par les plus importantes, même si elles sont assez anciennes : la théorie de Mie et celle de Maxwell Garnett. Nous passons ensuite à l'étude des différents effets influençant la réponse optique.

### **II.2.2. Théorie de Mie**

La théorie de Mie [101] permet de calculer l'absorption et la diffusion d'une onde électromagnétique par une sphère isolée. Le calcul est basé sur la résolution des équations de Maxwell (1862) en coordonnées sphériques, en prenant en considérations, les conditions aux limites suivantes: les composantes tangentielles

et radiales du champ électrique et magnétique doivent être continues à l'interface de la sphère métallique.

Le coefficient d'extinction (diffusion et absorption) pour une particule sphérique est donné par l'expression [10, 101] :

$$C_{ext} = -\frac{2\pi}{\epsilon_m k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \Re[a_l + b_l] \quad \text{II.12}$$

où  $k = 2\pi/\lambda$  est le vecteur d'onde,  $\lambda$  est la longueur d'onde,  $\epsilon_m$  est la fonction diélectrique de la matrice dans laquelle les nanoparticules sont intégrées,  $l$  est l'ordre du multipole et  $\Re[a_l + b_l]$  est la partie réelle du terme  $a_l + b_l$ ,  $a_l$  et  $b_l$  étant les coefficients de Mie pour le multipole  $l$ . Généralement, seulement le mode dipolaire est excité dans les petites particules.  $a_l$  et  $b_l$  sont donnés par les expressions suivantes :

$$a_l = -\frac{\epsilon_n \psi_l(\epsilon_n x) \psi_l'(\epsilon_m x) - \epsilon_m \psi_l'(\epsilon_n x) \psi_l(\epsilon_m x)}{\epsilon_n \psi_l(\epsilon_n x) \eta_l'(\epsilon_m x) - \epsilon_m \psi_l'(\epsilon_n x) \eta_l(\epsilon_m x)} \quad \text{II.13}$$

$$b_l = -\frac{\epsilon_m \psi_l(\epsilon_n x) \psi_l'(\epsilon_m x) - \epsilon_n \psi_l'(\epsilon_n x) \psi_l(\epsilon_m x)}{\epsilon_m \psi_l(\epsilon_n x) \eta_l'(\epsilon_m x) - \epsilon_n \psi_l'(\epsilon_n x) \eta_l(\epsilon_m x)} \quad \text{II.14}$$

avec  $x = kR$  où  $R$  est le rayon de la particule.  $\psi_l$  et  $\eta_l$  sont les fonctions de Ricatti-Bessel pour la géométrie sphérique [10, 11].  $\epsilon_n$  est la fonction diélectrique du métal; elle peut être exprimée, dans l'approximation du modèle de Drude, par:

$$\epsilon_n = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau_B)} = \epsilon_n' + i\epsilon_n'' \quad \text{II.15}$$

où :  $\omega_p^2 = n_e e^2 / \epsilon_0 m_e$  est la fréquence plasma du métal massif et  $\tau_B$  est le temps de relaxation des électrons libres.

La théorie de Mie peut être appliquée si la concentration volumique  $\rho$  des nanoparticules métalliques est faible. Le coefficient d'extinction total  $\alpha$  est donné par l'expression :

$$\alpha = \rho C_{ext} \quad \text{II.16}$$

L'extinction peut comprendre la diffusion (en anglais: Scattering) et l'absorption, donc on peut écrire :

$$C_{ext} = C_{diff} + C_{abs} \quad \text{II.17}$$

Le coefficient de diffusion par chaque particule est donné par :

$$C_{diff} = \frac{2\pi}{\epsilon_m k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \left[ |a_l|^2 + |b_l|^2 \right] \quad \text{II.18}$$

Il est possible de calculer l'intensité d'une onde électromagnétique qui traverse un matériau nanostructuré d'épaisseur  $x$ , à partir de l'expression suivante qui est connue aussi sous le nom de la loi de Beer-Lambert [10] :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad \text{II.19}$$

où  $I_0$  est l'intensité de l'onde incidente.

Dans le cas de particules plus petites que la longueur d'onde ( $\frac{R}{\lambda} \ll 1$ ) la diffusion de l'onde incidente et le déphasage sont négligés et seulement le mode dipolaire est excité. Il s'agit de l'approximation de dipôle ou la limite quasi-

statique (LQS). Le phénomène d'absorption domine, le coefficient d'extinction de Mie se simplifie à l'expression suivante :

$$\alpha = \rho \frac{9\epsilon_m^{3/2} \omega}{c} \frac{\epsilon_n''(\omega, R)}{[2\epsilon_m + \epsilon_n'(\omega, R)]^2 + [\epsilon_n''(\omega, R)]^2} \quad \text{II.20}$$

avec  $c$  la vitesse de la lumière.

Le maximum d'absorption se produit quand  $2\epsilon_m + \epsilon_n'(\omega, R) = 0$ . La fréquence de résonance de plasmon de surface (RPS)  $\omega_R$  est obtenue à partir de l'équation

différentielle  $\partial\alpha/\partial\omega|_{\omega=\omega_R} = 0$ . La bande d'absorption est centrée sur  $\omega_R = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_m + 2}}$

et sa largeur est proportionnelle à  $\tau_B$ .

Quand  $\epsilon_m$  augmente, l'écrantage<sup>2</sup> du champ incident par la matrice devient plus important et la fréquence de résonance plasmon de surface (RPS) diminue. Cela se traduit par un décalage vers le rouge sur le spectre d'absorption. Dans le cas de hautes densités électroniques ou de faibles masses effectives ( $\omega_p$  élevé), la fréquence RPS augmente (décalage vers le bleu). La largeur de la bande d'absorption est réduite quand la constante de relaxation diminue.

Dans les métaux nobles (or, argent, cuivre), la réponse optique est modélisée en considérant que les électrons de conduction sont des électrons libres de densité  $n$ , et en faisant intervenir les bandes  $d$ . La réponse optique comporte deux types de contributions : celle due aux électrons de conduction, associée à

---

<sup>2</sup> **Description de l'écrantage :** Le champ électrique d'une charge positive plongée dans un gaz d'électrons diminue plus rapidement que  $1/r$  lorsque  $r$  augmente, car le gaz d'électrons a tendance à s'accumuler autour de cette charge positive et à l'écranter [95].

l'absorption optique intrabande, c'est-à-dire l'absorption par des porteurs libres, et celle due à l'absorption entre bandes électroniques:

$$\epsilon_n = \epsilon_{coeur} + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau_B)} \quad \text{II.21}$$

où  $\epsilon_{coeur} = \epsilon'_{coeur} + i\epsilon''_{coeur}$  est la fonction diélectrique due à la présence des électrons  $d$ . La partie réelle de  $\epsilon_{coeur}$  correspond à l'écrantage de l'onde incidente par les électrons de la bande  $d$  et la partie imaginaire est due aux transitions électroniques entre les bandes  $d$  et  $s$  (absorption). La résonance plasmon de surface se produit à  $\omega_R = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_m + 2 + \epsilon'_{coeur}}}$ ,

la largeur de la bande est donnée par l'expression suivante:  $\Gamma = \frac{1}{\tau_B} + \epsilon''_{coeur}$ .

### II.2.3. Théories des milieux effectifs

Dans le cas où la concentration du métal est élevée, l'interaction entre les champs dipôle dans les particules ne peut pas être négligée et l'effet du champ local sur la réponse optique est relativement important. Puisque la longueur d'onde est très grande par rapport à la taille des particules, la lumière incidente ne « sent » pas l'inhomogénéité de la structure d'un matériau composite (matrice + particules). On peut donc considérer que celui-ci est homogène et possède une fonction diélectrique effective  $\epsilon_{eff}$ . Le modèle sur lequel sont basées les théories des milieux effectifs consiste à considérer un milieu composé d'un diélectrique

(matrice), de constante  $\epsilon_m$ , dans lequel des inclusions, de fonction diélectrique  $\epsilon_n$  sont dispersées [10, 102-104].

L'expression de la fonction diélectrique effective est:

$$\epsilon_{eff} = \frac{(1-\rho)\epsilon_m + \rho\beta\epsilon_n}{1-\rho(1+\beta)} \quad \text{II.22}$$

où :  $\rho$  est la fraction volumique des inclusions et  $\beta$  est donné par l'expression :

$$\beta = \iint P(L_1, L_2) \frac{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3}{3} dL_1 dL_2$$

où  $P(L_1, L_2)$  est la fonction de probabilité de distribution de forme.

Les valeurs du tenseur  $\lambda_k$  dépendent de la forme et de l'orientation de l'ellipsoïde:

$$\lambda_j = \frac{\epsilon_m}{\epsilon_m + L_j(\epsilon - \epsilon_m)} \quad (j=1,2,3) \quad \text{II.23}$$

où  $L_j$  sont les facteurs de dépolariation dans les différentes directions.

Soit une inclusion, sous forme d'ellipsoïde, isolée dans un champ uniforme  $E_m$ , le champ électrique local dans l'ellipsoïde est donné par  $E_k = \lambda_k \cdot E_m$  ou les composantes principales du tenseur  $\lambda_k$  sont :

Dans le cas où la matrice contient plusieurs types d'inclusions, la fonction diélectrique effective  $\epsilon_{eff}$  est donnée par l'équation :

$$\epsilon_{eff} = \frac{(1-\rho)\epsilon_m + \sum \rho_j \beta_j \epsilon_{nj}}{1-\rho + \sum \rho_j \beta_j} \quad \text{II.24}$$



où  $\epsilon_j$  est la fonction diélectrique de l'inclusion  $j$ ,  $\rho_j$  la concentration volumique du matériau  $j$  et  $\beta_j$  est obtenue en remplaçant  $\epsilon_n$  par  $\epsilon_{nj}$  dans l'expression de  $\beta$ .

Si toutes les inclusions sont sphériques  $\beta$  peut être exprimé par :

$$\beta = \frac{3\epsilon_m}{(\epsilon + 2\epsilon_m)}$$

et l'expression II.11 devient :

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_m \left[ 1 + \frac{3\rho(\epsilon_n - \epsilon_m)}{1 - \rho(\epsilon_n - \epsilon_m)} \right] \quad \text{II.25}$$

Ce résultat a été obtenu pour la première fois par Maxwell-Garnett en 1904. L'expression II.11 donne la fonction diélectrique effective généralisée de Maxwell-Garnett. Les limites de validité de cette théorie sont [10, 102]:

- La taille des particules doit être petite par rapport à la longueur d'onde
- Le fait de négliger les ordres multipolaires d'ordre supérieur ou égal à deux impose que les particules doivent être éloignées les unes des autres.

Dans le cas d'un mélange de deux composés, de fractions volumiques presque égales, on ne peut pas parler d'inclusions intégrées dans une matrice et la fonction diélectrique effective du mélange est déterminée par la théorie de Bruggman (1935) [104]:

$$\rho \frac{\epsilon - \epsilon_{eff}}{\epsilon + 2\epsilon_{eff}} + (1 - \rho) \frac{\epsilon_m - \epsilon_{eff}}{\epsilon_m + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad \text{II.26}$$

#### II.2.4. Effet de la forme sur la réponse optique

La dépendance géométrique de la résonance plasmon de surface est régie par le facteur de dépolarisation  $L$ . Pour une sphère une seule fréquence RPS est présente et  $L$  prend la valeur  $1/3$ . Dans le cas d'un ellipsoïde,  $L$  prend deux valeurs comprises entre 0 et 1. On remarque, également, la présence de deux résonances plasmons de surface : transversale et longitudinale. Ces deux résonances, pour le même matériau, sont déplacées l'une vers le rouge et l'autre vers le bleu par rapport à la résonance de la sphère isolée [105, 106]. Dans la figure II.1 on donne le micrographe d'un échantillon contenant des nanotiges d'or d'orientation aléatoire ainsi que leur réponse optique. Dans la figure II.1.a la bande à 525 nm correspond à la résonance connue sous le nom de la résonance transversale, alors que celle centrée sur 740 nm s'appelle la résonance longitudinale.

- Pour les sphéroïdes allongés, c.-à-d.  $b = c < a$  (voir figure II-2), le facteur de dépolarisation  $L_z$  est donné par l'expression :

$$L_z = \frac{1-e^2}{e^2} \left[ \frac{1}{2e} \ln \left( \frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right] \quad \text{avec} \quad e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} \quad \text{II.27}$$

$L_x$  et  $L_y$  peuvent être obtenus à partir de l'équation :  $L_x + L_y + L_z = 1$

- Pour les sphéroïdes aplatis aux pôles, c.-à-d.  $b = c > a$  (voir figure II-2),  $L_z$  est donné par l'expression:

$$L_z = \frac{1+f^2}{f^2} \left[ 1 - \frac{1}{f} \arctan(f) \right] \text{ avec } f = \sqrt{\frac{b^2}{a^2} - 1} \quad \text{II.28}$$

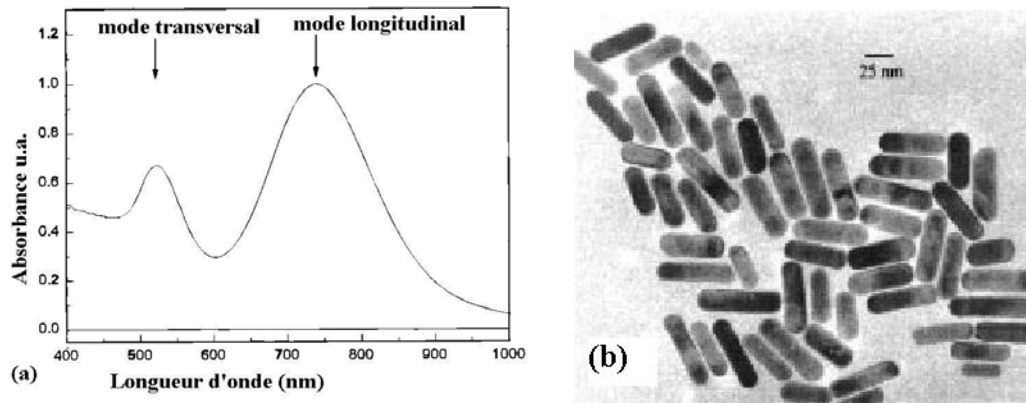


Figure II.1: Influence de la forme des nanoparticules sur le l'allure du spectre d'absorbance (a) Spectre d'absorbance expérimental d'un échantillon de nanotiges (nanorod en anglais) d'or avec un allongement moyen de 3.3. (b) image obtenue par microscopie électronique en transmission (MET) du même échantillon [105].

Les trois composantes du tenseur de la fonction diélectrique sont données par l'expression suivante :

$$\frac{\tilde{\epsilon}_j - \epsilon_m}{L_j \tilde{\epsilon}_j + (1-L_j)\epsilon_m} = \rho \frac{\epsilon_n - \epsilon_m}{L_j \epsilon_n + (1-L_j)\epsilon_m} \quad \text{II.29}$$

ou l'indice  $j$  désigne l'une des trois directions  $x$ ,  $y$  ou  $z$

Le coefficient d'extinction des particules arbitrairement orientées, dans l'approximation de dipôles, est aussi donné par la Théorie de Rayleigh-Gans [112] :

$$\alpha = \frac{2\pi N V \epsilon_m^{3/2}}{3\lambda} \sum_j \frac{(1/L_j^2) \epsilon_n''}{\left[ \frac{1-L_j}{L_j} \epsilon_m + \epsilon_n' \right]^2 + \epsilon_n''^2} \quad \text{II.30}$$

avec :  $N$  le nombre de particules par unité de volume,  $V$  le volume de chaque particule,  $\epsilon_m$  la constante diélectrique de la matrice,  $\lambda$  la longueur d'onde de la lumière incidente et  $\epsilon'_n$  et  $\epsilon''_n$  sont les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du métal.

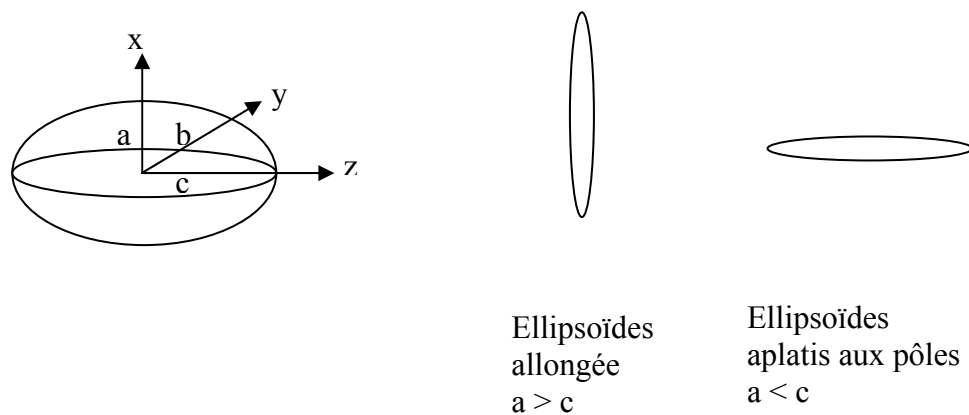


Figure II.2 : schémas simplifiés des ellipsoïdes

Dans le cadre de la présente thèse, nous avons transformé des nanoparticules d'Or sphériques en ellipsoïdes par irradiation ionique. Les particules déformées (enfouies dans la silice) sont alignées suivant la direction du faisceau d'ions et l'apparition des deux résonances plasmons de surface correspondants dépendra de la géométrie d'acquisition de leur réponse optique.

## II.2.5. Les effets de la taille sur la réponse optique

Nous élaborerons dans ce qui suit de l'influence directe de la taille des solides de dimensions réduites sur leurs propriétés optiques.

### II.2.5.1. Parcours Libre moyen limité des électrons

Le libre parcours moyen des électrons de conduction des métaux peut dépasser la taille des nanoparticules. Si c'est le cas les électrons diffusent sur la surface de la nanoparticule et la correction du temps moyen de collision devient nécessaire :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{A v_F}{R} \quad \text{II.31}$$

$\tau_0$  étant le temps de collision (ou la constante de relaxation) pour le matériau massif,  $R$  le rayon de la nanoparticule sphérique,  $v_F$  la vitesse de Fermi et  $A$  le facteur d'élargissement.

Cette expression prévoit un élargissement de la bande d'absorption quand la taille diminue. Ce phénomène est appelé effet classique de la taille finie ou effet du libre parcours moyen limité (ELPML) des électrons (en anglais: Limited Mean Free Path Effect). La formule II.31 est très utile dans la pratique lors de la simulation des spectres expérimentaux (spectres d'ellipsométrie par exemple) pour extraire les caractéristiques d'un nanocomposite telles que : l'épaisseur du film mince, la concentration des particules, leur taille moyenne, ...etc. [107].

### II.2.5.2. Le déversement des électrons de conduction

Quand la taille des nanoparticules diminue la fréquence de résonance plasmon de surface peut se déplacer vers les faibles énergies comme dans le cas des alcalins. Ce comportement est dû au déversement des électrons à l'extérieur des agrégats (spill-out en anglais). Ce phénomène réduit la densité effective des électrons et pousse la fréquence de résonance vers le rouge. Plus les particules sont petites plus l'effet de déversement des électrons est significatif.

La densité d'électrons ( $\delta n$ ) induite par un potentiel externe est localisée à quelques angströms de la surface. L'explication de son effet sur la réponse optique était l'objectif de plusieurs études théoriques tel que le model du Jellium [103, 108]. Ce dernier a traité la structure ionique de la nanoparticule comme un fond uniforme de charge positive. Dans un premier temps, ce jellium est considéré comme une sphère uniformément chargée de densité ( $\rho^+ = \frac{1}{(4/3)\pi r_s^3}$ ) qui ne dépend que du rayon de Wigner-Seitz  $r_s$  du métal. L'approche de l'énergie propre est introduite puisqu'elle permet d'établir une relation qualitative entre les processus de diffusion à une surface plate et à une surface sphérique. On commence généralement par le calcul de la fonction de réponse de surface :

$$g(k, \omega) = \int dz e^{qz} \delta n(z, k, \omega) \quad \text{II.32}$$

où  $k$  est le vecteur d'onde et  $\delta n(z, k, \omega)$  est la densité induite. Selon la théorie de l'approximation de la densité locale dépendante du temps (TDLDA), la densité induite est donnée par:

$$\delta n(z, k, \omega) = \int dz' \chi(z, z', k, \omega) \phi_{scf}(z', k, \omega) \quad \text{II.33}$$

où  $\chi$  est une fonction indépendante de la réponse de la particule. Elle est calculée par l'approximation de densité locale (LDA) pour un gaz d'électrons de densité  $(3/4\pi r_s^3)$

et  $\phi_{scf}$  est le potentiel total [108].

La fonction diélectrique obtenue dans le cas d'un métal simple (alcalin) est donnée par :

$$\epsilon(k, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Sigma(k, \omega)} \quad \text{II.34}$$

où l'énergie propre est donnée par l'expression

$$\Sigma(k, \omega) = R^{-1} d(\omega) (\omega_p^2 - \omega^2).$$

La variation de la fréquence plasmon en fonction du rayon de l'agrégat est donnée par l'expression suivante :

$$\omega_N(R) = \omega_N \left[ 1 - R^{-1} \Re(d(\omega_N)) + O(R^{-2}) \right] \quad \text{II.35}$$

où  $d(\omega) = \frac{\int dz z \delta n(z, 0, \omega)}{\int dz \delta n(z, 0, \omega)}$  est appelé paramètre de Feibelman [109, 110].

Pour les alcalins  $\Re(d(\omega_N))$  est positif et on remarque, donc, qu'il y a effectivement un décalage vers les faibles énergies lorsque la taille de la particule diminue.

Un calcul similaire a été fait pour l'argent [103]. La formule de la fonction diélectrique obtenue est la suivante :

$$\varepsilon(q, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Sigma(q, \omega)} + \Delta\omega \quad \text{II.36}$$

où  $\Delta\omega = \varepsilon_d(\omega) - 1$  et  $\varepsilon_d(\omega)$  est la fonction diélectrique due aux électrons d et la fréquence de résonance plasmon est donnée par la formule:

$$\omega_N^*(R) = \omega_N^* \left[ 1 - 0.5 R^{-1} D_N (\omega_s^* / \omega_N^*)^2 + O(R^{-2}) \right] \quad \text{II.37}$$

où  $\omega_N^* \approx \omega_p / \sqrt{3 + \Re(\varepsilon_d)} \approx 3.5 \text{ eV}$  et  $D_N = \Re(D(\omega_N^*))$ , paramètre négatif dans le cas des métaux nobles. La figure II.3 présente la variation de la résonance plasmon de surface en fonction de l'inverse de la taille des particules [110, 129, 130]. La ligne continue correspond à  $D_N \approx -0.85 \text{ \AA}$ .



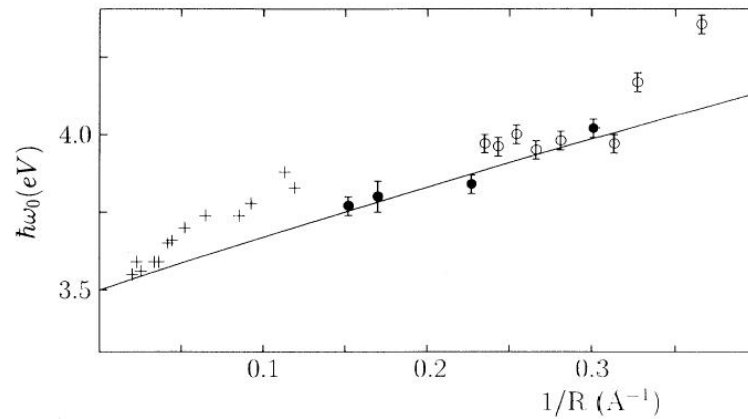


Figure II.3 : Variation de la fréquence de la RPS de l'argent avec l'inverse de la taille des particules. Les points correspondent aux particules d'Ag à l'état gazeux chargées positivement. Les symboles + correspondent aux particules d'Ag dans l'Ar [111]. La ligne continue est un ajustement (fit en anglais) de ces résultats expérimentaux afin d'estimer la fréquence prévue dans la limite de grandes et des petites tailles [103].

Puisque l'interaction entre les électrons  $s$  et  $d$  est absente dans la région où les électrons  $s$  diffusent à l'extérieur de la particule, une partie de la fluctuation collective de densité oscille sans écrantage, menant à un décalage vers le bleu de la fréquence plasmon de surface effective  $s$ - $d$ . Il s'agit, donc, d'un autre phénomène dû à l'existence d'une couche de surface exempte de toute polarisation du noyau.

## II.2.6. L'effet des contraintes

L'influence des contraintes internes sur la structure d'un matériau et par conséquent sur ses propriétés est évidente. Dans les petites particules, les contraintes de surface sont assez importantes. Leur présence, simultanément avec

les contraintes internes, peut affecter la structure cristalline et modifie ainsi la structure de bandes électroniques. Solliard et Flueli ont étudié, en 1985, l'effet de la taille et des contraintes sur le paramètre du réseau de petites particules d'or et de platine. Ils ont trouvé que la contraction du réseau cristallin devient plus importante quand la taille diminue. La variation du paramètre de maille est reliée à la taille des particules par la formule suivante [112]:

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{2g\kappa}{3R} \quad \text{II.38}$$

$a$  étant le paramètre de maille du matériau à l'état massif,  $\kappa$  le coefficient de compressibilité et  $g$  le coefficient de contrainte de surface. Ce dernier est défini par :

$$g = \sigma_s + S \frac{\partial \sigma_s}{\partial S} \quad \text{II.39}$$

où  $\sigma_s$  est la tension de surface,  $S$  est la surface de la particule et  $S\sigma_s$  représente l'énergie de surface de l'agrégat.

Les électrons du cœur jouent un rôle crucial dans la détermination de la réponse optique des métaux nobles. Celle-ci sera très sensible à toutes les modifications de la structure cristalline. Des calculs de structure de bande prévoient, dans le cas de l'or, une diminution du début des transitions interbande pour un réseau contracté [113]. Les mesures par XPS [114] effectuées sur des petits agrégats métalliques ont montré le rétrécissement de la bande d et le décalage de la densité d'états vers les faibles énergies. Cet effet est attribué à la redistribution des électrons s et d.

### II.2.7. L'effet de la matrice

Puisque le potentiel proche de la surface d'une particule est approprié à son environnement, qui permet la diffusion des électrons à l'extérieur de la surface ou non, la réponse optique (ou plus précisément le phénomène de déversement des électrons de conduction) est toujours affectées par la nature de la matrice [108]. La diffusivité dans le cas d'une particule d'Ag isolée, par exemple, est différente de celle d'une autre dans une matrice réactive. La réaction à l'interface peut conduire à la formation d'une deuxième région dans la particule, qui peut être traitée en utilisant la théorie des milieux effectifs [115]. Mais l'interaction entre la particule et la matrice ne conduit pas généralement à la formation de nouveaux matériaux de fonction diélectrique différente. Elle influe surtout sur les états électroniques au-delà du niveau de Fermi. Il a été observé que l'interaction forte entre les particules d'argent et une matrice d'oxyde de carbone peut causer la modification des frontières définies par le fond des ions positifs. La conséquence de cet effet est la propagation d'une grande proportion de fonctions d'ondes des électrons confinées à l'intérieur du puits à travers les frontières.

L'effet de la matrice peut être aussi traité en tenant compte des constantes optiques. Il a été remarqué que lorsque la constante diélectrique du milieu augmente (matrice vitreuse, alcanes,...) la fréquence de résonance est déplacée vers les faibles énergies car la constante diélectrique de ces milieux est plus élevée que celle du vide. La RPS des nanoparticules d'or intégrées dans une matrice

d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [116] est déplacée vers les grandes longueurs d'ondes par rapport à celle mesurée dans le cas d'une matrice de silice ( $\text{SiO}_2$ ) à cause de la constante diélectrique élevée de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### **II.2.8. Influence de la concentration du métal et de la matrice hôte**

Liao et ses collaborateurs [117] ont étudié la variation de la résonance plasmon de surface (RPS) en fonction de la concentration (fraction volumique) d'or dans des composites Au/ $\text{SiO}_2$ . La longueur d'onde à la RPS était 520 nm dans des échantillons contenant 5 % d'or. Elle change avec la concentration et atteint 530 nm à 21 % d'Au et 540 nm pour 45 % d'Au. Le décalage de la RPS est accompagné par le rétrécissement du pic d'absorption qui est due à l'augmentation de la taille des nanoparticules d'or. À des concentrations plus élevées, l'intensité du pic d'absorption diminue et celle du reste du spectre augmente.

Pour des nanocomposites Au/ $\text{TiO}_2$  contenant 17 % d'Au la longueur d'onde à la RPS est de 665 nm [118]. L'augmentation de la concentration rend le pic d'absorption plus étroit et le pousse vers le rouge. Ce dernier disparaît complètement pour des concentrations supérieures ou égales à 60 % d'Au.

Le pic de RPS de particules d'or dispersées dans une matrice d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se déplace aussi vers les grandes longueurs d'onde, il change de 550 nm pour une

fraction volumique de 17 % d'Or à 585 nm pour 42 % d'Or et son intensité décroît de façon remarquable quand la concentration d'or dépasse 50 % [116].

## II.3. Propriétés optiques non linéaires des nanoparticules métalliques

### II.3.1. Introduction et historique

L'intérêt porté aux propriétés optiques non linéaires des nanoparticules métalliques provient de la sensibilité particulière de leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques à la lumière laser [119]. Sous l'effet d'une onde lumineuse assez intense, certains matériaux manifestent une polarisation dépendante de façon non linéaire de l'amplitude du champ électrique. L'origine physique de cette propriété est liée aux caractéristiques du matériau, c'est-à-dire sa nature, sa structure cristalline, son état de surface, etc. Dans les nanocomposites la taille et la forme des nanoparticules influent aussi sur leur réponse optique. La description rigoureuse des phénomènes optiques non linéaires nécessite le recours à la mécanique quantique [12].

En l'optique conventionnelle, la polarisation induite par une onde lumineuse, dépend linéairement de l'intensité du champ électrique :

$$P(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) \quad \text{II.40}$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $\chi^{(1)}$  est la susceptibilité linéaire.

Dans le cas de l'optique non linéaire cette relation est donnée par l'expression suivante :

$$P(t) = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots) \quad \text{II.41}$$

Où  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$  sont, respectivement, les susceptibilités optiques non linéaires du second et du troisième ordre. Dans le cas général, la susceptibilité est un tenseur de plusieurs composantes.

La première observation d'un phénomène optique non linéaire revient à 1961 lorsque Franken a réussi de générer la seconde harmonique (GSH) dans le quartz. Cela était un an après la découverte de la lumière laser par Maiman (laser à rubis) [12]. Mais l'étude expérimentale de la réponse optique non linéaire de nanoparticules métalliques et semi-conductrices n'a commencé qu'en 1980, où un effet de taille sur la génération de seconde harmonique a été observé dans les nanocristaux d'Ag et de CdSe [120]. Huit ans plus tard, l'étude expérimentale de la génération de seconde harmonique induite par magnétisation a conduit à l'observation de l'effet magnéto-optique non linéaire de Kerr dans des films magnétiques [121, 122]. Ces effets ont été prévus par Akhmediev et ses collaborateurs en 1985 [123].

### **II.3.2. Polarisation d'ordre trois ou génération de la troisième harmonique**

Considérons un matériau caractérisé par une susceptibilité d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  supposée réelle, illuminé par une onde plane intense, appelée onde pompe, de

fréquence  $\omega$  se propageant le long de l'axe Oz. Dans le cas d'une onde monochromatique le champ électrique incident est donné par la formule :

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad \text{II.42}$$

où :  $E_0$  est l'amplitude du champ électrique et  $\omega$  sa fréquence.

L'apparition d'une polarisation non linéaire d'ordre trois, impliquant une seule onde laser, est associée à l'existence de la susceptibilité  $\chi^{(3)}$  non nulle. L'expression la plus simple liant la polarisation induite et le champ électrique appliqué est la suivante:

$$P^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t) \quad \text{II.43}$$

La polarisation peut être écrite aussi sous la forme suivante :

$$P^{(3)}(t) = \epsilon_0 \left( \frac{1}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \cos(\omega t) \right) \quad \text{II.44}$$

La première composante de cette expression correspond au rayonnement d'une onde lumineuse à la fréquence triple de celle du faisceau pompe. Elle est à l'origine du processus de génération de la troisième harmonique.

Le second terme décrit la contribution d'une polarisation de fréquence  $\omega$  à la réponse optique non linéaire. Ce terme se traduit par une modification de l'indice de réfraction du milieu pouvant être exprimé par :

$$n = n_0 + n_2 I \quad \text{II.45}$$

avec :

$n_0$  indice de réfraction linéaire à la fréquence du faisceau laser.

$n_2$  une constante dépendante de la susceptibilité d'ordre trois :  $n_2 = \frac{12\pi^2}{n_0^2 c} \chi^{(3)}$

et  $I = (n_0 c / 8\pi) E^2$  l'intensité de l'onde incidente.

Le changement de l'indice de réfraction sous l'effet de l'intensité de la lumière est appelé parfois effet Kerr optique, car il est analogue à l'effet Kerr électro-optique, dans lequel l'indice de réfraction est proportionnel au carré de l'amplitude du champ électrostatique appliqué [12].

Il est possible de décrire le phénomène de génération de la troisième harmonique dans le cadre de la théorie du rayonnement électromagnétique, en termes d'absorption et d'émission de photons par le milieu non linéaire. La composante de polarisation de fréquence triple étant proportionnelle à  $E_0^3$ , le processus de génération de la troisième harmonique correspond à l'absorption de trois photons de fréquence  $\omega$  suivi de l'émission d'un photon de fréquence  $3\omega$ , de telle sorte que l'énergie du milieu reste inchangée au cours du processus. La description quantique de la génération de la troisième harmonique est représentée sur la figure II.4.

Les techniques basées sur les processus de génération de la troisième et la seconde harmonique sont actuellement utilisées, soit pour atteindre des domaines spectraux dans lesquels il y a peu de lasers disponibles (le cas de l'ultraviolet), soit pour produire des faisceaux dans le visible à partir des lasers infrarouges.



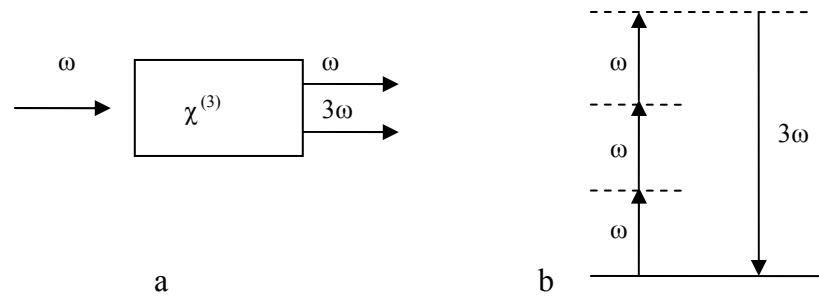


Figure II.4 : Schéma simplifié et interprétation quantique de la génération de la troisième harmonique. a) géométrie de l'interaction et b) diagramme des niveaux d'énergies correspondant à l'absorption de trois photons pompes de fréquence  $\omega$  suivie par émission d'un photon de fréquence  $3\omega$ .

Nos travaux avec J.-M. Lamarre et L. Martinu ont montré qu'il est possible de générer la troisième harmonique dans les nanocomposites Au/SiO<sub>2</sub> modifiés par irradiation ionique haute énergie [5].

## **Chapitre III :**

# **Méthodologies expérimentales : Fabrication et techniques de caractérisation des nanocomposites étudiés**

---

### **III.1. Fabrications des nanocomposites étudiés :**

Dans cette partie de thèse, nous parlerons des méthodes de fabrication des nanocomposites étudiés (Au/SiO<sub>2</sub> et Au/AlAs), de leur irradiation ainsi que des méthodes utilisées pour leur caractérisation.

#### **III.1.1. Nanocomposites Au/SiO<sub>2</sub> :**

##### **III.1.1.1. Fabrication des nanocomposites Au/SiO<sub>2</sub> :**

La fabrication des films minces Au/SiO<sub>2</sub> passe par deux étapes : dépôt puis recuit thermique. Ces deux étapes sont réalisées (par J-M Lamarre) au sein du laboratoire de revêtements fonctionnels et d'ingénierie de surface (LaRFIS) de l'école polytechnique de Montréal. La méthode était développée initialement par D. Dalacu et L. Martinu [11, 91, 92 et 107].

###### **a. Dépôt des couches Au/SiO<sub>2</sub> par procédé hybride :**

Le processus de dépôt est réalisé par le procédé hybride pulvérisation/PECVD. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (en Anglais : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) est utilisé pour faire croître la couche de silice et la pulvérisation pour introduire la quantité d'or

désirée en solution dans la matrice de silice. Les gaz précurseurs qui sont le silane et l'oxygène sont injectés dans le système de génération de plasma. Leurs débits sont contrôlés par des débitmètres. Le silane et l'oxygène se décomposent et réagissent pour former la silice qui se dépose sur les substrats de silice fondue. Le porte-substrat est fixé sur une électrode métallique alimentée par un générateur RF. La cible d'or, de pureté 99.99%, est pulvérisée grâce au gaz d'Argon et au magnétron alimentée par une source de puissance DC pulsé. Les échantillons obtenus sont des couches de silice d'épaisseur comprise entre 200 et 500 nm dans lesquelles l'or est dispersé sous forme atomique, sa concentration volumique varie entre 1 et 3 %?. La figure III-1 présente un schéma simplifié du réacteur utilisé pour le dépôt des films Au/SiO<sub>2</sub>. Le réacteur permet d'élaborer des dépôts simples ou multicouches. Les conditions générales de dépôt hybride pulvérisation/PECVD sont données dans le tableau III-1.

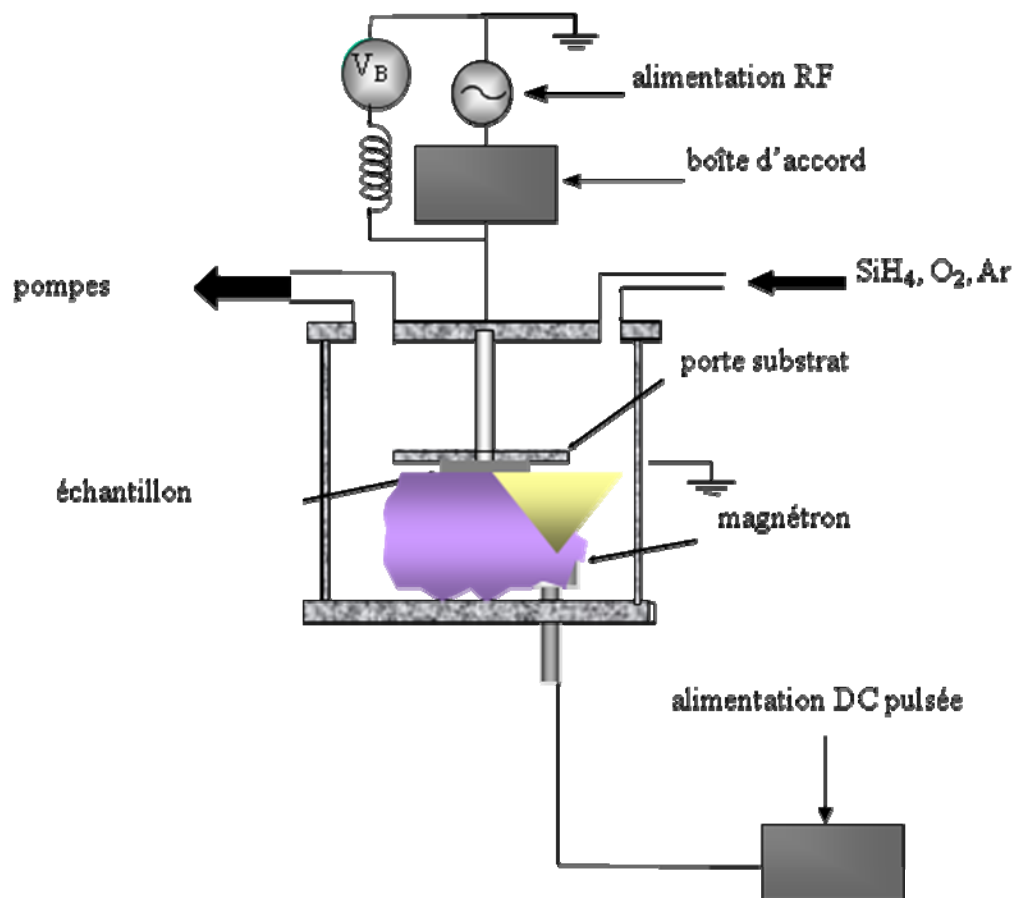


Figure III-1 : schéma simplifié du réacteur de dépôt des couches nanocomposites

Au/SiO<sub>2</sub> par procédé hybride pulvérisation/PECVD.

Tableau III-1: Conditions de dépôt des couches minces nanocomposites Au/SiO<sub>2</sub>.

Dépôt RF PECVD de la silice (SiO <sub>2</sub> )	Pulvérisation DC pulsé de l'or
Débit d'oxygène (O <sub>2</sub> ): 20 sccm. Débit de silane (SiH <sub>4</sub> ): 5 sccm. Puissance: 40 W, Voltage de polarisation (Bias): -300 V	Débit d'argon (Ar): 30 sccm, Puissance du magnétron: 120 W, Fréquence : 350 kHz Voltage de polarisation : 165 V Facteur d'utilisation : 1.4 μs
Pression totale dans la chambre de dépôt: 60 mTorr  sccm : centimètres cubes par seconde (en anglais : Standard cubic centimeter per second), dans des conditions de température et de pression standards (273.15 K et 101.325 kPa).	

### b. Recuit thermique :

Des recuits thermiques post-dépôt sont nécessaires pour activer la diffusion des atomes d'Au et favoriser leur ségrégation pour former les nanoparticules métalliques. Les traitements thermiques sont effectués dans un four tubulaire où l'atmosphère n'est pas contrôlée. Les températures de recuit varient entre 600 et 900°C et la durée entre 1 et 24 heures. Nous avons observé que ces températures sont largement suffisantes pour former les nanoparticules malgré qu'elles sont

inferieures à la température de fusion de l'or massif. Les conditions de préparation des échantillons sont spécifiées dans chaque article.

### **III.1.2. Nanocomposites Au/AlAs:**

#### **III.1.2.1. Fabrication des couches d'arséniure d'aluminium et implantation ionique d'Au**

Les couches d'arséniure d'aluminium ont été préparées par épitaxie. Étymologiquement, "épi" signifie "sur" et "taxis" signifie "arrangement". Cette technique consiste à faire croître un cristal sur un substrat de même structure cristalline qu'on appelle germe. Une couche d'arséniure d'aluminium (AlAs) de 500 nm d'épaisseur est déposée sur un substrat d'arséniure de galium (GaAs). Vu la forte réactivité chimique de l'AlAs avec l'oxygène (de l'atmosphère), une très fine couche d'GaAs, de 10 nm d'épaisseur, a été déposée sur ce matériau pour le protéger (voir figure III.2). L'or est introduit dans la couche d'arséniure d'aluminium par implantation ionique dans la chambre d'implantation du Tandetron. L'énergie d'accélération des ions incidents a été ajustée afin que l'espèce implantée soit arrêtée dans la couche d'arséniure d'aluminium.

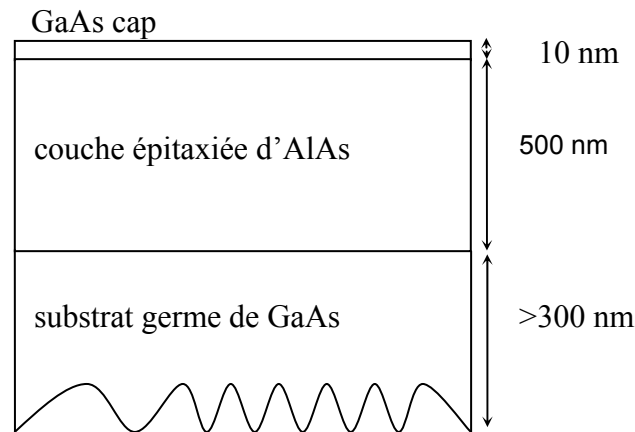


Figure III.2 : schéma des échantillons d'arséniure d'aluminium.

La profondeur moyenne de pénétration des ions d'or dans l'arséniure d'aluminium ainsi que le désordre longitudinal (longitudinal straggling) ont été calculés en fonction de l'énergie d'incidence en utilisant le logiciel SRIM [37] en supposant que la densité d'AlAs est  $3.76 \text{ g/cm}^3$ . La profondeur moyenne de pénétration des ions d'Or accélérés à 1.3 MeV est de 248 nm, et le désordre longitudinal correspondant est de 56 nm.

### III.1.2.2. Recuit thermique et choix de la température de recuit:

Le choix de la température, la durée et l'atmosphère de recuit des échantillons d'AlAs avec une couche protectrice de GaAs par-dessus ne doit pas être arbitraire. D'après les lois de la thermodynamique des composés binaires semi-conducteurs des groupes III et V, il est nécessaire de tenir compte de la température de sublimation préférentielle ('congruent temperature' en anglais).



Celle-ci est entre 640 et 663 °C pour le GaAs [124, 125] et égale à 800 °C pour l'AlAs [126, 127]. Au-dessus de cette température, la pression d'évaporation de l'élément V (dans ce cas l'As) est plus importante que celle de l'élément III (Ga et Al) ce qui va conduire à l'évaporation de l'arsenic et par conséquent à la décomposition du matériau (qui est la matrice hôte ou la couche protectrice ou le substrat dans notre cas). Pour cette raison, nous avons procédé à des recuits thermiques rapides à 600 ou 650 pendant 1 ou 2 minutes.

### **III.1.2.3. Quelques paramètres de base de l'arséniure d'aluminium à 300 K.**

L'arséniure de gallium et l'arséniure d'aluminium sont des composés (matériaux) semiconducteurs de la famille des «III-V» car l'aluminium et le gallium se trouvent dans la colonne III et l'arsenic dans la colonne V du tableau de classification périodique des éléments. Les deux matériaux cristallisent dans la structure zinc-blende et possèdent des paramètres de maille presque identiques (5.66 Å pour l'AlAs et 5.63 Å pour le GaAs). Ils sont utilisés habituellement pour fabriquer les composants optoélectroniques, les diodes, les transistors et les cellules photovoltaïques. Mais dans le présent travail, nous les avons utilisés comme matrice hôtes pour les nanoparticules d'or vue leur haute résistance à l'amorphisation sous l'effet du bombardement ionique [131].

## III.2. Irradiation ionique

Nos échantillons sont irradiés par l'un des deux accélérateurs du laboratoire des faisceaux d'ions de l'université de Montréal : le Tandem ou le Tandetron. Les ions utilisés sont le Si, le Cu, l'In, et l'Au d'énergie comprise entre 2 et 50 MeV.

### III.2.1. Principe d'accélération des ions

Le principe de fonctionnement du Tandem est schématisé sur la figure III.3. Les ions sont créés dans la source à partir de composés solides ou gazeux. Les ions négatifs sont extraits de la source par un voltage positif. Ils sont, ensuite, focalisés puis accélérés jusqu'au terminal. L'énergie d'une particule chargée est égale à  $q \times V$  ou  $q$  est la charge de la particule et  $V$  est le potentiel dans lequel elle est accélérée. À leur arrivée au terminal les ions ont tous la même énergie. Le gaz « stripper », dans le tube, sert à éplucher les ions négatifs et la tension du terminal à les accélérer. À la sortie du tube d'accélération (ou le tube du terminal) les ions ont des énergies cinétiques différentes. L'aimant d'analyse assure le triage des ions suivant leurs masses et permet de sélectionner le type d'ion désiré à l'énergie voulue. L'aimant d'aiguillage oriente le faisceau vers la ligne du travail. La cage de Faraday entre l'aimant d'analyse et l'aimant d'aiguillage permet la mesure du courant de faisceau analysé.

Les échantillons irradiés sont fixés sur un bloc de cuivre qui peut être refroidi avec l'azote liquide afin d'évacuer l'énergie thermique apportée par le faisceau d'ions.

Afin que la zone implantée ou irradiée soit uniforme, le faisceau est balayé électrostatiquement sur une fente préalablement choisie. Les fréquences de balayage suivant x et y sont respectivement 64 Hz et 517 Hz. Les courants des faisceaux varient de quelques nano-ampères jusqu'à quelques microampères. Ils dépendent des courants à la source et des probabilités de création d'ions d'état de charge n.

La ligne d'implantation est équipée d'un système de pompage constitué d'une pompe mécanique qui permet d'atteindre un vide primaire de l'ordre de  $10^{-2}$  torrs, d'une pompe turbo-moléculaire qui permet de diminuer la pression d'avantage jusqu'à  $10^{-5}$  torrs, et d'une pompe cryogénique qui pousse le vide jusqu'à  $10^{-6}$  torrs.

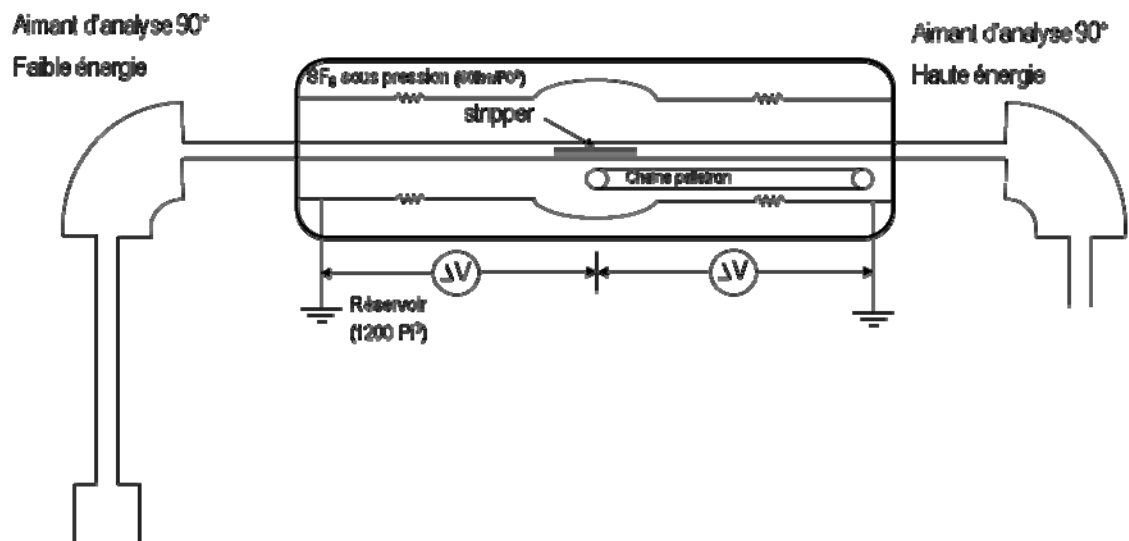


Figure III.3: Schéma d'accélération des ions selon le principe de fonctionnement du Tandem.

### **III.3. Techniques de caractérisation des nanocomposites étudiés**

#### **III.3.1. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)**

La Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford a été employée pour analyser qualitativement les échantillons des deux nanocomposites Au/SiO<sub>2</sub> et Au/AlAs. Elle nous a permis de déterminer la composition chimique des régions proches de la surface ( $\sim 1\mu\text{m}$ ), les concentrations des éléments ainsi que l'épaisseur des couches minces. L'accélérateur utilisé pour cette fin est le Tandatron (ligne -30). Les mesures RBS ont été réalisées à température ambiante, avec un faisceau d'He d'énergie de 1 à 3 MeV et un courant de 2 nA.

##### **a. Principe d'accélération des ions d'He**

Pour accélérer des ions d'He, on introduit le gaz inerte dans une chambre vide munie d'un filament enrobé de baryum. Le courant (25 A) qui passe dans le filament induit l'émission des électrons qui ionisent le gaz d'He. Le plasma ainsi formé est guidé par des aimants dans une autre chambre où les champs magnétiques vont le confiner. L'application d'une tension sur le plasma permet l'extraction des ions et la formation ainsi du faisceau. Pour transformer le faisceau en ions négatifs, on le passe dans un canal d'échange contenant la vapeur de lithium car ce dernier perd facilement ses électrons lors des collisions. Les ions négatifs seront dirigés, ensuite, vers un groupe de lentilles défecteurs (Q-snout) où

ils vont être alignés en x et en y avant de rentrer dans l'accélérateur. Une fois dans le tube d'accélération, les ions négatifs sont accélérés une première fois jusqu'au milieu, où ils vont être épluchés de leurs électrons par le gaz « stripper ». Les ions  $\text{He}^+$  et  $\text{He}^{++}$  seront accélérés une deuxième fois jusqu'au bout du tube d'accélération par la tension du terminal. En sortant de l'accélérateur le faisceau est refocalisé par un second groupe de lentilles défecteurs (Q-pole), puis il passe par un autre aimant qui permet le choix entre  $\text{He}^+$  ou  $\text{He}^{++}$ . Le faisceau est réaligné en x et y par des défecteurs magnétiques et rentre dans la chambre d'analyse.

#### **b. Analyse des spectres de retrodiffusion Rutherford**

Expérimentalement, on enregistre le nombre et l'énergie des ions rétrodiffusés après interaction avec l'échantillon. Le spectre initialement représenté en nombre de particules rétrodiffusées en fonctions des canaux ou d'énergie peut être converti en profil de concentration pour chaque élément présent dans l'échantillon. Les spectres RBS sont analysés en utilisant le logiciel RUMP [34]. L'opération est faite de façon itérative en supposant une composition et une épaisseur initiales de l'échantillon puis en ajustant la courbe calculée au spectre expérimental.

### III.3.2. Microscopie électronique en transmission

Puisque l'objectif principal du présent projet est l'étude de l'effet de l'irradiation ionique sur la morphologie des nanoparticules d'or enterrées dans une matrice, la microscopie électronique en transmission se révèle être essentielle au contrôle de l'évolution structurale de ces nanocomposites en fonction des paramètres du faisceau. Le microscope que nous avons utilisé est Jeol JEM-2100F. Ce microscope est équipé d'un canon à effet de champ fonctionnant à une tension d'accélération de 200 KV. Il est également équipé d'un spectromètre à rayons X à sélection d'énergie (EDS) pour l'analyse chimique. Sa résolution en imagerie peut atteindre 0.1 nm. Nous l'avons utilisé de façon systématique pour l'imagerie en champ sombre et en champ clair. L'imagerie en contraste Z (à l'aide du détecteur STEM champ sombre) nous a permis de délimiter les bords des particules d'or, lorsqu'on traçait les histogrammes de distribution de taille. Nous avons évalué régulièrement la cristallographie à l'aide de la diffraction des électrons et de l'imagerie à haute résolution. L'acquisition des spectres de dispersion en énergie de rayons X (EDX) en mode cartographie de concentration des éléments présents dans l'échantillon, nous a permis d'analyser chimiquement nos nanocomposites.

Les échantillons ont été préparés par polissage mécanique classique suivi par amincissement ionique (voir annexe 1). L'observation des nanocomposites Au/SiO<sub>2</sub> au MET n'était pas toujours facile. La charge négative accumulée à la surface des spécimens interagissait avec le faisceau d'électrons et empêchait ainsi

la prise d'images nettes. Pour cette raison, quelques échantillons ont été recouverts par une couche très fine de carbone pour évacuer la charge électrique négative accumulée à la surface des spécimens diélectriques ( $\text{SiO}_2/\text{Au}$ ).

### III.3.3. Mesure de transmission optique

Tous nos échantillons nanocomposites  $\text{Au}/\text{SiO}_2$  ont également été caractérisés par spectrophotométrie au moyen d'un appareil de marque *Lambda 19* de *Perkin-Elmer*. Cet appareil à faisceaux double, permet de mesurer la transmission ou l'absorbance à angle normal, dans une gamme de longueurs d'onde allant de 180 nm à 3200 nm, avec une résolution de 1 nm. Nos mesures ont été effectuées sur une plage allant généralement de 300 à 800 nm parce que les positions spectrales des deux bandes d'absorption correspondantes aux résonances plasmons de surface longitudinal et transversal d'Au dans la silice sont incluses dans cet intervalle.

Les mesures de transmission en polarisation *p* et *s* sont obtenues à l'aide d'un ellipsomètre *Vase* de *J.A. Woollam Co, Inc.* utilisé en mode transmission. Le porte-substrat rotatif monté sur le goniomètre haute précision de l'ellipsomètre nous a permis de mesurer les spectres de transmission polarisée à différents angles d'incidence.

### III.3.4. Spectroscopie Raman

La spectrométrie Raman est une technique optique non destructive qui permet d'analyser des échantillons de très petite taille (de l'ordre du micromètre cube). Elle peut fournir des informations rapides sur la composition de la structure cristalline ainsi que les propriétés électroniques des matériaux. Elle était intensivement employée pour étudier l'amorphisation des matériaux cristallins. Dans le présent travail, la spectroscopie Raman a été utilisée pour compléter les informations obtenues par RBS en mode canalisation, sur la résistance à l'amorphisation des deux matériaux AlAs et GaAs. Les spectres Raman Stokes ont été mesurés à la température ambiante, dans la configuration : rétrodiffusion  $Z(x,x)\bar{Z}$ , où  $Z$  et  $\bar{Z}$  représentent les directions de propagation des faisceaux laser incident et diffusés respectivement. Ces deux directions sont perpendiculaires à la surface de l'échantillon.  $x$  correspond au vecteur de polarisation dans le plan de la surface de l'échantillon. La ligne 532 nm du laser verdi-V6 a été employée avec une puissance maximum de 100 mW. Les spectres ont été enregistrés en utilisant un double spectromètre (U1000) équipé d'une caméra CCD de Silicium dont la résolution est de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Le temps d'acquisition a été fixé à 300 s. La profondeur de pénétration du faisceau laser dépend de la densité du matériau et de la quantité de défauts présents dans l'échantillon analysé. Dans le cas de nos échantillons, elle est plus grande que l'épaisseur de la couche protectrice du GaAs mais plus petite que celle d'AlAs. Le substrat de GaAs n'est pas sondé dans la géométrie utilisée dans cette mesure.



### III.3.5. Terminologie de l'irradiation par faisceaux d'ions et simulation

#### SRIM

Les prochains paragraphes sont consacrés à la terminologie et la simulation SRIM fréquemment utilisées dans le domaine d'irradiation par faisceaux d'ions.

**Fluence :** La fluence est le nombre de particules pénétrant dans le matériau cible par unité de surface. Parfois, elle est appelée dose par erreur. La fluence est exprimée dans ce document en (ions/cm<sup>2</sup>) ou seulement en (cm<sup>-2</sup>).

**Flux :** Le mot flux (du latin fluxus qui signifie écoulement) désigne le nombre de particules incidentes sur une cible par unité de surface et par unité de temps. Il est exprimé dans ce document en (ions.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>). Le terme peut être employé pour exprimer l'énergie des ions passants à travers une unité de surface pendant une seconde.

**Dose :** La dose est la quantité d'énergie déposée dans un matériau par unité de masse. Elle est exprimée en joule par kilogramme (J / kg) ou par gray (Gy) ou encore par radian (rad). La relation entre ces unités est donnée par l'expression suivante :

$$1 \text{ (J / kg)} = 1 \text{ (Gy)}.$$

**Parcours projeté de l'ion dans la cible:** Le parcours (range en anglais) est la longueur de la trajectoire d'une particule chargée traversant la matière avant qu'elle soit totalement arrêtée. Pour des ions (lents) de basse énergie ( $<10$  keV/uma), les collisions sur les noyaux atomiques conduisent à des changements aléatoires de la direction de la trajectoire. Pour des ions de hautes énergies (supérieures à quelques dizaines de keV/uma), les quantités d'énergie déposées sont petites par rapport à l'énergie initiale, les collisions inélastique n'influent presque pas sur la trajectoire qui reste pratiquement rectiligne. L'ion pouvant être diffusé par les noyaux de la cible fait que sa trajectoire n'est pas toujours rectiligne. Le parcours projeté  $R_p$  (projected range en anglais) suivant la direction d'incidence du faisceau est le terme conventionnel utilisé habituellement pour décrire cette grandeur physique. Dans la pratique, on a souvent besoin d'estimer la profondeur de pénétration des ions d'énergies données dans les matériaux irradiés. La figure III.4 est un exemple concret qui illustre l'influence de cette grandeur physique sur la morphologie des colloïdes irradiés par faisceau d'ions. On n'assiste à une déformation complète du colloïde que lorsque les ions passent complètement à travers le matériau (c.à.d. que lorsque le parcours projeté est supérieur ou égale à la taille des colloïdes) [19].

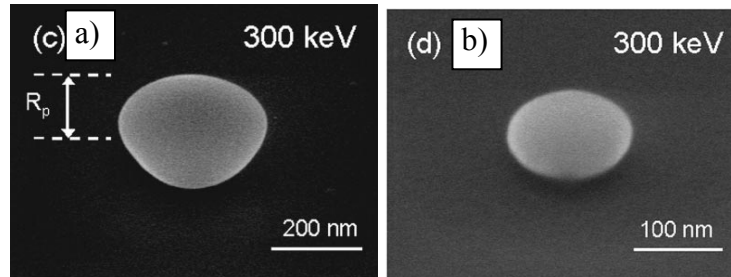


Figure III.4: Images de microscopie électronique à balayage des colloïdes de silice après irradiation par des ions de Xe d'énergie 300 keV, à une fluence de  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Les irradiations ont été effectuées à 85 K. Les diamètres des colloïdes utilisés sont 305 nm (a) et 125 nm (b). Le parcours projeté moyen ( $R_p$ ) des ions de Xe d'énergie 300 keV est indiquée dans la figure (a).

#### III.4. Simulation SRIM

Différents modèles semi-empiriques permettent de calculer le pouvoir d'arrêt et le parcours projeté des ions dans la matière condensée. Celui de Ziegler, Biersack et Littmark, décrit à l'origine dans leur livre « the Stopping and Range of Ions in Matter » [27], est fréquemment utilisé par l'intermédiaire de leur programme SRIM [34]. Ce dernier est basé sur la méthode de Monte-Carlo, qui consiste à simuler les interactions successives entre deux atomes pour pouvoir estimer les énergies et les déplacements des atomes projectiles et cibles. Une version d'essai de ce programme est disponible gratuitement sur internet.

Nous avons utilisé le logiciel SRIM pour calculer les pouvoirs d'arrêts électronique et nucléaire ainsi que la profondeur de pénétration et de la distribution spatiale des ions d'énergies données dans nos échantillons de densité volumique connue.

## **Chapitre IV : Article 1**

Ce chapitre présente nos tous premiers résultats sur les nanocomposites Au/SiO<sub>2</sub>. Nos échantillons sous forme de couches simples ou multiples sont analysés par RBS, MET et transmission optique. Le but de cette publication était de montrer l'influence directe des propriétés structurales sur les caractéristiques optiques. La largeur et la fréquence de résonance plasmon de surface des nanoparticules d'Au dépendent de la forme et la taille des nanoparticules ainsi que de la distance séparant ces dernières.

### **Contribution de l'auteur :**

J'ai effectué l'irradiation des échantillons avec l'accélérateur Tandem. J'ai pris toutes les mesures optiques (à l'école polytechniques). J'ai préparé les échantillons pour l'observation au microscope électronique en transmission, ce qui impliqué le découpage, le carottage, le polissage, le PIPS... J'ai analysé les résultats optiques, et les micrographes obtenus par microscopie électronique en transmission afin de déterminer la taille des nanoparticules. J'ai rédigé la première version de l'article. Les suggestions des co-auteurs ont, par la suite, permis d'obtenir la version finale qui est déjà publiée.

# Deformation, alignment and anisotropic optical properties of gold nanoparticles embedded in silica

C. Harkati Kerboua<sup>a</sup>, J.-M. Lamarre<sup>b</sup>, L. Martinu<sup>b</sup>, and S. Roorda<sup>a,\*</sup>,

<sup>a</sup> Physics Department, Université de Montréal, CP 6128, succ. Centre-ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3J7

<sup>b</sup> Department of Engineering Physics, École Polytechnique de Montreal, CP 6079, succ. Centre-ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3A7

Published in: **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 257 (2007) 42–46.**

## Abstract

Gold/silica composite films with single and multilayer structures were fabricated by simultaneous gold sputtering and plasma-enhanced chemical vapor deposition of SiO<sub>2</sub>. Heating during or after deposition was performed to control particle size. Samples were irradiated, at liquid nitrogen temperature, using 15 MeV Cu<sup>3+</sup> ions or 27.5 MeV In<sup>7+</sup> ions. Microstructural analysis by transmission electron microscopy revealed that spherical or nearly spherical gold nanoparticles were transformed during the irradiation into prolate ellipsoids whose long axis is along the ion beam direction. The optical absorption band attributed to surface plasmon

resonance of gold particles was located at 520 nm for single layer films and at 602 nm for multilayer structures. After ion irradiation, this band splits into two polarization-dependent bands whose positions strongly depend on the size, aspect ratio and alignment of the nanorods.

\* Corresponding author. Tel: 1-514-343-6111 ext. 2076, Fax: 1-514-343-6215.

PACS: 61.80.Jh; 61.46.Df

*Keywords:* Nanocomposites, Ion Irradiation, Nanorods, Surface Plasmon Resonance, Gold.

#### **IV.1. Introduction**

The electrical, magnetic and optical properties of nanoparticles embedded in a dielectric matrix drastically differ from the corresponding bulk properties and strongly depend on their size, shape, inter-particle distance and surrounding medium [1]. The fabrication and characterization of these materials is a very active field of research motivated by their potential applications in optical and optoelectronic devices [2-3].

Noble metal particles strongly absorb the electromagnetic field around a certain frequency in the visible region. This phenomenon is known as surface plasmon resonance (SPR) [1,4-5]. In the case of nanorods the SPR splits into two bands: a longitudinal mode along the long axis of the rod and a doubly-degenerated transversal mode along both short axes [1,3,4,6]. If the nanorods are aligned, the microstructure is anisotropic which leads to optical properties that depend on the light incidence angle and polarization.

Different methods allow the preparation of metal nanoparticles with regular and irregular shapes. This includes ion implantation [7], sputtering [8], evaporation [9], chemical and electrochemical methods [6], sol-gel [10] and hybrid techniques combining, for example, sputtering and plasma enhanced chemical vapor deposition [11-16]. Most of these methods produce randomly oriented nanorods. Among the techniques used to obtain nanorod particles [14,17-19], ion



implantation offers the advantage of allowing the control of both alignment and aspect ratio of the irradiated particles. In the present work, we have used heavy ion irradiation to tailor the shape of gold nanoparticles embedded in silica and to induce anisotropic optical properties.

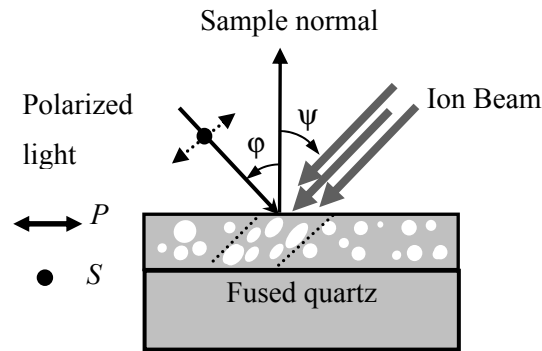
#### **IV.2. Experimental details**

Gold/dielectric nanocomposite films with single and multilayer structures were deposited onto fused silica substrates by a hybrid technique combining pulsed-DC gold sputtering and plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) with  $\text{SiH}_4/\text{O}_2$  chemistry. Single layer nanocomposite Au/ $\text{SiO}_2$  films were deposited at room temperature using a method described elsewhere [14]. Subsequent annealing at  $900^\circ\text{C}$  for 9 hours was used to increase the size of gold nanoparticles. To fabricate the multilayer structures, Au/ $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  layers were deposited alternately during 3.5 s and 60 s respectively, onto substrates heated at  $340^\circ\text{C}$ . Gold was sputtered from a pure gold target in Ar using a pulse frequency of 350 kHz and a pulse length of 1.4  $\mu\text{s}$ . The peak power delivered to the target was 500 W. Heating during deposition led to the growth of gold nanoparticles via surface diffusion. PECVD of  $\text{SiO}_2$  was performed using  $\text{SiH}_4/\text{O}_2$  chemistry with an RF input power of 40 W and a self-bias potential of -340 V. The total pressure of the three gases (Ar,  $\text{O}_2$  and  $\text{SiH}_4$ ) introduced into the reactor was 60 mTorr. Silica deposition parameters were kept constant during the growth of the Au/ $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  layers. The samples were then irradiated, at liquid nitrogen temperature, with

27.5 MeV  $\text{In}^{7+}$  or 15 MeV  $\text{Cu}^{3+}$  ions, either perpendicularly or at an angle ( $\psi$ ) of  $45^\circ$  with respect to the sample normal.

The gold amount was determined by Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) using 2 MeV  $\text{He}^{2+}$  ions. Simulation spectra gave the following results:  $2.1 \times 10^{16}$  at./ $\text{cm}^2$  for single layer films, and about  $1.0 \times 10^{16}$  at./ $\text{cm}^2$  per layer in the multilayer structure. Transmission electron microscopy (TEM) was performed at 200 kV. TEM specimens were prepared using mechanical polishing and ion thinning. Computer software [20] was used to analyze the size and size distribution of particles.

Optical transmission spectra from 300 to 800 nm were obtained at room temperature using an ellipsometer in order to control the light polarization direction. Transmission measurements were normalized using the transmission of fused silica substrate. The geometry of the optical measurements is shown in Figure 1. The incident angle of light ( $\phi$ ) and ions ( $\psi$ ) are defined relative to the sample normal. The ion beam direction, the incident light direction and the surface normal are in the same plane. The electric field is parallel to this plane in  $P$  polarization and perpendicular to it in  $S$  polarization. Note that the variation of the angle  $\phi$  allows one to excite the longitudinal mode, the transversal mode or both.



**Figure 1:** Schematic representation of an irradiated sample with single layer structure. The implantation angle  $\psi$  and the light incidence angle  $\phi$  are defined relative to the sample normal.

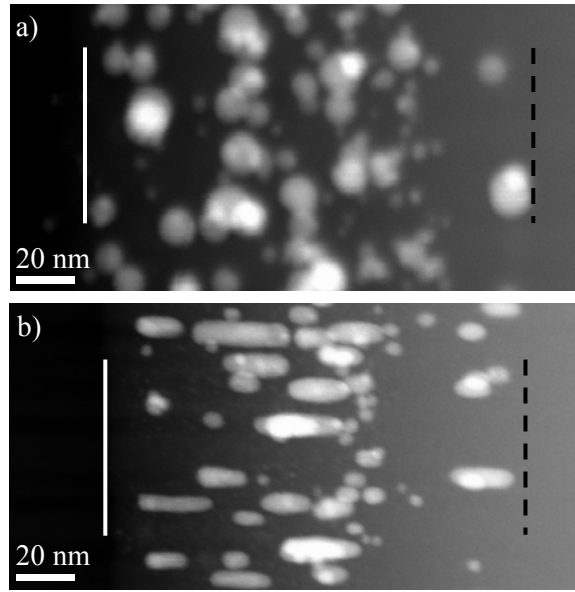
### IV.3. Results and discussion

#### IV.3.1. Low gold concentration single layer structures

Figure 2 shows cross-sectional scanning transmission electron microscopy (STEM) dark field micrographs of annealed nanocomposite films (a) before and (b) after irradiation with 15 MeV  $\text{Cu}^{+3}$  ions at a fluence of  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. Gold nanoparticles appear bright whereas the silica matrix appears more or less dark depending on its thickness. One can see a layer of roughly spherical gold particles embedded in the silica matrix. There is also a row of gold nanoparticles at the film-substrate interface related to the procedure of preparation. In Figure 2.a, we can observe a bimodal particle size distribution. The mean sizes of small and large

particles deduced from the size distribution histogram (not shown here) are  $(6.0 \pm 0.5)$  nm and  $(11.0 \pm 0.5)$  nm, respectively. The thickness of the gold/silica film is about  $(270 \pm 20)$  nm determined from pictures not shown here. Combining this value with RBS results, we can evaluate the gold volume fraction equal to 1.3%. The STEM picture of a perpendicularly irradiated (15 MeV  $\text{Cu}^{3+}$ ,  $\psi = 0^\circ$ ) sample shows prolate ellipsoids (nanorods) aligned in the same direction as the ion beam (Figure 2.b). The spherical gold nanoparticles were deformed into ellipsoids by ion irradiation. Similar deformation phenomena have been observed in irradiated gold-silica colloids [19] and Co particles embedded in bulk silica glass [21].

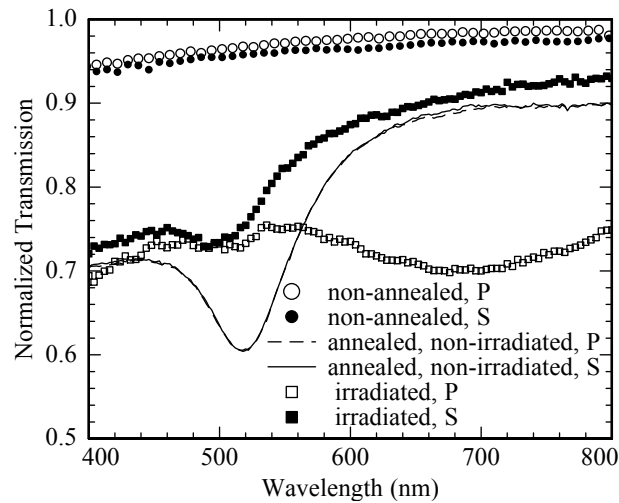
Optical transmission spectra corresponding to as-deposited, annealed, and annealed and irradiated samples are shown in Figure 3 (see Figure 1 for a description of the measurement geometry). As-deposited single layer Au/SiO<sub>2</sub> films show little absorption in the visible region, whereas after annealing an SPR absorption band appears around 520 nm. As a consequence, as-deposited samples are brownish but still highly transparent, while annealed samples exhibit a red-pink color. In the case of an as-grown single layer structure, the average size of metal clusters is less than 1 nm and the transmission spectra do not exhibit an absorption band. Only after the cluster size was increased (between 2 and 20 nm, see figure 2) can the absorption band be observed [14].



**Figure 2:** Cross-sectional dark field STEM images of an annealed Au/SiO<sub>2</sub> nanocomposite film with single layer structure before a) and after b) 15 MeV Cu<sup>+3</sup> irradiation with a fluence of 10<sup>15</sup> ions/cm<sup>2</sup>. Solid white line and dashed black line indicate the sample surface and the substrate-layer interface, respectively.

*S* and *P* polarized transmission spectra of annealed samples are identical indicating that the gold nanoparticles are spherical and thus the composite film is isotropic. For comparison, spectra of an ion beam irradiated sample measured at  $\varphi = 60^\circ$ , are presented in Figure 3. For *S* polarization, the spectrum shows a resonance at about 500 nm which is very close to the SPR of spherical particles. For *P* polarization, the SPR is separated into two bands corresponding to the oscillation of the free electrons along the short and long axes of the excited ellipsoids. The first SPR band (transversal mode) is located at  $(500 \pm 5)$  nm and the second one (longitudinal mode) is at  $(690 \pm 10)$  nm. These positions depend on the size and

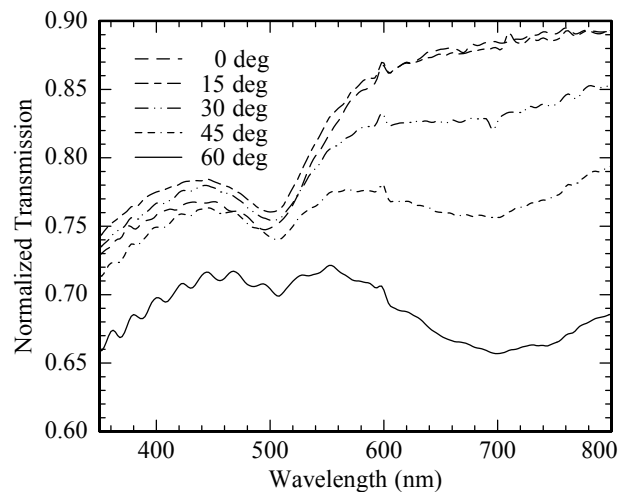
aspect ratio of the nanorods [4,6]. The blue-shift of the transversal mode is smaller than the red-shift of the longitudinal mode, in part because the small axis length changes much less than that of the long axis during deformation (see Figure 2). The width of the longitudinal mode is relatively large, which we attribute to broadening due to the wide distribution of the aspect ratios.



**Figure 3:** *P* and *S* polarization transmission spectra of gold/silica films: as deposited, annealed non-irradiated, and annealed and irradiated with 15 MeV  $\text{Cu}^{+3}$  at a fluence of  $10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Figure 4 shows *P* polarization transmission measurements at different light incidence angles ( $\phi$ ) for a sample ion irradiated perpendicularly to its surface ( $\psi = 0$ ). At normal light incidence, *S* and *P* transmission spectra are superimposed because they represent the optical responses of the two equivalent small axes of prolate ellipsoids (see Figure 1). *S* polarization spectra (not shown here) do not exhibit special features as the angle is varied. However, *P* polarization curves show that the amplitude of both SPR modes (transversal and longitudinal) vary

with  $\phi$ . The splitting of the SPR bands is easily observed at high incidence angle ( $\geq 30^\circ$ ). The differences in the transmission amplitudes can be attributed to a change in reflectivity with  $\phi$ . These observations can be explained by a simple geometrical analysis: *S* polarization electric field excites the short axis mode for all angles, while *P* polarization electric field excites both modes.



**Figure 4:** *P* polarization transmission spectra at various incidence angles ( $\phi$ ) for a sample perpendicularly ( $\psi = 0^\circ$ ) irradiated with 15 MeV  $\text{Cu}^{+3}$  beam at a fluence of  $10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>.

#### IV.3.2. High gold concentration multilayer structures

This section reports the results obtained for Au/SiO<sub>2</sub> films with a multilayer structure. Figure 5 shows selected cross-section and plan view TEM pictures of gold/silica films with multilayer structure before and after ion irradiation. The plan

view (Figure 5.a) shows a thick region with two superimposed gold/silica layers and a thin region (beside the hole) with only one Au/SiO<sub>2</sub> layer. One can see that small gold particles are nearly spherical while larger ones have an irregular shape (see also Figure 5.b). Most gold particles are well isolated and only some of them are connected, forming large particles with an irregular shape. The first inset in Figure 5.b shows the electron diffraction pattern with concentric rings corresponding to (111), (200), (220) and (222) planes. This indicates polycrystalline gold, but it does not suggest any preferred plane orientation.

Closer examination of TEM images reveals that the nanoparticles are polycrystalline and that the film has a well defined multilayer structure. The second inset in Figure 5.b shows the particle size distribution with a Gaussian fit. The mean size of gold particles is  $(19 \pm 1)$  nm. In Figure 5.b, solid, dotted and dashed lines indicate, respectively, the surface, the film-substrate interface and the interfaces between silica and gold/silica layers. The thicknesses of deposited layers were determined as follows: silica  $(9 \pm 2)$  nm, gold-silica  $(19 \pm 2)$  nm, silica  $(9 \pm 2)$  nm and gold-silica  $(19 \pm 2)$  nm for a total thickness of  $(56 \pm 4)$  nm. By combining these thicknesses with the RBS results we determine the gold volume fraction of the first (8.0%) and second (9.5%) gold-silica layers. After ion irradiation, the gold particles were deformed into prolate ellipsoids (Figure 5.c). The gold particles of the two layers appear aligned in the direction parallel to the ion beam and are well separated in the direction perpendicular to it. Some particles smaller than 8 nm remain spherical; this is probably related to an increasing role of surface energy as the particles get smaller.



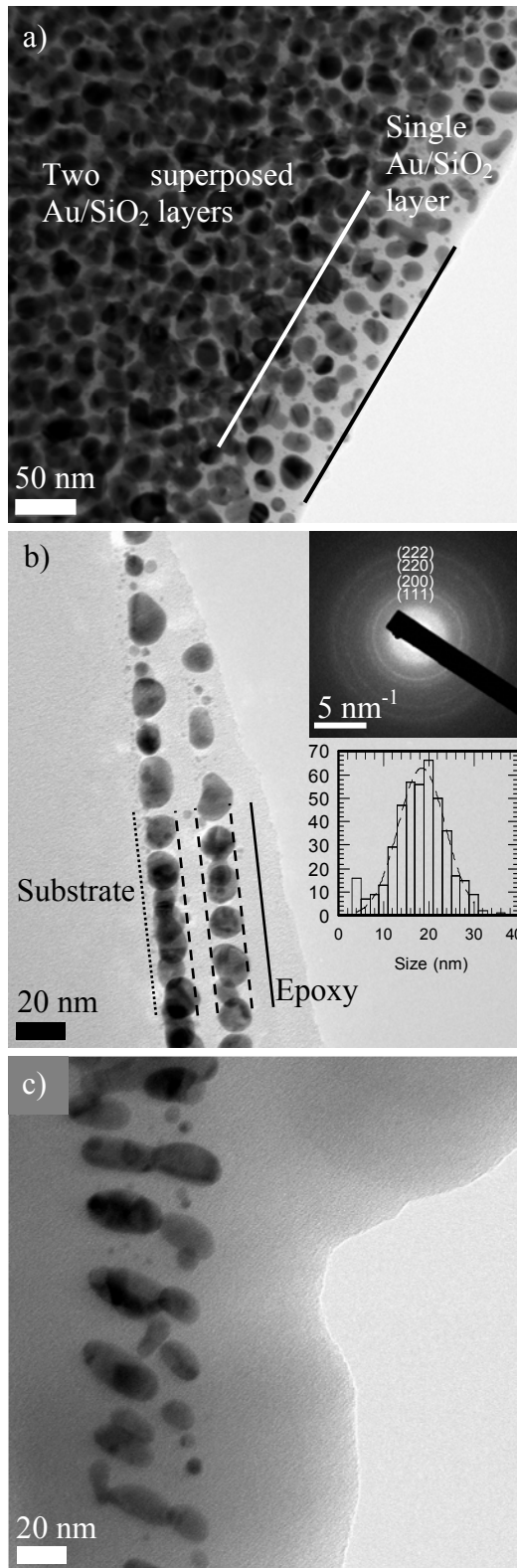
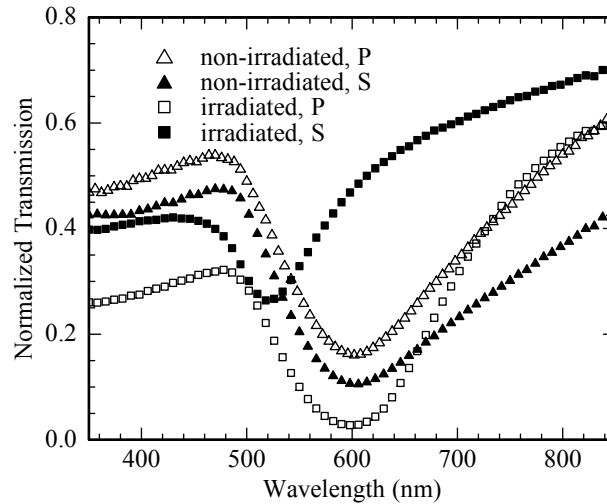


Figure 5: a) Plan view and b) cross-sectional TEM images of as deposited gold/silica multilayer. The first inset in b): electron diffraction pattern. Second inset: particle size distribution with a Gaussian fit. c) Cross-sectional TEM micrograph of the same sample after irradiation with  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, 27.5 MeV In<sup>7+</sup> at 45° incidence.

*P* and *S* transmission spectra of gold/silica composite films with multilayer structure before and after irradiation by 27.5 MeV  $\text{In}^{+7}$  ions at a fluence of  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> are shown in Figure 6. The as-grown sample strongly absorbs optical radiation at 602 nm. The SPR is located at the same spectral position for *P* and *S* polarizations and its width is roughly equal to 190 nm in both cases. The width of the absorption band is related to a large distribution of particle size. After ion irradiation the longitudinal band remains close to its initial position, whereas the transversal band is blue-shifted from 602 nm to 520 nm. Moreover, the transversal band has narrowed to 100 nm.

A closer inspection of TEM pictures shows that in the direction perpendicular to the ion beam the inter-particles distances increase and their size decreases, which leads to a blue shift of the transversal band, as observed. Dilute solutions of gold particles can appear orange, red, purple or blue as their size varies from 1 nm up to 500 nm [4,5,15,16]. As-grown samples exhibit a range of colors from pseudo-metallic gold to transparent blue in reflected light. After ion irradiation, the nanocomposite films change their color from blue to pink. A blue color is usually characteristic of particles larger than 60 nm. Since the particles in our samples are much smaller than this value (from 4 to 32 nm, as determined by TEM), we suggest that the small inter-particle separation leads to dipole interaction. After irradiation, this separation is larger enough (see Figure 5.c), leading to a weak interaction and hence giving rise to a pink color.



**Figure 6:** *P* and *S* polarization transmission spectra ( $\phi = 45^\circ$ ) for as-deposited and irradiated regions using 27.5 MeV  $\text{In}^{+7}$  ions at a fluence of  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> ( $\psi = 45^\circ$ ).

### IV.3.3. Comparison of SPR properties for single and multilayer films

The samples shown in this work exhibit an absorption band associated with the SPR absorption. However, the position and width of the absorption band depend on the precise microstructure of the material. For example, for the single layer sample with a relatively low gold concentration, the maximum absorption is located at 520 nm, whereas samples with a higher gold concentration exhibit a maximum at 602 nm. The size of the gold nanoparticles before annealing depends on the gold concentration and on the temperature of the substrate during deposition. Although the particle size distribution varies somewhat (2-20 and 4-32 nm, respectively) the shifts and the broadening are too large to be explained

completely by the size effects, such as electron d-screening [20]. We suggest that the contribution of dipole coupling is important when the inter-particle distance is small. In fact, for composite materials, the dielectric matrix can reduce the dipole coupling between the gold particles or eliminate it completely (if the particle spacing is larger than twice the particle radius). When the spacing is reduced, which is the case for our samples with multilayer structure, dipole interactions become important and lead to the red-shift and the broadening of the plasmon band. A similar effect has been observed in gold-silica colloids with a variable silica shell thickness [5].

Both materials appear to behave in a similar fashion once exposed to ion irradiation. The multilayer samples, in spite of the small amount of silica in between the gold particles, exhibit the same deformation from spherical particles to prolate ellipsoids. SPR splitting is observed for both structures. We conclude that along the particle's short axis ( $S$ ), the optical response of single and multilayer systems is similar. On the contrary, along the particle long axis ( $P$ ), we observed a red-shift in the single layer structure, while no shift is apparent in the multilayer structure.

#### **IV.4. Conclusion**

We have prepared gold/silica nanocomposite films with single and multilayer structures and different gold concentrations using a hybrid PECVD/sputtering

method. Heating during or after the growth of Au/SiO<sub>2</sub> films allowed the gold to agglomerate into nearly spherical particles of 2–32 nm in diameter. Ion irradiation with high energy ( $\geq 15$  MeV) heavy ions (Cu<sup>3+</sup> and In<sup>7+</sup>) deformed the spherical gold particles into nanorods aligned in the same direction as the ion beam. The optical properties were anisotropic and strongly depended on the polarization and the direction of the nanorods alignment. This ion bombardment approach represents an attractive method to tailor the shape, aspect ratio and alignment of the metal nanoparticles. By modifying the microstructural characteristics, one can thus control the SPR properties such as spectral position, amplitude and width.

### **Acknowledgements**

The authors would like to thank L. Godbout, R. Gosselin and M. Chicoine for operating the accelerators, J.-P. Masse (from (CM)<sup>2</sup> of École polytechnique de Montréal) for his help with TEM. The authors also acknowledge the financial support provided by NSERC, VRQ (NanoQuébec) and FQRNT (RQMP).

### **References:**

- [1] S. Link, M.B. Mohamed, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 3073.
- [2] H. Zeng, J. Qiu, Z. Ye, C. Zhu and F. Gan, *Journal of Crystal Growth*, **267** (2004) 156.

- [3] S. Link and M. A. El-Sayed, J. Chem. Phys., **114** (2001) 2362.
- [4] C.F. Bohren, D.R. Huffman, in: Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley, New York, 1998.
- [5] P. Mulvaney, MRS Bull., **26** (2001) 1009.
- [6] S. Link and M.A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B, **103** (1999) 8410.
- [7] O. Pena, L. Rodriguez, J.C. Cheang-Wong, P. Santiago, A. Crespo-Sosa, E. Munoz, A. Olivier, Journal of Non-Crystalline Solids, **352** (2006) 349.
- [8] [H. B. Liao](#), [Weijia Wen](#), and [G. K. L. Wong](#), J. Appl. Phys., **93** (2003) 4485.
- [9] B. [Satpati](#), J. [Ghatak](#), B. [Joseph](#), T. [Som](#), D. [Kabiraj](#), BN. [Dev](#), PV. Satyam, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, **244** (2006) 278.
- [10] D. [Buso](#), M. [Guglielmi](#), A [Martucci](#), G. [Mattei](#), P. [Mazzoldi](#), C. [Sada](#), ML. [Post](#), Nanotechnology, **17** (2006) 2429.
- [11] D. Dalacu and L. Martinu, J. Appl. Phys., **87** (2000) 228.
- [12] D. Dalacu and L. Martinu, Appl. Phys. Lett., **77** (2000) 4283.

- [13] D. Dalacu and L. Martinu, *J. Opt. Soc. Am. B*, **18** (2001) 85.
- [14] J.-M. Lamarre, Z. Yu, C. Harkati, S. Roorda, and L. Martinu, *Thin Solid Films*, **479** (2005) 232.
- [15] L. Martinu, *Sol. Energy Mate.*, **15** (1987) 21.
- [16] L. Martinu and H. Biederman, "Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers", (R. d'Agostino, ed.), Academic Press, Boston, 1990, p. 269.
- [17] B. M. I v. d. Zande, M. R. Böhmer, L. G. J. Fokkink, and C. Schonenberger, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 852.
- [18] G. L. Hornyak, C. J. Patrissi, and C. R. Martin, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 1548.
- [19] S. Roorda, T. Van Dillen, A. Polman, C. Graf, A Van Blaaderen, and B. J. Kooi, *Adv. Mater.*, **16** (2004) 235.
- [20] Clemex vision <sup>TM</sup>, Version 3.0, copyright © 1990-1999, Clemex Technologies Inc.

[21] M. Gilliot, A. En Naciri, L. Johann, C. d'Orléans, D. Muller, J.P. Stoquert and J.J. Grob, *Superlattices and Microstructures*, **36** (2004) 161.

[22] V.V. Kresin, *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 1844.



## Chapitre V : Article 2

Ce chapitre est constitué d'un article soumis à Physical Review B. Il met à l'analyse l'ensemble des résultats des mesures optiques recueillis sur une série d'échantillons Au/SiO<sub>2</sub> et leur comparant qualitativement avec les calculs de températures dans une trace ionique correspondantes à l'énergie libérée durant le passage d'un ion dans l'or ou dans la silice. En plus des quelques résultats secondaires très intéressants, le résultat principal de cet article était la proposition d'un scénario pour les mécanismes de déformation des nanoparticules d'Or enterrées dans la silice.

### Contribution de l'auteur :

J'ai effectué l'irradiation des échantillons en utilisant les accélérateurs Tandem et Tandetron. J'ai pris le soin de bien évaluer les erreurs qui peuvent être commises sur les flux des faisceaux d'ions et les fluences implantées. J'ai pris toutes les mesures optiques. J'ai préparé les échantillons pour l'observation au microscope électronique à transmission (découpage, carottage, polissage et PIPS). J'ai analysé les résultats optiques, et les micrographes obtenus par microscopie électronique en transmission. J'ai constituées toutes les courbes présentées dans ce travail. J'ai rédigé la première version du papier. Les co-auteurs ont revu et révisé. Quelques itérations étaient nécessaires pour aboutir à la version soumise pour publication.

## **Elongation of gold nanoparticles by swift heavy ion irradiation: Surface plasmon resonance shift rate dependence on the electronic stopping power**

C. Harkati Kerboua<sup>a</sup>, S. Roorda<sup>a</sup>, J.-M. Lamarre<sup>b</sup>, and L. Martinu<sup>b</sup>.

<sup>a</sup> Physics Department, Université de Montréal, CP 6128, succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3J7

<sup>b</sup> Department of Engineering Physics, École Polytechnique de Montreal, CP 6079, succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3A7

### **Abstract**

Gold nanoparticles embedded in a silica matrix were irradiated with 2 to 40 MeV Cu or Si ions at fluences ranging from  $1 \times 10^{13}$  to  $4 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, while cooled at liquid nitrogen temperature. The deformation of the gold nanoparticles from spheres to prolate ellipsoids with major axis parallel to the ion beam was followed by transmission measurements using *P* and *S* polarized light. For a fixed ion energy, the longitudinal surface plasmon resonance (SPR) at 520 nm is linearly red-shifted with an increase of the ion fluence up to a certain value where it reaches a plateau indicating that a maximum aspect ratio is obtained. The wavelength shift at saturation was found to depend on the ion energy and reaches 40 nm. The SPR shift was also used to measure the electronic stopping power

dependent deformation rate and to deduce that an electronic stopping power threshold of  $(1.9 \pm 1.1)$  keV/nm is required for shape transformation of the embedded gold nanoparticles. Analysis by transmission electron microscopy shows that large ( $d > 10$  nm) particles are more elongated than smaller ones. Our data imply that the mechanism of gold nanoparticles elongation requires both the silica matrix and the nanoparticles to melt following the passage of the swift heavy ion and that the elongation is due to the relief of stress in the gold nanoparticle which had built up as a consequence of the deformation of the surrounding silica matrix.

\* Corresponding author. Tel: 1-514-343-2076, Fax: 1-514-343-6215,

PACS: 78.67.Bf.

*Keywords:* Ion irradiation, Electronic stopping power, Nanorods, Longitudinal Surface Plasmon Resonance, Gold.

## VI.1. Introduction

Ion irradiation produces many effects on condensed matter such as anisotropic deformation at constant volume of single colloidal particles [1,2] and glass foils [3,4], wafer curvature of thin films constrained on substrates [5-7], densification [6] and phase transformation [8]. Among these examples, we investigated in a previous paper the spherical gold-silica core-shell colloid system [9]. The silica shells were shown to transform into oblate ellipsoids with their minor axis parallel to the ion beam whereas the gold cores deformed into prolate ellipsoids with their major axis parallel to the ion beam. Simply put, the silica shell shrinks in the direction of the ion beam whereas the gold core elongates. In order to go beyond an incomplete description of this process, we have prepared and investigated Au nanoparticles embedded in silica films [10-12] as it was shown that Au particles deform more efficiently if the surrounding silica shell is thick [9]. The mechanism responsible for the deformation of the nanoparticles has not been uniquely identified, but it appears that the anisotropic deformation of the surrounding matrix plays an essential role. The electronic, magnetic, and optical properties of metallic nanoparticles embedded in a dielectric matrix are very interesting and depend strongly on the nanoparticle size, shape, orientation, interparticle distance, and environment. The fabrication, modification, and characterization of these heterogeneous nanocomposite materials is an active field of research motivated by the potential applications in optical and optoelectronic devices [13-14], biosensing [15], and in medical applications [16].

When ions are slowed down in condensed matter they deposit a vast amount of energy within a small material volume during a short time. This energy is lost via two distinct mechanisms: i) elastically by scattering of the projectile nucleus on the target nuclei, and ii) inelastically by ionization and electronic excitation of target atoms [3, 17]. Both mechanisms strongly depend on the kinetic energy of the incident ion. For high energy heavy ions, electronic interactions dominate and the ion loses energy at a rate of a few keV per nm. During a short period of time, the system within a small localized region around the ion trajectory is far from equilibrium due to a high density of highly excited electrons. The subsequent energy transfer to the atomic network was explained by two models: the thermal spike model [18, 19] and the ion spike model, also known as Coulomb explosion [20]. In the first model, the energy is thermalized by electron-phonon coupling and leads to the increase of local temperature. In the second one, kinetic energy of electrons allows them to move far from atoms creating ions. The mutual electric repulsive forces between the positive ions lead to ionic coulomb explosion. Hybrid models were also proposed [21, 22].

The deposited energy during ion irradiation can affect the crystalline structure, the morphology and other properties of irradiated materials. In particular, amorphous targets can suffer macroscopic deformation, known as anisotropic growth or ion hammering, whereby a thin film becomes thinner and wider upon ion irradiation. This plastic deformation process has been described by

a viscoelastic model proposed by Trinkaus [23, 24] and a hammering model proposed by Klaumünzer [25, 26]. In the first model, the phenomenon is attributed to energy loss and it occurs efficiently at high electronic stopping powers. For intense electronic excitations, a cylindrical region around the ion trajectory is heated and the shear stresses induced by the thermal dilatation are relaxed. The residual strains freeze-in upon cooling down. In the second one, a computer simulation of the relaxation of mechanically polarised material is used to estimate the plastic flow. The viscoelastic model and ion hammering explain with success the deformation of amorphous colloids but not the resistance to deformation of crystalline ones. Other models were also proposed to explain materials plastic deformation like: Ostwald ripening and creep deformation proposed by D'Orléans [27], and generation-relaxation of stress proposed by Brongersma [6].

The viscoelastic model does not explain the deformation of core-shell colloids or nanoparticles embedded in an amorphous planar matrix. In the current paper, we present experimental results that shed new light on possible physical deformation mechanisms of gold nanoparticles embedded in silica matrix. Moreover, we will show by modeling the SPR position that the anisotropic deformation induced by ion irradiation can be controlled by the fluence, the energy and the nature of the ion beam. We will focus our attention on the role of the electronic stopping power in the modification of the optical and structural properties of gold/dielectric nanocomposite films. The temperature within the ion track will also be estimated.

## VI.2. Experimental methodology

Gold/silica nanocomposite films were deposited on fused silica substrates by simultaneous sputtering of a pure gold target and plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) of SiO<sub>2</sub> using a SiH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> gas chemistry. High temperature (900°C) annealing in ambient atmosphere for 9 hours was used in order to increase the size of gold particles. These two preparation steps were studied and described in detail earlier [10].

A series of identical samples (~ 200 nm thick and 1.8% at. gold concentration) were irradiated with 2 to 40 MeV Si and Cu ions accelerated using Tandem or Tandetron accelerators. During the ion implantation, samples were mounted on a liquid nitrogen-cooled copper block. All samples were implanted at 45° off the surface normal. The ion beam was electrostatically scanned to uniformly irradiate several areas (0.5×1.5 cm<sup>2</sup>) of the same sample. The base pressure during ion irradiation was 1×10<sup>-6</sup> torr (1.33×10<sup>-4</sup> Pa). The ion beam fluence ranged from 1×10<sup>13</sup> to 4×10<sup>15</sup> ions/cm<sup>2</sup>. The beam flux was maintained between 6×10<sup>10</sup> and 8×10<sup>11</sup> ions/cm<sup>2</sup>.s. The initial charge state of the ions varied from Si<sup>+</sup> to Si<sup>7+</sup> and from Cu<sup>2+</sup> to Cu<sup>7+</sup>. The SRIM code [28] was used to calculate the projected ranges  $R$ , the electronic  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{elec}$  and nuclear  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc}$  energy losses in silica for different irradiating ions (Si and Cu), and energies (2 to 40 MeV). We assumed a SiO<sub>2</sub> density equal to 2.32 g/cm<sup>3</sup>. The results confirm that the projected ranges are much larger than the Au/SiO<sub>2</sub> films thicknesses for all used energies.

This means that most of the ions will end their trajectory in the substrate region, after irradiating the nanocomposite throughout its thickness. For each energy value, the electronic energy loss is considerably greater than the nuclear energy loss. Therefore, most of the engendered morphological and structural modifications in irradiated nanocomposite samples will result from electronic interactions.

The optical response and microstructural properties of gold nanoparticles before and after irradiation were investigated. Polarized transmission measurements were performed on a variable angle spectroscopic ellipsometer (VASE, J.A. Woollam). Transmission electron microscopy (TEM) observations were carried out using a JEOL JEM 2010F scanning transmission electron microscope operating at 200 kV and equipped with a Gatan imaging filter (GIF). The examined TEM specimens were prepared in cross-sectional orientation using a conventional technique for mechanical polishing and ion thinning. The ion thinning was performed using a Precision Ion Polishing System (PIPS).



### VI.3. Results and discussion

#### V.3.1. Size/shape versus fluence correlation

Figure 1 shows cross-section TEM pictures of Au/SiO<sub>2</sub> nanocomposite films after irradiation with 8 MeV Cu<sup>+3</sup> ions at two fluences: 2.5×10<sup>14</sup> and 1.5×10<sup>15</sup> ions/cm<sup>2</sup>. One can see that spherical and ellipsoidal gold particles are present in both irradiated samples. The deformation is more marked in the high fluence case (Fig. 1.b). The long axes of the ellipsoidal nanoparticles are aligned with the direction of the ion beam, indicated by an arrow in each of the two panels. We have measured the long (*c*) and short (*a*) axes of each ellipsoidal gold nanoparticle and calculated an effective particle diameter ( $2r_{eff}$ ) corresponding to the diameter of a sphere of same volume ( $\frac{4}{3}\pi a^2 c = \frac{4}{3}\pi r_{eff}^3$ ). The aspect ratio (*c/a*) was evaluated and plotted versus  $2r_{eff}$  before and after irradiation with 8 MeV Cu ions in Figure 2, comparing the results. In non-irradiated samples, all gold particles are spherical and their size does not exceed 14 nm. After irradiation the shape of the majority of the metallic particles changes from spherical to ellipsoidal (*c/a* ≠ 1) with different aspect ratios. The maximum aspect ratio and effective particle size observed at a fluence of 2.5×10<sup>14</sup> ions/cm<sup>2</sup> are smaller than those obtained for 1.51×10<sup>15</sup> ions/cm<sup>2</sup>. Figure 2 also shows that the most elongated particles are those which have the largest effective size and that most of those which remain spherical are small. The volume of the majority of particles

increases with ion fluence, which was of course not observed in our earlier experiments involving core-shell colloidal particles [9]. Thus, the elongation of gold particles is not exclusively caused by a direct transformation like in the colloids case [9]. At least one of three other phenomena seems to occur during ion irradiation: coalescence, Ostwald ripening, or growth from Au atoms still in solution. Indeed, when STEM pictures taken before and after irradiation at high magnification were analyzed (not shown here), very small gold clusters with size lower than 1 nm were observed in irradiated samples but were not present in non-irradiated ones. These could be pre-existing particles that have almost dissolved (Ostwald ripening) or newly formed particles from Au atoms still in solution.

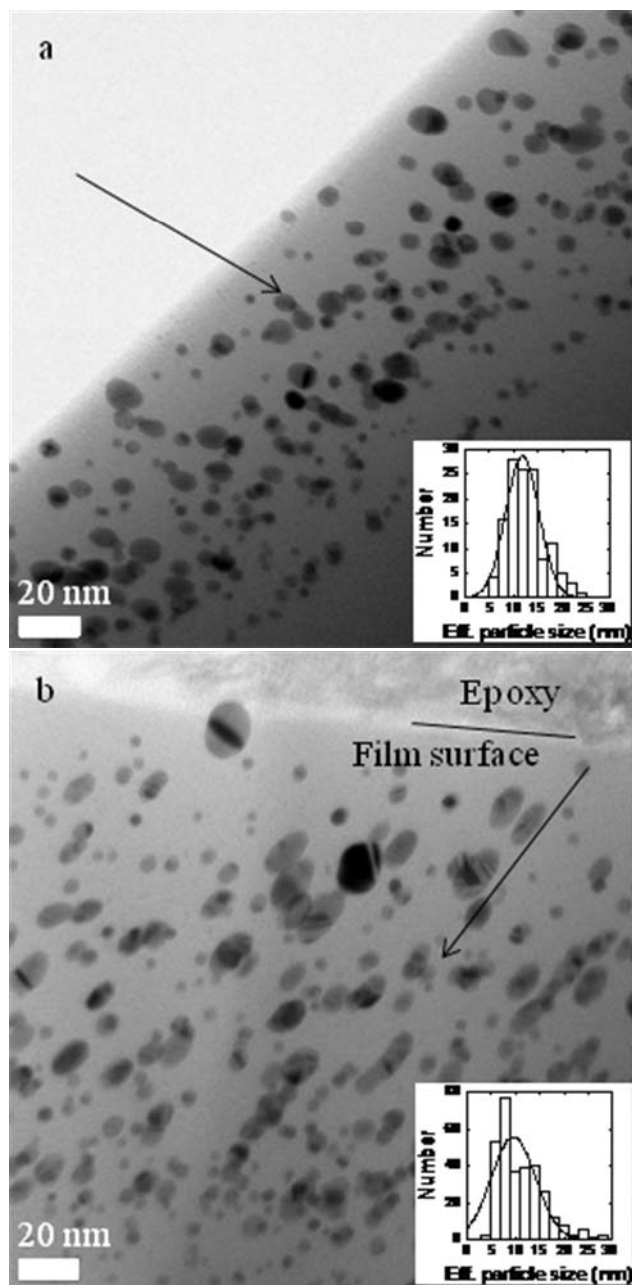


Figure 1: Cross section TEM images of gold particles embedded in silica irradiated with 8 MeV Cu ions at a fluence of a)  $2.5 \times 10^{14}$  and b)  $1.51 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. The arrows indicate the ion beam direction. Insets show the gold particle size distribution.

We have also observed coalescence processes, that is, when gold particles are in contact they merge together forming one larger and longer particle. Coalescence process reduces the surface in order to minimize the energy. Figure 3 illustrates two examples of gold particle elongation by coalescence with a preferential direction due to the ion beam. Figure 3-b presents a high resolution TEM picture of a sample irradiated at room temperature with 30 MeV  $\text{Cu}^{+5}$  at a fluence of  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. One can observe the presence of gold atomic planes and columns in two ellipsoidal particles which appear to be regrouping towards one nanorod.

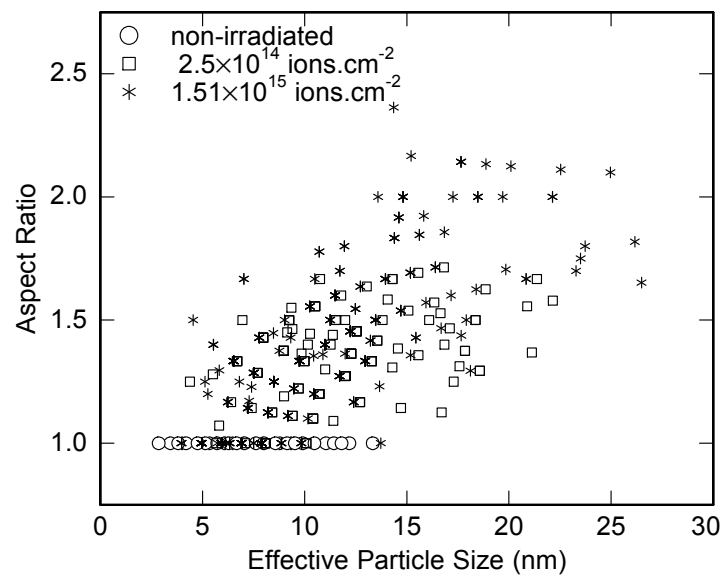


Figure 2: Measured aspect ratio versus calculated effective diameter of gold particles before and after irradiation with 8 MeV Cu ions for fluences of  $2.5 \times 10^{14}$  and  $1.51 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>.

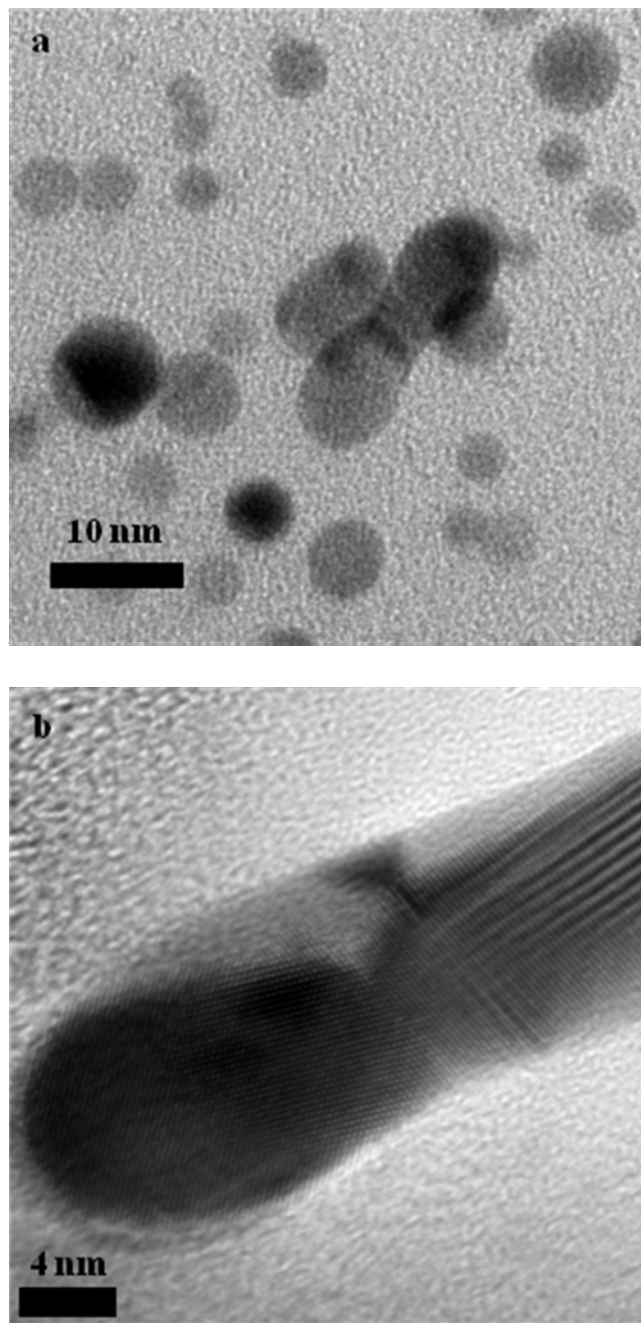


Figure 3: TEM images showing the elongation of gold particles by coalescence of sample irradiated: a) at liquid nitrogen temperature with 8 MeV Cu ion beam at a fluence of  $1.51 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, and b) at room temperature with 30 MeV Cu ions at a fluence of  $1.00 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>.

### V.3.2. SPR position dependence on fluence and electronic energy loss

The optical properties of our metal/dielectric nanocomposites depend on the shape and alignment direction of the gold particles. As we have shown in previous papers, the SPR position can be controlled using ion beam irradiation [10-11]. We observed that the SPR shift saturates at high fluences but no detailed explanations on the mechanism were given at the time. To better understand this phenomenon, optical measurements were carried out using light with a propagation direction perpendicular to the ion beam direction. In this geometry, polarized light can excite one of the two SPR modes: the transversal mode perpendicular to the ion beam for *S* polarization, or the longitudinal one parallel to it for *P* polarization (for the measurement geometry, see figure 1 of reference 11). Of course, for spherical particles, *P* and *S* polarized transmission spectra are identical with only one SPR at 518 nm since the longitudinal and transversal modes are degenerated. This value corresponds to the surface plasmon dipole excitation of isolated gold nanoparticle in a silica matrix. Figure 4 presents *P* and *S* transmission spectra for sample irradiated with 8 MeV Si ions at various fluences. One can see that the position of the transversal SPR shifts to higher energies while the position of the longitudinal SPR shifts towards lower energies with the increase of the ion fluence. This SPR behavior corresponds to an increase of gold particles dimension parallel to the ion beam (long *c*-axis) and a dimension decrease perpendicular to it (short *a*-axis).

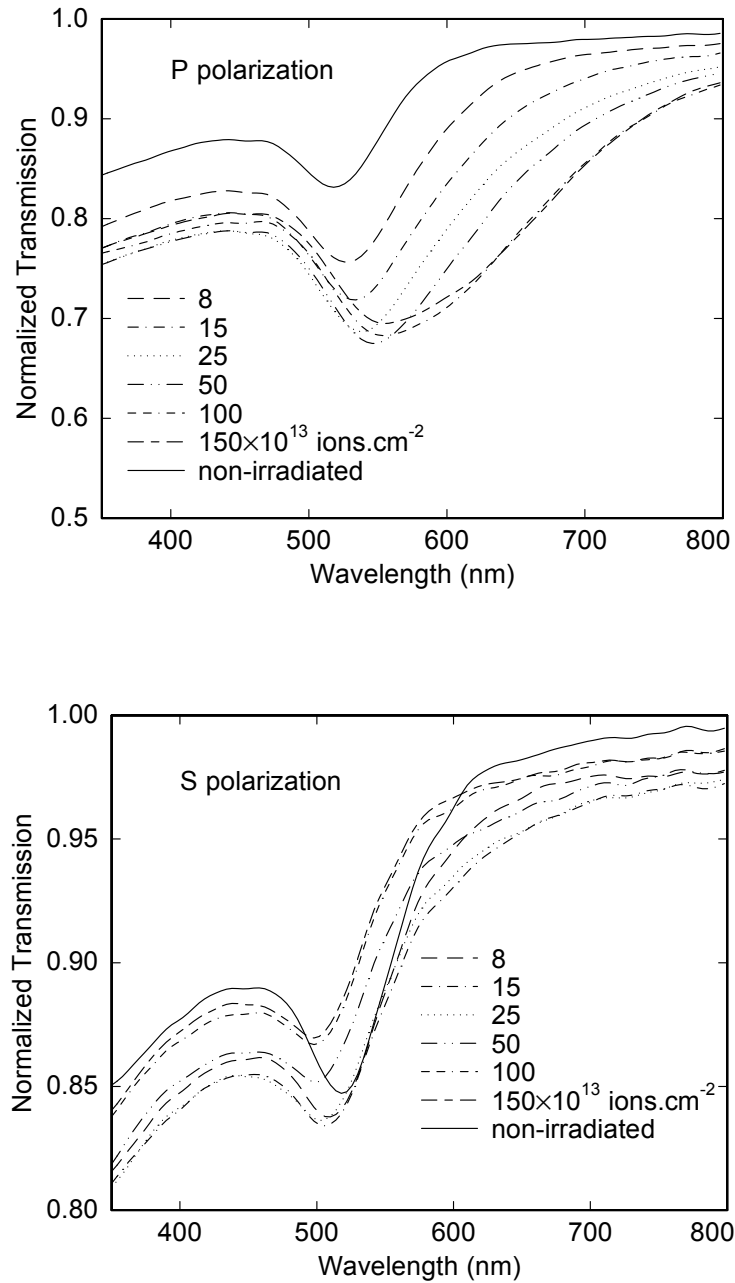


Figure 4: *P* and *S* polarization transmission curves for samples irradiated with 8 MeV Si ions at different fluences. The SPR position is shifted as a result of the increasing particle aspect ratio with the fluence.

In order to further study the SPR shift, we performed a set of measurements similar to those presented in figure 4 but with two different kinds of ions (Si and Cu) and with energies ranging between 2 and 40 MeV. Under these conditions, the maximum SPR shift (from 518 nm for spherical particles) was up to 560 nm for the longitudinal mode and 495 nm for the transverse mode. Note that the shift of the longitudinal mode is larger than that of the transverse one. We calculated the normalized SPR wavelength shift  $\Delta\lambda$ , for *P*-polarized transmission measurements and plotted it in Figure 5 against the fluence. At fixed ion energy,  $\Delta\lambda$  shows a rapid increase with the ion fluence and then reaches a plateau indicating that a maximum particle aspect ratio have been obtained. The saturation indicates that subsequent ions irradiating the nanocomposite do not create notable additional structural changes. This can be described using a simple track-overlap model corresponding to the following expression [29-30]:

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_0 \left(1 - Me^{-F/F_0}\right) \quad (1)$$

In this equation,  $\Delta\lambda_0$  is the maximum SPR wavelength shift at saturation and  $M$  is a fit parameter depending on the geometry of the experiment and the material,  $F$  is the fluence and  $F_0$  is the characteristic fluence. The solid lines in figure 5 correspond to fits of eq. (1) to each of the corresponding data sets, and the dashed portions indicate extrapolation of eq. (1) with the resulting fitting parameters. These fits show that the SPR shift as a function of ion fluence is well described by such a simple track-overlap model. The saturation levels in the case of Cu ions are



higher than those observed in the case of Si. This shows that the saturation in the shift is indeed related to the saturation in the shape deformation of the particles, and not to saturation in the optical response itself. In the case of Cu ions, saturation is reached for relatively small fluences compared with those required in the case of Si. Both these observations can be correlated with the electronic stopping power value which is higher for Cu ions than for Si ions even for the same energy. Indeed, for higher electronic stopping power, more energy per ion is transferred to the material. This leads to a more efficient deformation per ion (faster saturation) and a greater potential for deformation (larger shift).

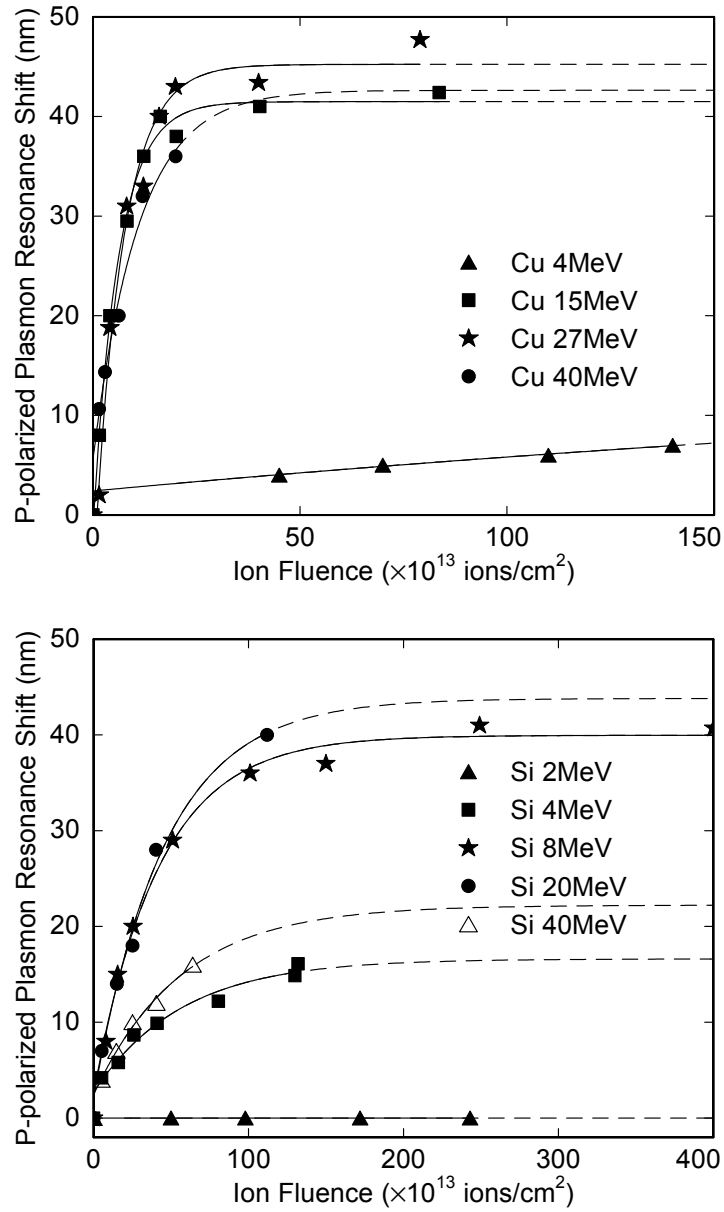


Figure 5: Shift of the longitudinal SPR band as a function of the ion fluence for different beam energies (up: Cu ions, down: Si ions). The symbols represent the experimental data and the solid lines are the theoretical fits using the ion track overlap model.

Figure 6 presents the dependence of  $\Delta\lambda_0$  on the electronic stopping power; it shows that the maximum SPR shift stays constant at high electronic stopping power indicating again that the energy transfer is sufficient for maximum deformation. The trend of the data also shows that a minimum electronic stopping power of  $(1.9\pm 1.1)$  keV/nm is necessary to produce a SPR shift.

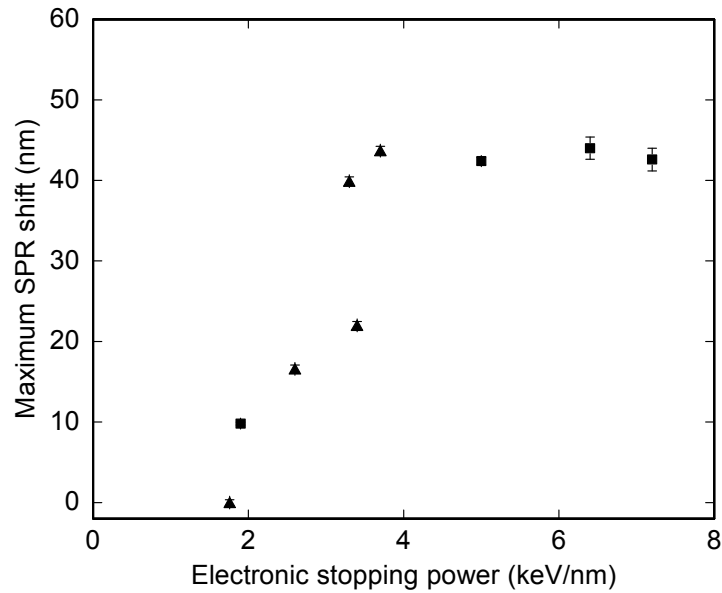


Figure 6: Maximum SPR wavelength shift plotted against the electronic stopping power for Cu (■) and Si (▲) ions. The data are extracted from figure 5.

We have also calculated the initial SPR shift rate,  $\Gamma$ , which is defined as the slope of the expression presented in equation 1 for small fluences. This corresponds to:

$$\Gamma = \frac{d(\Delta\lambda)}{dF} = \frac{\Delta\lambda_0 M}{F_0} e^{-F/F_0} \cong \frac{\Delta\lambda_0 M}{F_0} \text{ for } F \ll F_0. \quad (2)$$

$\Gamma$  is plotted against the electronic stopping power for different irradiating ions (Cu and Si) in figure 7. After an effective threshold (see also figure 6), the shift rate increases slightly with the electronic stopping power up to 4 keV/nm. At this value the shift rate rises abruptly and remains high even if the electronic stopping power of the ions is increased. This electronic stopping power threshold for deformation of gold particles by silica matrix is very close to the value of 2 keV/nm measured by Benyagoub and collaborators [4].

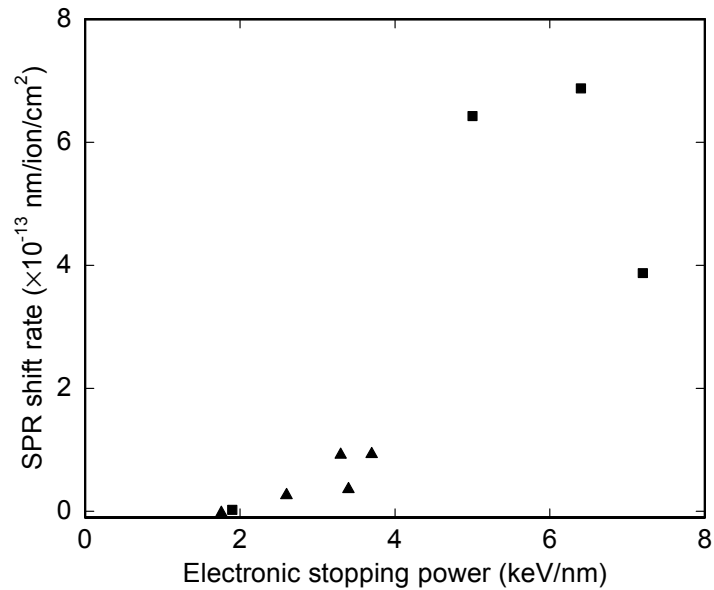


Figure 7: Gold particle SPR shift rate variation plotted against the electronic stopping power for Cu (■) and Si (▲) ions. The data are extracted from the fit results of figure 5.

The estimation of the inferred diameter ( $d$ ) of the ion track is possible from the  $F_0$  value because  $F_0$  corresponds to the fluence where a fraction of exactly  $\left(\frac{1}{e}\right)$  of the total surface  $S_{tot}$  remains untouched by ions. The irradiated area  $S_{irr}$  is given by the expression:

$$S_{irr} = S_{tot} \left( 1 - e^{-\frac{s_i}{S_{tot}} n} \right) \quad (3)$$

where  $S_{tot}$  is the surface exposed to the ion beam,  $s_i$  is the surface area of an isolated ion impact site, and  $n$  is the number of ions which arrive on the surface exposed to the ion beam.

Knowing that  $s_i = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2$ , one can thus write:

$$d = 2 \sqrt{\frac{1}{\pi F_0}} \quad (4)$$

The inferred track diameter is plotted as a function of the electronic stopping power in figure 8. As was the case with the SPR shift rate, the inferred diameter shows a threshold near 2 keV/nm and appears to saturate at higher stopping powers. Although more data would be required to make a detailed comparison, the stopping power dependence of the diameter inferred from the SPR shifts is very similar to the behavior revealed by HF etching of latent tracks in silica [33]. Moreover, the inferred track diameters are very similar to values deduced from the saturation of the IR absorption at 1078  $\text{cm}^{-1}$ [34]. Since the results in figure 6 are

inferred from the SPR shift due to the deformation of the gold *nanoparticles*, it appears that the nanoparticle deformation scales with the ion track diameter in the surrounding *silica* matrix.

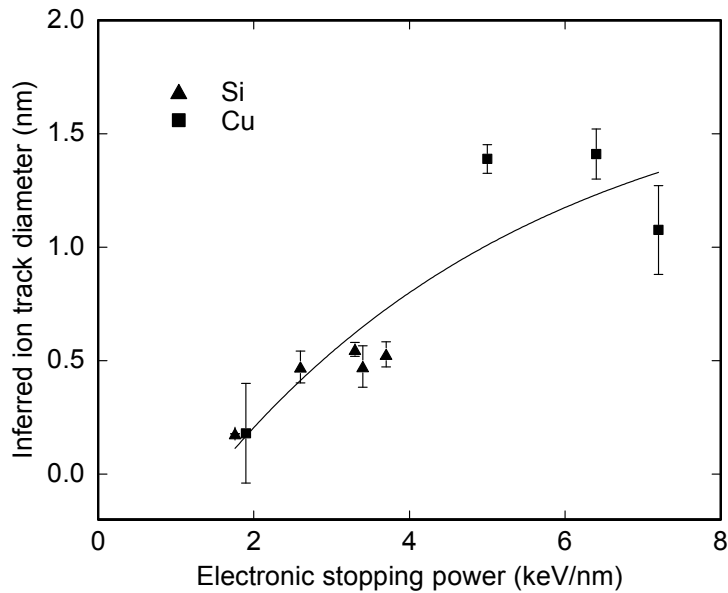


Figure 8: Inferred ion track diameter as a function of the electronic stopping power. The symbols  $\blacktriangle$  and  $\blacksquare$  correspond, respectively, to Si and Cu ions. The data are calculated from the fit results of figure 5 and equation 4. The line serves only to guide the eye.

### V.3.3. Ion track diameter and temperature distribution estimation

In the previous section, we calculated the inferred ion track diameter from our experimental ion irradiation data. To validate our result, we performed

calculations based on the temperature distribution inside the ion track and evaluated the ion track diameter. The energy lost by the ions is responsible for the temperature increase within the ion track and for the anisotropic plastic deformation. We considered that the ion energy is lost progressively, near the ion trajectory, by electronic collisions. The energy is initially transmitted to excitable electrons. According to the Bohr criterion, the velocity of the excitable electrons must be lower than that of the incoming ion. The number of excitable electrons can be calculated from the energy of the incident ion and from the electron binding energies. We suppose that excited electrons are attracted towards the ion trajectory and that their movement is mainly directed perpendicularly to it. The excited electrons transmit their energy to the lattice sub-system, by electron-phonon interactions, in the region surrounding the ion trajectory. In this context, the expression *ion track* is used to indicate the small volume in which deposited energy is thermalized. The deposited energy increases the temperature of the system. We estimated the quasi-instantaneous temperature profile within the ion track using numerical calculations. The method used to calculate the transferred energy from the ions toward the excitable electrons and the temperature within the ion track is given in the paper of Chicoine *et al.* [35].

The temperature as a function of the distance from the center of the ion track ( $r$ ), in the case of pure gold and pure silica irradiated with 30 MeV Cu ions, is shown in figure 9. As expected, the temperature decreases with the distance to the center of the track. In the case of gold, within the major part of the ion track,

the temperature is higher than the melting and vaporization temperatures of bulk gold, which are equal, respectively, to 1338 K and 3080 K. This also holds true for nanoparticles since these values are even lower in such case [36, 37]. We can also see that the radius of a 30 MeV Cu ion track is about 3 nm. Comparing the temperature variation in pure gold with that in silica, we can see that the deposited energy density and likely the track temperature in metallic nanoparticles is higher than that in the insulating material. This can be predicted from the high number of excitable electrons in Au which leads to a higher electronic stopping power.

The calculated track size of Cu ion in silica defined by the melting point of silica is about 2.4 nm which is smaller than that in gold. This track size is higher than that deduced from optical results. This can be related to the used value of the electron range; in our calculations, we have neglected energy lost by electron-electron interactions. The range of hot electrons is affected by this type of interaction, and thus should be somewhat lower than that used in the calculations. Regardless of the exact diameter of the zone exceeding the melting temperature, it is important to establish that for the ions and energies where we have calculated the radial energy deposition distribution, whenever some region of the track in silica exceeded the melting temperature, so did the track in gold. In other words, when the threshold for melting silica in the ion track is exceeded, the nanoparticles automatically also melt (this may not be automatically true for high melting point metal nanoparticles).



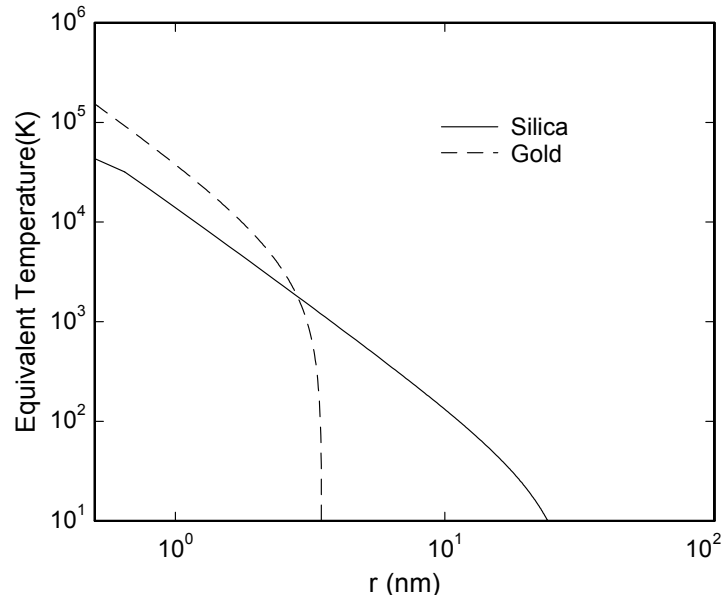


Figure 9: Equivalent temperature calculated as a function of distance from the center of ion track. The figure corresponds to the cases of 30 MeV Cu ions incident on pure gold and silica targets.

#### V.3.4. Discussion on the deformation mechanisms

We propose the following scenario for the deformation of silica-embedded gold nanoparticles by swift heavy ion irradiation. (1) Each incoming ion melts (very briefly) a narrow silica cylinder (the latent track) and (2) the cumulative effect of many separate ion impacts is the anisotropic growth (flattening and widening) of the silica matrix. (3) This deformation put in-plane compressive stress on the gold nanoparticles, which can be relieved by elongating in the direction of the ion beam. (4) This happens when a swift heavy ion traverses a

gold nanoparticles and melts it, again only along the ion track and only very briefly. In other words, radial material fluxes in the hot cylindrical region around the ion tracks created in silica act like a “hammer and anvil” on gold NPs which deform to accommodate cumulative stresses induced by each ion in the surrounding matrix. After the passage of the ions, the stress in amorphous silica “freezes” upon cooling down of the spike region whereas gold nanoparticles recrystallize. This simple scenario is consistent with all old and new experimental data.

Our present measurements demonstrate the existence of a threshold electronic stopping power value needed for the deformation of gold nanoparticles. This threshold is close to that for deformation of silica, believed to be related to melting along the ion track. Moreover, the fact that isolated (without a surrounding dielectric matrix) spherical gold particles irradiated with heavy energetic ions present no deformation [9, 38] supports the idea that the silica matrix plays a crucial role in the deformation.

Stages (3) and (4) of our scenario require some special attention. Our calculations showed that the threshold for melting of the silica matrix is close to the threshold for melting of the Au particle itself (Figure 9), therefore it becomes difficult to positively identify the need for melting of the gold nanoparticle. However, the deformation of the silica around the ion trajectory is accompanied by generation and relaxation of stress. Brongersma et al. [6] showed that in-plane

tensile stresses are generated in silica films during swift heavy ion irradiation. Their magnitude is about 150 MPa for fluences around  $2 \times 10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup>, much less than the yield strength of solid gold. However, the enhanced mobility of gold atoms in the liquid phase would readily explain the formation of ellipsoidal NPs.

One aspect of the deformation of gold nanoparticles appears at first sight anomalous: The anisotropic elongation of gold nanoparticles *saturates* at high fluences whereas silica thin films show *unsaturable* plastic flow in the direction perpendicular to the ion beam [23]. The saturation level of SPR shift is observed to depend on deposited energy. When the electronic stopping power is increased, the SPR shift is moved towards higher values, which shows that the saturation in optical response is indeed related to the shape and size of gold nanoparticles and not to the matrix deformation. We speculate, and in fact it is to be expected, that for small radii a competition occurs between surface tension of gold nanoparticles in the brief liquid phase and the compressive stress applied by silica matrix. This competition would have two consequences: smaller particles suffer less deformation than larger particles (as observed, compare figure 2), and upon elongation, even large particles attain a small enough radius (short axis) so that surface tension limits further elongation, in other words the deformation saturates, as observed in figure 5.

We have shown that coalescence and possible Ostwald ripening processes and growth due to the Au atoms in solution in the matrix, which can contribute to

NPs elongation, are more pronounced at high fluences (figure 2). In conventional heat treatments [10], an extended annealing time does not affect the equilibrium state reached by Ostwald ripening and coalescence. So, when the saturation (stationary equilibrium state) is reached in the irradiated nanocomposite, we can assume that the additional incoming ions depositing energy leads to, negligible, structural change.

The ion track diameter, corresponding to the momentarily liquefied cylinder in silica or in gold, is smaller than the particle mean size. This means that if some ions cross a gold particle, therefore transferring part of their energy for melting gold, other ions need to have crossed a neighboring silica region to provide the stress required for the deformation. Thus, nanoparticles of the nanocomposite are deformed by the *cumulative* effects of incident ions. However, the absence of incubation fluence (cf. fig. 5) indicates that relatively few ion impacts are enough to build up sufficient stress leading to deformation.

The previous models [23-26] for plastic deformation of materials do not treat the morphology transformation of metallic nanoparticles in the nanocomposite Au/SiO<sub>2</sub> system. Based on our experimental studies and calculations, we have proposed a mechanism for the deformation of gold NPs embedded in a dielectric matrix. This scenario is consistent with our experimental data and it would be interesting to extend the existing anisotropic deformation models for the nanocomposite case.

#### **VI.4. Conclusion**

High energy ion irradiation on nanometer-size gold nanoparticles embedded in silica was studied. TEM results and polarized transmission measurements confirm that spherical gold nanoparticles are transformed into prolate ellipsoids by swift heavy ion irradiation. The elongation of gold particles embedded in silica is produced by at least two distinct mechanisms: direct deformation by strain from the surrounding amorphous matrix which itself is subject to ion hammering, and coalescence. Statistical analysis of TEM pictures indicates that the average size of the particles increases due to coalescence, although contributions from Ostwald ripening and continued growth from gold still in solution cannot be excluded. As well, large gold nanoparticles are more elongated than small ones which indicates that for small radii, the ion induced deformation competes with surface tension effects. Optical measurements revealed a splitting of the SPR band at 520 nm caused by the irradiation. More specifically, we observed a blue shift by at most 20 nm of the short-axis SPR and a red shift, up to 40 nm, of the long-axis SPR with the increase of the ion fluence. These shifts indicate that the nanoparticle mean aspect ratio increases. A detailed analysis of the SPR position as a function of the ion fluence was described by a simple track-overlap model; analyzing the fit parameters as a function of ion species and energy revealed that the electronic stopping power is the critical parameter governing the deformation. Large SPR shifts, a fast initial deformation rate, and a large saturation value are obtained for ions with high electronic stopping power. In the

case of low electronic stopping power ions, the fluences needed for deformation are relatively high. The SPR shift exhibits a threshold value of  $(1.9 \pm 1.1)$  keV/nm required for deformation. This threshold is the same as that for the deformation of silica, and likely related to the threshold for melting of the silica along the ion track. Above 4 keV/nm, the maximum SPR shift becomes independent of the electronic stopping power. These data appear consistent with a mechanism of deformation whereby the ion irradiation first deforms the silica, which exerts a compressive strain on the nanoparticles in a plane perpendicular to the ion beam, which can be relieved when an ion passes through a nanoparticle and melts it along the ion track. By cumulative impacts, the particle then deforms until the short axis is so small that surface tension becomes too important to allow further deformation.

### **Acknowledgments**

The authors wish to thank Louis Godbout, Réal Gosselin and Martin Chicoine for expert technical support and Jean-Philippe Masse of CM<sup>2</sup> of École Polytechnique de Montréal for his help with the TEM analysis. This work was supported by NSERC of Canada, VRQ (Nanoquébec) and FQRNT (RQMP) of Quebec.

## References

1. J. J. Penninkhof, T. van Dillen, S. Roorda, C. Graf, A. van Blaaderen, A. M. Vredenberg, and A. Polman, *Nucl. Instr. and Meth. B* **242** (2006) 523.
2. T. van Dillen, A. Polman, W. Fukarek, and A. van Blaaderen, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 910.
3. M.-D. Hou, S. Klaumünzer, and G. Schumacher, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1144.
4. A. Benyagoub, S. Löffler, M. Rammensee, S. Klaumünzer, and G. Saemann-Ischenko, *Nucl. Instr. and Meth. B* **65** (1992) 228.
5. E. Snoeks, A. Polman, and C. A. Volkert, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 2487.
6. M. L. Brongersma, E. Snoeks, T. Van Dillen and A. Polman, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 59.
7. E. Snoeks, T. Weber, A. Cacciato, and A. Polman, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 4723.
8. A. Benyagoub, *Nucl. Instr. and Meth. B* **206** (2003) 132.
9. S. Roorda, T. V. Dillen, A. Polman, C. Graf, A. van Blaaderen, and B. J. Kooi, *Adv. Mater.* **16** (2004) 235.
10. J.-M. Lamarre, Z. Yu, C. Harkati, S. Roorda, and L. Martinu, *Thin Solid Films*, **479** (2005) 232.
11. C. Harkati Kerboua, J.-M. Lamarre, L. Martinu, and S. Roorda, *Nucl. Instr. and Meth. B.* **257** (2007) 42.
12. J.-M. Lamarre, F. Billard, C. Harkati Kerboua, M. Lequime, S. Roorda and L. Martinu, *Optics Communications* **281** (2008) 331.

13. Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Ed. Academic Press, San Diego, Vol. 4 (2000).
14. A. Meldrum, L. A. Boatner and C.W. White, Nucl. Instr. and Meth. B **178** (2001) 7.
15. K. Awazu, C. Rockstuhl, M. Fujimaki, N. Fukuda, J. Tominaga, T. Komatsubara, T. Ikeda and Y. Ohki, Optics Express **15** (2007) 2592.
16. J.J. Penninkhof, "Tunable plasmon resonances in anisotropic metal nanostructures", Ph. D. thesis, Utrecht University (2006).
17. A. I. Ryazanov, A. E. Volkov, and S. Klaumünzer, Phys. Rev. B **51** (1995) 12107.
18. F. Desauer, Z. Physik **38** (1923) 12.
19. F. Seitz and J. S. Koehler, Sol. St. Phys. **2** (1956) 305.
20. R. L. Fleischer, P. B. Price, and R. M. Walker, J. Appl. Phys., **36** (1965) 3645.
21. E. Dartyge and P. Sigmund, Phys. Rev. B **32** (1985) 5429.
22. M. Toulemonde, C. Dufour and E. Paumier, Phys. Rev. B **46** (1992) 14362.
23. H. Trinkaus and A. I. Ryazanov, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 5072.
24. H. Trinkaus, Nucl. Instr. and Meth. B **146** (2001) 204.
25. S. Klaumünzer, Nucl. Instr. and Meth. B **225** (2004) 136.
26. S. Klaumünzer, Nucl. Instr. and Meth. B **244** (2006) 1.
27. C. D'Orleans, J.P. Stoquert, C. Estournès, C. Cerruti, J.J. Grob, J. L. Guille, F. Haas, D. Muller and M. Richard-Poulet, Phys. Rev. B **67** (2003) 220101 (R).
28. J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, in: The Stopping and Ranges of Ions in Matter, version 2003.20, Pergamon, New York, (1985).



29. C. Riedel and R. Spohr, Radiation effects, **42** (1979) 69.
30. C. Riedel and R. Spohr, Nuclear Tracks, **5** (1981) 265.
31. T. van Dillen, A. Polman, C.M. van Kats, and A. van Blaaderen, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 4315.
32. J.C. Cheang-Wong, U. Morales, A. Oliver, L. Rodríguez-Fernández and J. Rickards, Nucl. Instr. and Meth. B **242** (2006) 452.
33. J. Jensen, A. Razpet, M. Skupinski, and G. Possnert, Nucl. Instr. and Meth. B **243** (2006) 119.
34. K. Awazu, S. Ishii, K. Shima, S. Roorda and L. Brebner, Phys. Rev. B, **62** (2000) 3689.
35. M. Chicoine, S. Roorda, L. Cliche and R. A. Masut, Phys. Rev. B **56** (1997) 1551.
36. P.A Buffat and J.P. Borel, Phys. Rev. A **13** (1976) 2287.
37. L.J. Lewis, P. Jensen and J.L. Barrat, Phys. Rev. B **56** (1997) 2248.
38. T. van Dillen, E. Snoeks, W. Fukarek, C.M. van Kats, K.P. Velikov, A. van Blaaderen and A. Polman, Nucl. Instr. and Meth. B, **175-177** (2001) 350.

## **Chapitre VI : Article 3**

L'article présenté dans ce chapitre est consacré à la fabrication des nanoparticules d'AlAs dans une matrice d'arséniure d'aluminium. L'étude du dommage engendré par les faisceaux d'ions (Au et Cu) dans l'AlAs et le GaAs était réalisée en utilisant la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford en mode canalisation (RBS/canalisation) et la spectroscopie Raman. La diffusion Raman est utilisée pour observer les phonons longitudinaux, parce que les phonons sont sensibles aux détails structuraux. La microscopie électronique en transmission (MET) est employée pour déterminer la taille, la forme et la structure des nanoparticules d'AlAs et la structure de la matrice (AlAs) et le substrat (GaAs).

### **Contribution de l'auteur :**

J'ai implanté les couches d'AlAs par l'Al en utilisant l'accélérateur Tandem. J'ai choisi les températures et les durées du recuit thermique rapide, avec l'aide des Messieurs Roorda et Masute. J'ai effectué l'irradiation ionique haute énergie et enregistré les spectres RBS en mode canalisation. J'ai enregistré les spectres Raman avec l'aide de R. Bentoumi. J'ai construit et analysé toutes les courbes présentées dans ce papier. J'ai préparé les spécimens pour l'observation au microscope électronique en transmission, ce qui a impliqué le découpage, le

carottage, le polissage, le PIPS et le nettoyage. J'ai analysé les résultats RBS et les micrographes obtenus par microscopie électronique en transmission afin de déterminer la forme, la taille et la structure des nanoparticules. J'ai rédigé la première version de l'article, qui était, par la suite, révisé par Professeur Sjoerd Roorda. Ses suggestions vont permettre l'obtention de la version qui sera soumise à la publication.

## **Gold nanoparticles resist deformation by swift heavy ions when embedded in a crystalline matrix**

C. Harkati Kerboua and S. Roorda\*

Physics Department, Université de Montréal, CP 6128, succ. Centre-ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3J7

### **Abstract**

We have attempted to deform, by swift heavy ion irradiation, gold nanoparticles embedded in crystalline AlAs which resists amorphization. AlAs was first implanted with 1.3 MeV Au ions at room temperature to a fluence of  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Rapid thermal annealing (RTA) at 600°C for 1 or 2 minutes was used to grow Au nanoparticles in the matrix. Deformation was attempted by 30 MeV  $\text{Cu}^{+5}$  irradiation at liquid nitrogen temperature and normal incidence. Crystal damage of the matrix was studied using Rutherford backscattering spectrometry in channelling configuration and Raman spectrometry. The morphology of Au nanoparticles was investigated by Transmission Electron Microscopy.

It was found that, in spite of some crystal damage, the AlAs remained crystalline throughout the experiment as well, spherical Au nanoparticles with size distribution between 2 and 12 nm were observed with no indication of elongation. Thus, high energy heavy ion irradiation does not deform spherical Au

nanoparticles embedded in AIAs. This supports the suggestion that the deformation of the gold nanoparticles which has been observed for particles embedded in amorphous materials is a consequence of hammering deformation of the matrix surrounding the nanoparticles.

**Keywords:** Ion beam, gold nanoparticles, RBS/channelling, hammering, Raman scattering,

*\* Corresponding author. Tel: 1-514-343-2076, Fax: 1-514-343-7357,*

## **VI.1. Introduction**

Spherical gold nanoparticles can be deformed into prolate ellipsoids by swift heavy ion irradiation, but only if they are embedded in an amorphous matrix such as silica [1-3]. Isolated gold nanoparticles and other pure crystalline materials like Ag and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> colloids do not show any anisotropic deformation [4, 5]. We have suggested that the deformation is a consequence of the irradiation induced “hammering” deformation of the matrix surrounding the particles [3, 6-7]. Such hammering is known to occur exclusively in amorphous materials [5, 8], and therefore we produced gold nanoparticles embedded in crystalline matrix such as AIAs which is known by its resistance to damage formation than all other III-V semiconductors [9], and attempted to deform them by high energy heavy ion irradiation. Failure of this attempt would support the notion that the deformation of

the nanoparticles is indeed a consequence of the hammering effect occurring in the surrounding matrix.

## **VI.2. Experimental procedure**

Epitaxial AlAs layers were grown on (100) GaAs wafers. The 500 nm thick film was protected by a cap layer of 10 nm GaAs. The samples were implanted with  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , 1.3 MeV Au ions, which have a projected range and straggling of about 250 and 60 nm, respectively [10]. Rapid thermal annealing (RTA) at 600°C or 650°C for 1 or 2 minutes was used in order to segregate the implanted Au atoms into nanoparticles. In an attempt to deform the embedded gold nanoparticles a 30 MeV  $\text{Cu}^{+5}$  beam up to  $2 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$  was used to irradiate at liquid nitrogen temperature and at normal incidence the samples.

Au ion implantation and RBS measurement were performed using a 1.7 MV Tandatron accelerator whereas Cu ion irradiation was performed using a 6 MV Tandem accelerator. The damage induced in the crystalline matrix was investigated using Rutherford backscattering spectrometry of 2 or 3 MeV He ions in channelling configuration (RBS/C) and backscattering angle of 170°.

Raman spectrometry was also used to investigate the crystalline structure of the AlAs. Stokes Raman spectra were measured at room temperature, in a backscattering configuration normal to the sample surface. The 532 nm line of a

solid-state laser (verdi-V6) was used with a maximum power of 100 mW and the spectra were recorded using a double spectrometer (U1000) equipped with a Silicon CCD with resolution of  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Incident and scattered laser beams are characterized by the same polarization. The penetration depth of the laser beam depends on the optical density of the material and on the amount of defects. In the case of our samples, it is higher than the thickness of GaAs cap layer but less than that of the AlAs layer and therefore the GaAs substrate is not probed in the geometry used for this measurement.

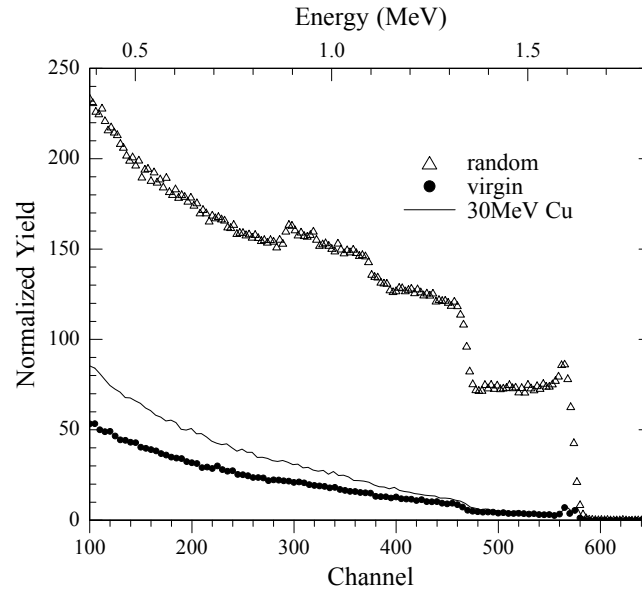
Transmission Electron Microscopy (TEM) was employed to study the shape of Au nanoparticles. TEM specimens were prepared in a cross-sectional orientation. The samples are first cut into small pieces ( $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ) and glued face to face with epoxy. The region of interest (Au/AlAs nanocomposite layer) was located at the interface. Mechanical polishing, dimpling and ion thinning (parallel and perpendicular to the interface) made the specimens transparent to the electron beam. The TEM observations were performed using a JEOL JEM 2010F microscope operating at 200 kV ( $1 \text{ \AA}$  point-to-point resolution) and equipped with a Gatan digital micrograph system for image acquisition (version 1.5.1).

### VI.3. Results and discussion

#### VI.3.1. RBS results

Figure 1 illustrates the RBS spectra measured on GaAs(wafer)/AlAs(500nm)/GaAs(10nm) systems. Backscattering from the Al sub-lattice occurs between channel numbers 280 and 370 and from the As sub-lattice of the AlAs layer is between channel numbers 468 and 550. Backscattering from the Ga and As of the GaAs substrate starts at channel number 468. The increasing backscattered yield at the surface edge of the random spectrum is due to the GaAs cap layer, but in the channelled spectrum (solid circles) the surface peaks from Ga and As can be observed separately. When we compare RBS spectra of virgin sample, collected in channeling and random directions, we obtain a low value of  $\chi_{\min}=4\%$  which demonstrates the good quality of the AlAs epitaxial layer. The channelled spectrum from an as-deposited (no Au containing) sample irradiated with 30 MeV  $\text{Cu}^{+5}$  ions is shown as a solid line. Below channel number 460, a weak increase in backscattered yield is registered. It indicates a small defect concentration caused by the electronic energy deposition.

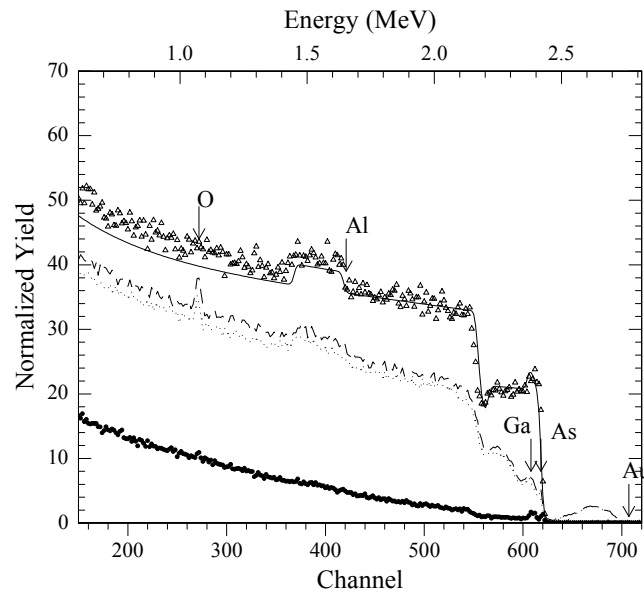




**Figure 1:** 2 MeV  $4\text{He}^+$  RBS/C spectra of GaAs/AlAs(500nm)/GaAs(10nm) irradiated with 30 MeV Cu ions and virgin (random and channeling) samples.

The dashed and dotted lines (Figure 2) show the channelled spectra from a sample that had been implanted with Au ions and annealed, before and after irradiation with 30 MeV  $\text{Cu}^{+5}$  ions. The signals of gold are perfectly superposed. But below channel number 620, a small difference of 5 % in backscattered yield between the two curves (dashed and dotted line) is registered. This difference is attributed to the small defect concentration caused by the electronic energy deposition of Cu ion irradiation, similar to that observed in the as-deposited sample (solid line). Ion implantation with 1.3 MeV Au induces a considerable amount of damage by elastic collisions and incorporation of gold nanoparticles. The backscattered yield increases in the region corresponding to the AlAs layer (e.g., from channel 620 to channel 560) indicating that the induced damage is uniform. The AlAs layer is not completely amorphized, as can be inferred because the curves do not reach the

random level. In the implanted and annealed sample, the minimum yield,  $\Delta\chi_{\min}$ , before Cu irradiation is about 15 %, and after irradiation is equal to 17 %. This means that approximately 83 % of He ions (beam used for RBS spectra acquisition) are channeled, which implies that AlAs matrix is still crystalline.



**Figure 2:**  $3\text{He}^+$  MeV RBS spectra of GaAs (wafer)/AlAs (500nm)/GaAs (10nm) systems. In channelling configuration, we have curves relative to annealed region ( $\bullet$ ), implanted with 1.3 MeV Au ions, annealed at  $650^\circ\text{C}$  for 2min in Argon atmosphere before (...) and after (- -) irradiation with 30 MeV Cu ions. The random spectrum was taken on annealed but non implanted region ( $\triangle\triangle$ ). Solid line curve corresponds to the simulation.

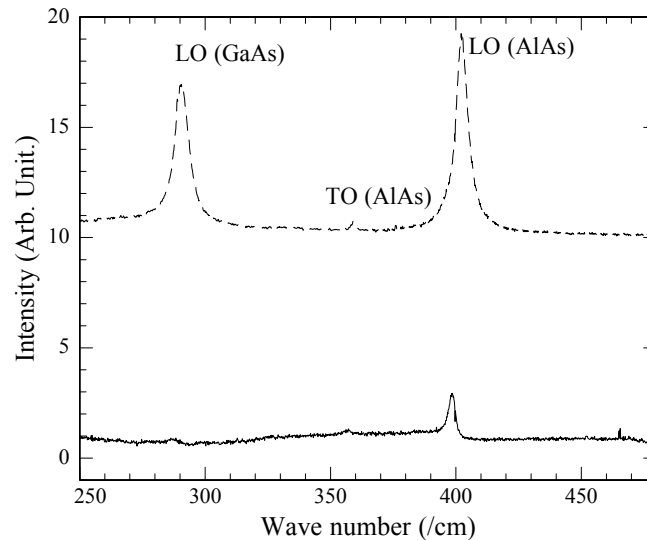
### VI.3.2. Raman results

Figure 3 shows Raman spectra of an as-deposited (top) and a gold-implanted, annealed, and Cu irradiated sample (bottom). In the as-deposited sample, two strong peaks around 290 and 402.2  $\text{cm}^{-1}$  are observed. They correspond to longitudinal optic (LO) modes of GaAs and AlAs respectively. This confirms that the GaAs cap layer and the AlAs film are monocrystalline and oriented in the (001) direction. In addition, a low intensity peak at the frequency of 358.8  $\text{cm}^{-1}$  is observed. It corresponds to the transversal optic (TO) mode of bulk AlAs. If we consider the crystalline structure of AlAs and the selection rules only the LO phonons are allowed, and the presence of TO phonon peak indicates that the atomic arrangement in the crystal lattice of AlAs is not perfect.

In the implanted, annealed and irradiated sample (bottom), no Raman signal can be distinguished from the background near 290  $\text{cm}^{-1}$  wave numbers. After the three steps of treatments, the LO peak of GaAs vanishes and that of AlAs shifts slightly to lower frequencies (401.5  $\text{cm}^{-1}$ ) [11-12]. This curve confirms that whereas the GaAs at the top (cap layer) amorphized under the effects of the ion beams, the AlAs remains crystalline [11-12]. The reduction of intensity of Raman spectrum may be attributed to enhanced absorption due to damage accumulation or enhanced Rayleigh scattering.

Raman spectrometry is very sensitive to the mechanical and structural state of material. It has been reported that damage accumulation reduces the intensity of

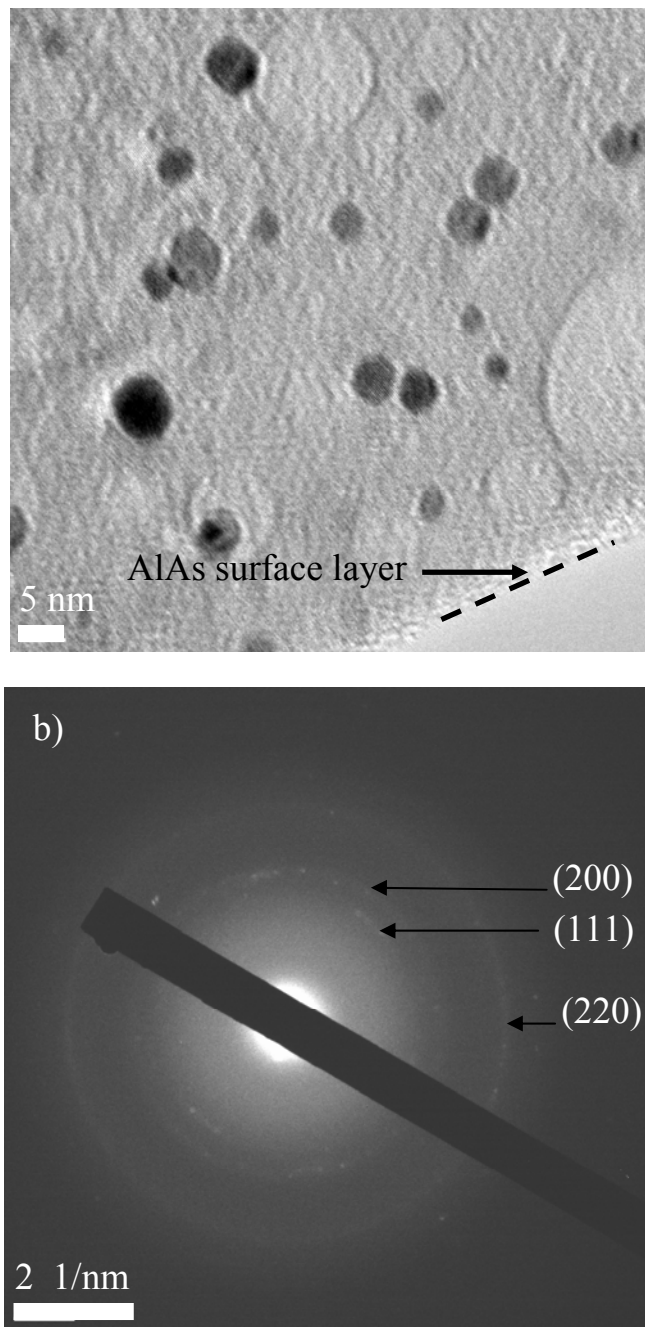
characteristic peaks [13] and that compressive (tensile) strain shifts phonon modes to higher (lower) frequencies with respect to their bulk values [14, 15]. The expected bulk values corresponding to the AlAs and GaAs LO-peaks are 401.5 and 292.1  $\text{cm}^{-1}$  respectively. Comparing these values to those obtained for the as deposited sample, we can infer that the AlAs layer is characterized by compressive stress whereas GaAs cap layer is under tensile stress. After implantation, annealing and ion irradiation the GaAs is amorphised and stresses in AlAs are relaxed.



**Figure 3:** Raman spectra of GaAs (wafer)/AlAs (500nm)/GaAs (10nm) samples in the backscattering geometry for incident wavelength of 532 nm. The peaks labelled LO and TO are related to longitudinal and transversal optical phonon modes respectively. The spectra are obtained on (--) an as-prepared sample and (—) Au implanted, annealed at 600 °C/1min and irradiated with 30MeV Cu<sup>5+</sup> beam sample.

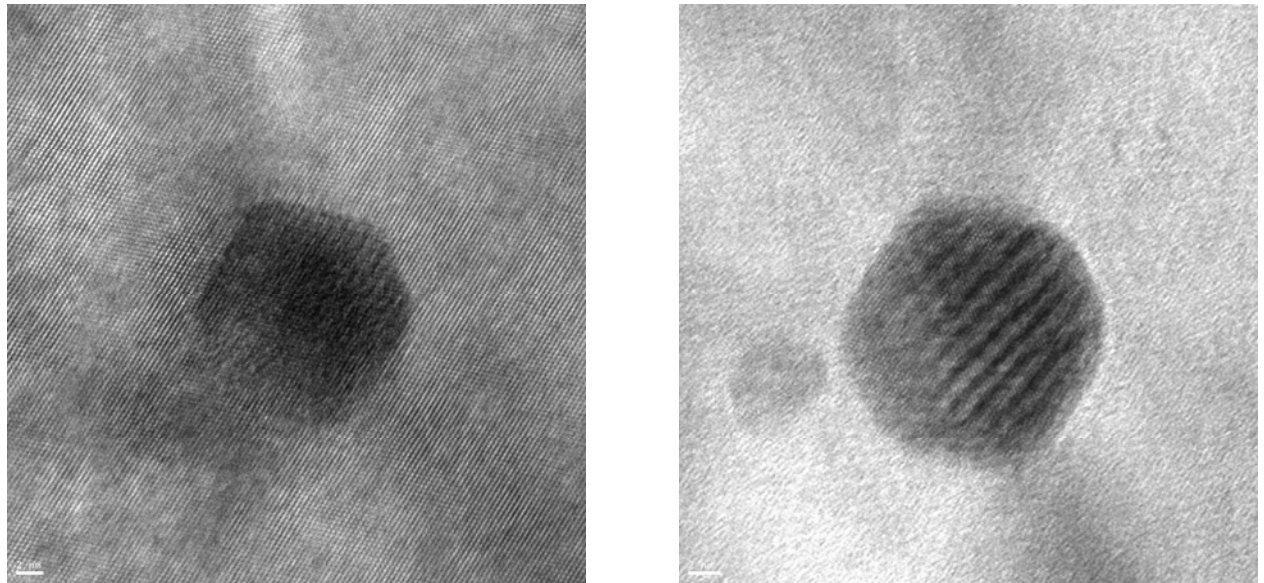
### VI.3.3. TEM results

Figure 4-a shows a transmission electron micrograph of an implanted sample with 1.3 MeV Au ions, annealed for 1 min at 600 °C in Argon atmosphere after irradiation with 30 MeV Cu ions at a fluence of  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . The surface of Au/AlAs layer is indicated by the black dashed line. Spherical Au nanoparticles with size distribution between 2 and 12 nm can be seen. No significant elongation of the gold nanoparticles is evident. Figure 4 contains also the diffraction pattern produced by the electron beam which passed through a Au/AlAs composite layer. It consists of a series of concentric rings, corresponding to the (111), (200) and (220) reflections of polycrystalline gold. The intensity of the (311) plane is very weak. The diffraction electron pattern thus indicates that the gold particles are polycrystalline and the matrix is amorphous. It is known that AlAs oxides when it is in the contact with air. The specimen preparation process used here can not avoid oxidation because cross-sectioned TEM specimens are required for analyzing the gold nanoparticles morphology in the direction of the swift heavy ion beam. Cartography (not shown here) demonstrated that Au/AlAs film contains a considerable amount of oxygen. Oxidation of the AlAs was observed only in TEM cross-sectional specimens. The oxidation of AlAs is not likely to affect the shape of Au nanoparticles. Care was taken not to heat the sample during the TEM specimen preparation process.



**Figure 4:** (a) Bright field cross-section TEM image of an implanted sample with 1.3 MeV Au ions, annealed at 600°C for 1min in Argon atmosphere and irradiated with 30 MeV Cu ions at a fluence of  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . (b) Electron diffraction pattern taken on Au/AlAs nanocomposite film.

TEM observations show that, in our experimental conditions, Au nanoparticles were also formed in GaAs substrate, near the AlAs/GaAs interface. High-resolution bright field transmission electron micrographs of a single gold nanoparticle embedded in the GaAs substrate taken on and at  $15^\circ$  off the GaAs [011] zone axis are shown in figure 5. High-resolution bright field transmission electron micrographs contain contrast information which can be used to give crystal system and lattice parameter of very small particles as well as other information such as shape and size. One can see GaAs atomic planes in fig. 5-a and Au atomic planes in fig. 5-b; the atomic gold planes are aligned parallel to those of the matrix. The gold nanoparticles have a hexagonal shape in the cross-sectional plane which demonstrates the complete absence of the elongation phenomenon of gold particles by the swift heavy ion irradiation.



**Figure 5:** Faceted gold particles embedded in GaAs matrix. Picture (a) was taken on [011] zone axis of GaAs matrix and picture (b) was taken at  $15^\circ$  off [011] zone axis of GaAs matrix.

#### **VI.3.4. Discussion**

The deformation of gold nanoparticles under swift heavy ion irradiation has been argued to be a consequence of the anisotropic growth of the amorphous matrix [3], a phenomenon known as hammering. The hammering effect creates large compressive stresses in the plane perpendicular to the ion beam, and it is not surprising that the gold particles relax these stresses by expanding in the direction of the ion beam, perpendicular to the applied stress. However, it is not easy to find straightforward evidence in support of such a mechanism since each ion impact is highly local, stochastic, and very brief. A number of previous experimental observations support the idea that the hammering deformation of the matrix is an essential element of the gold nanoparticle deformation mechanism. One such observation is the complete absence of deformation in irradiated free-standing nanoparticles (unless the particle itself amorphizes under the ion beam). Our present observations now add another important element. It is not sufficient for a gold nanoparticle to be embedded in any matrix for it to deform under swift heavy ion irradiation; instead our results show that no gold nanoparticle deformation occurs when the particles are embedded in a material which does not exhibit the anisotropic growth.

Not only do our data show the absence of nanoparticle deformation in the absence of the hammering effect, the strain measurements induced from the position of the Raman peaks associated with the A1As LO-phonons sheds light on



the reason for the absence of deformation: Whereas the initial AIAs film is under compressive stress, after the ion irradiation the film is under tensile stress. It thus appears that the driving force for the nanoparticle deformation (which was argued to be the compressive stress from the anisotropic growth in the amorphous matrix) is completely absent in the case of an AIAs matrix, and it is not surprising that no nanoparticle deformation occurs.

#### **VI.4. Conclusion**

Gold nanoparticles of 2-12 nm diameter and embedded in crystalline AIAs were made by ion implantation and rapid thermal annealing. The radiation hardness of AIAs was confirmed by exposing the layers, with and without Au nanoparticles to 30MeV  $\text{Cu}^{5+}$  ion irradiation at a fluence of  $5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ . Indeed, channelling showed only 3 to 5 % increase in the minimum yield and Raman spectroscopy confirmed the presence of crystalline AIAs and showed that the AIAs matrix, after irradiation, is under tensile stress. High resolution TEM measurement showed that the gold nanoparticles do not transform from spheres into ellipsoids after irradiation with 30 MeV Cu ions. Because a similar irradiation of spherical gold particles embedded in amorphous silica does lead to a transformation, it is suggested that the deformation is a consequence of stresses generated during the hammering deformation of the amorphous matrix surrounding the nanoparticles.

## References

- [1] C. Harkati Kerboua, J.-M. Lamarre, L. Martinu, and S. Roorda, Nucl. Instr. and Meth. B. **257** (2007) 42.
- [2] J.-M. Lamarre, Z. Yu, C. Harkati, S. Roorda, and L. Martinu, Thin Solid Films, **479** (2005) 232.
- [5] C. Harkati Kerboua, J.-M. Lamarre, L. Martinu, and S. Roorda, unpublished.
- [4] S. Roorda, T. V. Dillen, A. Polman, C. Graf, A. van Blaaderen, and B. J. Kooi, Adv. Mater., **16** (2004) 235.
- [5] T. v. Dillen, A. v. Blaaderen and A. Polman, Materials Today, **7** (2004) 40.
- [6] S. Klaumünzer, Nucl. Instr. and Meth. B **225** (2004) 136.
- [7] S. Klaumünzer, Nucl. Instr. and Meth. B **244** (2006) 1.
- [8] W. Wesch, A. Kamarou, E. Wendler and S. Klaumünzer, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, **242** (2006) 363.
- [9] P. Partyka, R. S. Averback, D. V. Forbes, J. J. Coleman, P. Ehrhatt and W. Jager, Appl. Phys. Lett., **65** (4) (1994) 421.
- [10] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler and J.P. Biersack, in: The Stopping and Ranges of Ions in Matter, version 2006.02, Chester, USA, 2006.
- [11] E.D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, vols. I and II, Academic Press, New York, (1985).
- [12] D.J. Lockwood, Guolin Yu and N.L. Rowell, Solid State Communications **136** (2005) 404.

- [13] R. Karmouch, Y. Anahory, J.-F. Mercure, D. Bouilly, M. Chicoine, G. Bentoumi, R. Leonelli, Y.Q. Wang, and F. Schiettekatte, *Phys. Rev. B*, **75** (2007) 075304.
- [14] M. Nagano and R. Sugie, *J. Cryst. Grow.*, **278** (2005) 580.
- [15] M. Nakayama, K. Kubota, T. Kanata, H. Kato, S. Chika and N. Sano, *J. Appl. Phys.*, **58** (1985) 4342.

### **Acknowledgements**

The authors wish to thank: G. Bentoumi for helpful discussion and technical assistance during the acquisition of Raman spectra, L. Godbout and M. Chicoine for operating the accelerators, J.-P. Masse, from CM2 of École polytechnique de Montréal, for his help with TEM and Perkin Elmer Company for the fabrication of AlAs layers. The authors would like to acknowledge the financial support provided by NSERC, VRQ (NanoQuébec) and FQRNT (RQMP).

## Conclusion générale

Le but de notre projet était d'expliquer les mécanismes de déformation des nanoparticules d'Or incluses dans la silice. Afin d'explorer les phénomènes qui accompagnent le passage d'ions dans ce matériau, nous avons irradié par des ions lourds tels que : le cuivre, le silicium, l'indium ou l'or, d'énergies comprises entre 2 et 50 MeV, des couches nanocomposites Au/SiO<sub>2</sub> et Au/AlAs, de structure simple ou multicouches, obtenues par procédé hybride : pulvérisation d'or et dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma de silice (PECVD), et implantation ionique.

Dans un premier temps, on s'est intéressé à l'étude des effets des paramètres d'irradiation sur la forme et la taille des particules d'Or et par conséquent sur les caractéristiques du nanocomposite Au/SiO<sub>2</sub>. Nous avons constaté que les ions lourds de haute énergie transforment les nanoparticules sphériques d'Or (de taille comprise entre 2 et 32 nm) en nanoellipsoïdes alignés selon la direction du faisceau d'ions. Les propriétés optiques deviennent anisotropes, conséquemment, et fortement dépendantes de la polarisation de la lumière incidente. La position spectrale et la largeur de la bande d'absorption dépendent de la direction d'alignement des particules, de leur forme, de leur taille et de la distance qui les sépare. Pour la plupart des échantillons de structure simple la bande d'absorption est située à 520 nm. Elle se divise en deux bandes :

transversale et longitudinale après irradiation ionique. Pour des fluences supérieures à  $5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, la bande correspondante au petit axe (transversale) est décalée de 20 nm vers le bleu et celle correspondante au grand axe (longitudinale) est décalée de 40 nm vers le rouge par rapport à celle correspondante aux particules sphériques.

Ces phénomènes se produisent à partir de très faible fluences de 0.1 ions/nm<sup>2</sup>. Lorsqu'on augmente la fluence des ions incidents, le décalage de la RPS devient plus important indiquant que l'élongation des nanoparticules est plus importante, pour saturer selon un modèle de chevauchement des traces ioniques. La taille moyenne des nanoparticules augmente aussi avec la fluence.

Dans le cas des échantillons sous forme de multicouches, l'interaction entre les champs locaux dans les particules d'or augmente quand la distance qui les sépare diminue et par conséquent leur réponse optique est équivalente à celle de particules de taille plus grande. Après irradiation ionique, la distance entre les nanoparticules devient plus grande dans la direction perpendiculaire au faisceau d'ions, ce qui affaiblit le couplage dipolaire et décale la bande d'absorption de 602 nm vers 520 nm (décalage vers le bleu).

Nous avons constaté que contrairement aux colloïdes [16], l'élongation des particules d'Or intégrées dans une matrice de silice se produit par plusieurs processus possibles : transformation directe des sphères en ellipsoïdes par l'effet

de la matrice, coalescence des particules en contact, maturation Ostwald et/ou croissance de taille à partir des atomes d'Or en solution dans la silice. Les trois derniers processus conduisent à la croissance préférentielle des particules, dans la direction du faisceau (dans les traces latentes).

Nous avons calculé la température équivalente à l'énergie déposée par les ions incidents dans l'or et dans la silice. Nous avons trouvé qu'elle dépasse les points de fusion et d'évaporation des deux matériaux. Cela signifie que, pendant une courte durée, les régions où l'énergie a été dissipée sont dans un état très fortement hors équilibre et les atomes sont caractérisés par une mobilité considérable.

L'analyse détaillée de la position de la RPS en fonction de la fluence et de l'énergie des ions a indiqué que le pouvoir d'arrêt électronique est un paramètre critique qui régit la déformation. Nos mesures montrent l'existence d'une valeur seuil dans le pouvoir d'arrêt électronique pour la déformation des nanoparticules d'or. Cette valeur de  $(1,9 \pm 1,1)$  keV/nm est proche de celle requise pour la déformation de la silice [17] ce qui suggère que la déformation anisotrope des nanoparticules d'or est due à la compression efficace des nanoparticules métalliques par la matrice de silice pendant l'irradiation ionique.

En se basant donc sur nos résultats expérimentaux et nos calculs (de températures dans les traces ionique) nous proposons le scénario suivant pour la déformation anisotrope du nanocomposite Au/SiO<sub>2</sub> :

- 1) Chaque ion traversant la silice fait fondre brièvement un cylindre étroit autour de sa trajectoire formant ainsi une trace latente.
- 2) L'effet cumulatif des impacts de plusieurs ions conduit à la croissance anisotrope de la silice qui se contracte dans la direction du faisceau et s'aplatie dans la direction perpendiculaire; un phénomène bien connu sous le nom 'martelage ionique'.
- 3) La déformation de la silice génère des contraintes de compression qui agissent sur les nanoparticules dans les plans perpendiculaires à la trajectoire de l'ion. Afin d'accommoder ces contraintes les nanoparticules d'au se déforment dans la direction du faisceau.
- 4) La déformation des nanoparticules se produit lorsqu'un ion lourd rapide traverse l'au et fait fondre le matériau le long de sa trajectoire très brièvement.

En d'autres termes, les flux radiaux de la matière fondue dans la région cylindrique (chaude) autour de la trajectoire de l'ion créés dans la silice produisent un effet de « marteau et enclume » sur les nanoparticules d'au qui se déforment pour accommoder les contraintes cumulatives induites par chaque ion dans la matrice environnante. Après le passage des ions, les contraintes résiduelles dans la silice amorphe se « gèle » lors du refroidissement des traces latentes tandis que les

nanoparticules d'Or recristallisent. Ce scénario simple est compatible avec les résultats des nanocomposites Au/SiO<sub>2</sub> sous forme de colloïdes ou de films minces.

Les étapes (3) et (4) du scénario proposé ici exigent une attention particulière. Nos calculs montrent que le seuil pour la fusion de la matrice de silice est proche du seuil pour la fusion des particules d'Or elles-mêmes. Il est, donc, difficile d'identifier clairement la nécessité de fondre partiellement les nanoparticules d'or. Par contre, il est utile de savoir que la déformation de la silice est accompagnée par la génération et la relaxation de contraintes de tension dans le plan perpendiculaire au faisceau durant l'irradiation ionique [15]. La valeur absolue de ces contraintes est inférieure à la limite conventionnelle d'élasticité de l'or massif. Cependant, la mobilité des atomes d'or dans la phase liquide explique aisément la transformation des particules sphériques en ellipsoïdes.

Nous avons déduit la taille des traces ioniques latentes à partir des résultats optiques et des calculs théoriques de températures. Nous avons constaté que les diamètres des régions cylindriques liquéfiées par l'énergie déposée suite au passage d'ion, dans l'intervalle d'énergie utilisée, sont inférieurs à la taille moyenne des particules d'or. Ceci signifie que si quelques ions traversent une particule d'Or, et lui cèdent une partie de leur énergie pour la faire fondre, d'autres ions doivent préalablement avoir traversé la silice avoisinante pour l'aplatir et générer, ainsi, les contraintes nécessaires pour la déformation. Les nanoparticules du composite sont ainsi, déformées par les effets cumulatifs des ions incidents.



Cependant, l'absence d'une fluence d'incubation implique que, dans les conditions de nos expériences (énergie et nature des ions, état structural et mécanique des nanocomposites) peu d'impacts d'ions sont suffisants pour mener le nanocomposite à la déformation.

Nous avons remarqué que la RPS se décale vers de plus grandes valeurs quand la fluence augmente indiquant que le taux de déformation des nanoparticules augmente. Les particules s'allongent donc d'avantage lorsqu'on augmente la fluence puis la déformation sature. Le niveau de saturation dépend de l'énergie déposée. Des grands décalages de la RPS sont obtenus pour des pouvoirs d'arrêts électroniques élevés et des fluences relativement faibles. Dans le cas de faibles pouvoirs d'arrêts électroniques les fluences requises pour atteindre la déformation maximale sont relativement élevées.

L'aspect de saturation dans la déformation des nanoparticules d'Or nous a semblé à première vue anormale; étant donné que la déformation des particules est directement liée à la déformation de la silice, et vu que l'écoulement plastique des couches minces de silice, dans la direction perpendiculaire au faisceau d'ions, est continuellement proportionnel à la fluence (ne se sature pas) [30]. La saturation dans la réponse optique prouve que l'élongation des nanoparticules d'or se sature ce qui implique que la saturation est, en effet, liée à la forme et à la taille des nanoparticules d'or et pas à la déformation de la matrice.

Nous spéculons que pour les petites nanoparticules d'Or une compétition se produit entre les contraintes de compression exercées par la matrice sur les particules et la tension de surface de ces dernières. Cette compétition a deux conséquences :

- les petites particules souffrent moins de déformation que les plus grandes particules (tel qu'observé sur la figure 2 du chapitre 5).
- et les grandes particules arrêtent de s'allonger quand leurs petits axes atteignent une assez petite taille de telle sorte que la tension superficielle limite davantage l'élongation (en d'autres termes la déformation se sature).

Puisque nous avons remarqué que la déformation des nanoparticules d'or est intimement lié à la déformation de la matrice de silice nous avons voulu fabriquer un nanocomposite dont la matrice ne se déforme pas sous l'effet de l'irradiation. On s'est intéressé dans un deuxième temps, alors, à la recherche d'un matériau qui résiste à la déformation et qui peut jouer le rôle d'une matrice hôte pour les nanoparticules d'Or. En cherchant dans la littérature nous avons trouvé que les matériaux cristallins ne se déforment sous bombardement ionique que s'ils sont amorphisés. Parmi tous les matériaux résistants à l'amorphisation nous avons remarqué que c'est l'arséniure de gallium qui demeure cristallin sous l'effet du bombardement ionique.

Nous avons implanté l'Or, à la température ambiante, dans des couches vierges d'AlAs, ensuite, nous avons procédé au recuit thermique rapide qui a

permis aux atomes d'Au de s'agglomérer dans des particules presque sphériques de 2 à 12 nm de diamètre. L'analyse par spectroscopie Raman et par spectrométrie de retrodiffusion de Rutherford canalisé a montré que malgré le dommage causé par l'implantation des atomes d'Au et la formation des nanoparticules, l'AlAs reste cristallin. Après irradiation aux ions lourds énergétiques (Cu 30 MeV), les nanoparticules métalliques demeurent sphériques et ne se transforment pas en ellipsoïdes, comme dans le cas où elles sont incluses dans une matrice amorphe de silice. De plus, nos observations MET à haute résolution ont révélées que les particules d'or sont facettées et que les facettes sont parallèles aux plans cristallins de la matrice d'AlAs (ou de GaAs). Il semble que cette forme est imposée par la structure cristalline de la matrice hôte.

Enfin, nous pouvons dire que le fait que les nanoparticules d'Au résiste à la déformation quand elles sont implantées dans l'AlAs [3] ou isolées [16, 85] et ne se déforment que si les ions incidents possèdent un pouvoir d'arrêt électronique supérieur ou égale à celui nécessaire pour la déformation de la matrice quand elles sont incluses dans la silice ( $\text{SiO}_2$ ) [2], supportent le présent scénario des mécanismes de déformation anisotrope.

L'étude fondamentale de la déformation plastique par irradiation ionique des nanoparticules d'or dans une matrice amorphe ou cristalline est loin d'être achevée. La connaissance des processus physique accompagnant le passage d'ion dans ces nanocomposites s'avère nécessaire pour pouvoir les fabriquer et

éventuellement les commercialiser dans les domaines d'optoélectronique et de médecine, entre autres.

Le scénario proposé dans la présente thèse est compatible avec nos données expérimentales; il serait intéressant de :

- quantifier les contraintes qui agissent pendant l'irradiation ionique.
- éliminer les contraintes créées durant l'irradiation ionique par le chauffage thermique.
- étudier la déformation des nanocomposites par les modèles anisotropes existants.
- pousser les travaux sur le système Au/AlAs jusqu'à l'amorphisation de la matrice.

## Bibliographie

1. C. Harkati Kerboua, J.-M. Lamarre, L. Martinu, and S. Roorda, Nucl. Instr. and Meth. B. **257** (2007) 42.
2. C. Harkati Kerboua, J.-M. Lamarre, L. Martinu, and S. Roorda, soumis à physical review B.
3. C. Harkati Kerboua, and S. Roorda, prêt à être soumis.
4. J.-M. Lamarre, Z. Yu, C. Harkati, S. Roorda et L. Martinu, *Optical and microstructural properties of nanocomposite Au/SiO<sub>2</sub> films containing particles deformed by heavy ion irradiation*, Thin Solid Films, **479** (2005) 232. [4]
5. J.-M. Lamarre, F. Billard, C. Harkati Kerboua, M. Lequime, S. Roorda et L. Martinu, *Anisotropic nonlinear optical absorption of gold nanorods in a silica matrix*, Optics Communications, **281** (2008) 331. [5]
6. Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Ed. Academic Press, San Diego, Vol. **4** (2000).
7. A. Meldrum, L. A. Boatner and C.W. White, Nucl. Instr. and Meth. B **178** (2001) 7.
8. K. Awazu, C. Rockstuhl, M. Fujimaki, N. Fukuda, J. Tominaga, T. Komatsubara, T. Ikeda and Y. Ohki, Optics Express **15** (2007) 2592.
9. J.J. Penninkhof, "Tunable plasmon resonances in anisotropic metal nanostructures", Ph. D. thesis, Utrecht University (2006).

10. C. F. Bohren and D. R. Huffman, “Absorption and Scattering of Light by Small Particles”, John Wiley & Sons, 1983.
11. D. Dalacu, «Ellipsometric Characterization of Gold/Dielectric Nanocomposite Films», these de Ph. D, École polytechnique, Université de Montréal (2000).
12. R. W. Boyd, «Nonlinear Optics», Academic press, USA (2003).
13. P. Mulvaney, MRS Bulletin, **26**, No. 12, (2001) 1009.
14. C. D’Orleans, J.P. Stoquert, C. Estournès, C. Cerruti, J.J. Grob, J. L. Guille, F. Haas, D. Muller and M. Richard-Poulet, Phys. Rev. B **67** (2003) 220101 (R).
15. M. L. Brongersma, E. Snoeks, T. Van Dillen and A. Polman, J. Appl. Phys. **88** (2000) 59.
16. S. Roorda, T. V. Dillen, A. Polman, C. Graf, A. van Blaaderen, and B. J. Kooi, Adv. Mater. **16** (2004) 235.
17. A. Benyagoub, S. Löffler, M. Rammensee, S. Klaumünzer, and G. Saemann-Ischenko, Nucl. Instr. and Meth. B **65** (1992) 228.
18. J. J. Penninkhof, T. van Dillen, S. Roorda, C. Graf, A. van Blaaderen, A. M. Vredenberg, and A. Polman, Nucl. Instr. and Meth. B **242** (2006) 523.
19. T. van Dillen, A. Polman, W. Fukarek, and A. van Blaaderen, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 910.
20. M.-D. Hou, S. Klaumünzer, and G. Schumacher, Phys. Rev. B **41** (1990) 1144.
21. E. Snoeks, A. Polman, and C. A. Volkert, Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 2487.
22. E. Snoeks, T. Weber, A. Cacciato, and A. Polman, J. Appl. Phys. **78** (1995) 4723.

23. R. Poirier, S. Roorda, F. Schiettekatte, M. Lalancette and J. Zikovsky, *Physica B*, **308-310** (2001) 462.
24. A. Adla, V. Buschmann, H. Fuess, C. Trautmann, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **185** (2001) 210.
25. A. Benyagoub, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **206** (2003) 132.
26. K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang and S. C. Moss, *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 13520.
27. J.R. Tesmer, M. Nastasi, J.C. Barbour, C.J. Maggiore and J.W. Mayer, "Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis", Materials Research Society, Pittsburgh, USA, 1995.
28. J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Solids", vol. 1, Pergamon Press, UK, 1985.
29. A. I. Ryazanov, A. E. Volkov, and S. Klaumünzer, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 12107.
30. H. Trinkaus and A. I. Ryazanov, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 5072.
31. H. Trinkaus, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **146** (2001) 204.
32. S. Klaumünzer, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **225** (2004) 136.
33. S. Klaumünzer, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **244** (2006) 1.
34. C. Sabathier, «Effets de l'irradiation dans une Perovskite : utilisation de cette matrice pour un conditionnement des actinides», Thèse de doctorat, Université de Paris-sud ou Paris XI Orsay, France, 2003.
35. M. Mélot, «Matériaux organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d'arrêt: cas du polyéthylène et des molécules de

- cyclohexane isolées en matrice», Thèse de doctorat, Université de Caen/Basse-Normandie, 2003.
36. C. D'orleans, «Élaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie », Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 2003.
37. J.F. Ziegler, M.D. Ziegler and J.P. Biersack, in: "The Stopping and Ranges of Ions in Matter", version 2006.02, Pergamon, New York, (1985).
38. N. Bohr, Phys. Rev., **58** (1940) 654.
39. N. Bohr, Phys. Rev., **59** (1941) 270.
40. O.B. Firsov, Zh. Eksp. Teor. Fiz., **32** (1957) 1464.
41. J. Lindard, M. Scharff, Phys. Rev., **124** (1961) 128.
42. H.A. Bethe, Ann. Physik, **5** (1930) 325.
43. F. Bloch, Ann. Physik, **16** (1933) 287.
44. F. Bloch, Z.f. Physik, **81** (1933) 363.
45. J. Lindhard, M. Scharff, and H.E. Schiott, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk, **33**, No. 14 (1963).
46. L.C. Northcliffe, Phys. Rev. **120** (1960) 1744.
47. F.W. Martin and L.C. Northcliffe, Phys. Rev., **128**, No. 3 (1962) 1166.
48. T.E. Pierce and M. Blann, Phys. Rev., **173** (1968) 390.
49. M.D. Brown and C. D. Moak, Phys. Rev. B, **6** (1972) 90.
50. K. Endo and T. Doke, Jap. J. Appl. Phys., **12**, No. 9 (1973) 1403.



51. K. Awazu, S. Ishii, K. Shima, S. Roorda and J. L. Brebner, *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 3689.
52. M. Chicoine, S. Roorda, L. Cliche and R. A. Masut, *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 1551.
53. L.C. Feldman and J.W. Mayer, « Fundamentals of surface and thin film analysis », New York, USA 1986.
54. L.J. Lewis, P. Jensen and J.L. Barrat, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 2248.
55. P.A Buffat and J.P. Borel, *Phys. Rev. A* **13** (1976) 2287.
56. J. F. Ziegler, « Ion Implantation: Science and Technology », Ed. Academic Press, Inc., Florida, USA, 1984.
57. W.R. Grove, *Philos. Mag.*, **5** (1853) 203.
58. P. Sigmund, *Phys. Rev.*, **184** (1969) 383.
59. S. Schlutig, «Contribution à l'étude de la pulvérisation et de l'endommagement du dioxyde d'uranium par les ions lourds rapides», Thèse de doctorat, Université de Caen, 2001.
60. K. Wittmaack, «Inelastic Ion-Surface Collisions», ed. by N.H. Tolk, J.C. Tully, W. Heiland, C.W. White, Academic New York 153, 1977.
61. K. Awazu, X. Wang, M. Fujimaki, T. Komatsubara, T. Ikeda and Y. Ohki, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 44308.
62. K. Awazu, C. Rockstuhl, M. Fujimaki, N. Fukuda, J. Tominaga, T. Komatsubara, T. Ikeda and Y. Ohki, *Optics Express*, **15** (2007) 2595.
63. F. Desauer, *Z. Physik* **38** (1923) 12.
64. F. Seitz and J. S. Koehler, *Sol. St. Phys.* **2** (1956) 305.

65. M. Toulemonde, C. Trautmann, E. Balanzat, K. Hjort and A. Weidinger, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, **216** (2004) 1.
66. M. Toulemonde, Ch. Dufour, A. Meftah and E. Paumier, Nucl. Instr. and Meth. **B 166-167** (2000) 903.
67. M. Toulemonde, J. M. Costantini, Ch. Dufour, A. Meftah, E. Paumier, F. Studer, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **116** (1996) 37.
68. M.P.R. Waligorski, R.N. Hamm and R. Katz, Nucl. Tracks Radiat. Meas. 11 (1986) 309.
69. Z.G. Wang, Ch. Dufour, E. Paumier, M. Toulemonde, J. Phys.: Condens. Matter **6** (1994) 6733.
70. Z.G. Wang, Ch. Dufour, E. Paumier, M. Toulemonde, J. Phys.: Condens. Matter, **7** (1995) 2525.
71. I.M. Kaganov, I.M. Lifshitz, L.V. Tanatarov, Zh. Tekh. Fiz. **31** (1956) 273.
72. I.M. Kaganov, I.M. Lifshitz, L.V. Tanatarov, Sov. Phys. Jet., **4** (1957) 173.
73. I.A. Baranov, Yu.V. Martinenko, S.O. Tsepelevitch and Yu.N. Yavlinskii, Sov. Phys. Usp. **31** (1988) 1015.
74. N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, «Solid State Physics», ed.: Halt, Reinhart and Winston, New York, (1976).
75. Yu.V. Martinenko and Yu.N. Yavlinskii, Sov. Phys. Dokl. 28 (1983) 391.
76. Ch. Dufour, A. Audouard, F. Beuneu, J. Dural, J.P. Girard, A. Hairie, M. Levalois, E. Paumier, and M. Toulemonde, J. Phys.: Condens. Matter **5** (1993) 4573.

77. Ch. Dufour, Z.G. Wang, M. Levalois, P. Marie, E. Paumier, F. Pawlak and M. Toulemonde, Nucl. Instr. and Meth. B **107** (1996) 218.
78. R. L. Fleischer, P. B. Price, and R. M. Walker, J. Appl. Phys., **36** (1965) 3645.
79. P. Baril, L. J. Lewis and S. Roorda, «a numerical study of energy transfer mechanism in materials following irradiation by swift heavy ions», Prêt à être soumis.
80. P. L. Grande and G. Schiwietz, Nucl. Instr. Meth. B **195** (2002) 55.
81. T. v. Dillen, A. v. Blaaderen, and A. Polman materials today, July/August, **40** (2004).
82. T. v. Dillen, «Ion irradiation-induced anisotropic plastic deformation», these de Ph. D., Université de Kruislaan 407, Amsterdam, The Netherlands (2004).
83. A. Barbu, M. Bibole, R. le Hazit, S. Bouffard, and J.C. Ramillon, J. Nucl. Mater. **165** (1989) 217.
84. H. Trinkaus, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, **107** (1996) 136.
85. T. v. Dillen, E. Snoeks, W. Fukarek, C.M. v. Kats, K. P. Velikov, A. v. Blaaderen and Polman, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, **175-177** (2001) 350.
86. N. Pinna, « Nanomatériaux: Etude Structurale et Propriétés Optiques », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), France, (2001).
87. J.T. Lue, W.C. Huang and S.K. Ma, Phys. Rev. B **51** (1995) 14575.
88. J. Matsuoka, R. Mizutani, S. Kaneko, H. Nasu, K. Komiya, K. Kadono, T. Sakaguchi and M. Miya, J. Ceram. Soc. Jpn. **101** (1993) 53.

89. Y. Takeda, V. T. Gritsyna, N. Umeda, C. G. Lee and N. Kishimoto, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B **148** (1999) 1029.
90. J.C. Pivin, M.A. Garcia. H. Hofmeister, A. Martucci, M. Sendova Vassileva, M. Nikolaeva, O. Kaitasov and J. Llopcs, Eur. Phys. J. D **20** (2002) 251
91. D. Dalacu and L. Martinu, J. Opt. Soc. Am. B. **18**(1) (2000) 85.
92. D. Dalacu and L. Martinu, Appl. Phys. Lett. **77**, No. 26 (2000) 4283.
93. H. Fröhlich, Physica **4** (1937) 406.
94. J. Lermé, Eur. Phys. J., D **10** (2000) 265-277.
95. C. Kittel, “Physique de l’état solide”, Edition Duno, France, (1998).
96. C. Guo and A. J. Taylor, Physical Review B, **64**, (2001) 245106.
97. E. Cottancin, J. Lermé, M. Gaudry, M. Pellarin, J.-L. Vialle, and M. Broyer, Phys. Rev. B, **62** (2000) 5179.
98. J. Blanc, V. Bonacic-Koutecky, M. Broyer, J. Chevalere, P. Dugourd, J. Koutecky, C. Scheuch, J. P. Wolf and L. Wöste, J. Chem. Phys., **96** (1992) 1793.
99. C. Bréchnac, P. Cahuzac, N. Kebaïli, J. Leygnier, and A. Sarfati, Phys. Rev. Lett. **68**, (1992) 3916.
100. V. V. Kresin, Phys. Rep. **220**, (1992) 1.
101. G. Mie, Ann. Phys. (Leipzig) **25** (1908) 377.
102. J. C. Maxwell-Garnett, “Colors in metal glasses and in metallic films”, Philos. Trans. R. Soc. London **203**, (1904) 385.
103. A. Liebsch, Phys. Rev. B **48** (1993) 11317.
104. D.A.G. Bruggman, Ann. Phys. (Leipzig) **24** (1935) 636.

105. S. Link, M. B. Mohamed and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 3073.
106. S. Link and M. El-Sayed, *Int. Rev. Phys. Chem.*, Vol. **19**, No. 3 (2000) 409.
107. D. Dalacu and L. Martinu, *J. Appl. Phys.* **87**, No. 1 (1999) 228.
108. J. T. Lue, *J. Phys. Chem. Sol.* **62** (2001) 1599.
109. A. Liebsch, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 7378.
110. P.J. Feibelman, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 2752.
111. K.P. Charlé, W. Schulze and Winter, *Z. Phys. D* **12** (1989) 471.
112. C. Solliard and M. Flueli, *Surf. Sci.* **156** (1985) 487.
113. N. E. Christensen and B. O. Seraphin, *Phys. Rev. B* **4** (1971) 3321.
114. M.G. Mason, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 748.
115. C. Granqvist and O. Hunderi, *Phys. Rev. B* **16** (1977) 3513.
116. H.B. Liao, R.F. Xiao, J.S. Fu and G.K.L. Wong, *Appl. Phys. B*, **65** (1997) 673.
117. H.B. Liao, R. F. Xiao, J. S. Fu, P. Yu, G. K. L. Wong and P. Sheng, *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 1.
118. H. B. Liao, R. F. Xiao, H. Wang, K.S. Wong and G.K.L. Wong, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 1817.
119. O.A. Aktsipetrove, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **202** (2002) 165.
120. O.A. Aktsipetrov, P.V. Elyutin, A.A. Nikulin, E.A. Ostrovskaya, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 17591.

121. O.A. Aktsipetrov, O.V. Braginskii, D.A. Esikov, *Sov. J. Quantum Electron*, **20** (1990) 259.
122. O.A. Aktsipetrov, O.V. Braginskii, D.A. Esikov, In: *Proceedings of ICONO-13, Minsk, USSR*, , Vol. **2** (1988) 142.
123. N.N. Akhmediev, S.B. Borisov, A.K. Zvezdin, I.L. Lyubchanskii, Y.V. Melnikov, *Sov. Physics-Solid State* **27** (1985) 650.
124. A. Guzmán, E. Luna, J. Miguel-Sánchez, E. Calleja and E. Muñoz, *Infrared Physics & Technology* **44** (2003) 377.
125. K. A. Elamrawi and H. E. Elsayed-Ali, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** (1999) 251.
126. Van Hove, et al., "Mass-Action Control of AlGaAs and GaAs Growth in Molecular Beam Epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, **47** (1985) 726.
127. Kawabe, et al., "Preferential Desorption of Ga from Al<sub>x</sub> Ga<sub>1-x</sub> As Grown by Molecular Beam Epitaxy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) L351.
128. Tanaka, et al., "Single-Longitudinal-Mode Selfaligned (AlGa)As Double-Heterostructure Lasers Fabricated by Molecular Beam Epitaxy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, (1985) L89
129. Chang, et al., "Interdiffusion Between GaAs and AlAs", *Appl. Phys. Lett.*, **29** (1976) 138.
130. Heckingbottom, "Thermodynamic Aspects of Molecular Beam Epitaxy: High Temperature Growth in the GaAs/Ga<sub>1-x</sub> Al<sub>x</sub> As System", *J. Vac. Sci. Technol.*, pp. 572-575 198.

131. P. Partyka, R. S. Averback, D. V. Forbes, J. J. Coleman, P. Ehrhatt and W. Jager, *Appl. Phys. Lett.*, **65** (4) (1994) 421.

## **Annexe 1: Préparation des échantillons pour observations au MET**

Pour pouvoir observer les échantillons au microscope électronique à transmission, l'obtention de spécimens mince transparents aux électrons, à partir d'échantillons massifs, est nécessaire. La préparation passe par les étapes suivantes:

- Découpage de deux lamelles rectangulaires ou carrées de 5 à 10 mm de coté avec une pointe de diamant.
- Assemblage des deux morceaux du même échantillon pour former un sandwich. La zone d'intérêt doit être à l'interface entre les deux parties collées par l'époxy (colle permanente).
- Prélèvement d'un cylindre de 1 mm de diamètre par carottage en utilisant une perceuse ultrasonique appropriée.
- Collage de la carotte dans un tube de laiton par une colle permanente.
- Découpage de disque d'épaisseur 500  $\mu\text{m}$ .
- Polissage mécanique des deux cotés de chaque disque. Les spécimens sont passés successivement sur différents papiers abrasifs dont les grains ont une finesse décroissante. A chaque changement de papier, on modifie la direction du déplacement de l'échantillon de façon à croiser les traits de polissage. Le polissage de précision est réalisé en frottant le substrat sur un disque de feutre sur lequel on projette l'alumine en suspension dans l'eau.



- On amincit d'avantage le centre de chaque échantillon, en le fixant sur la table tournante du Dimpler et en le frottant avec de la pate à diamant à l'aide d'un feutre, de 2 cm de diamètre, qui tourne de façon continue.
- Finalement, et pour que le spécimen soit suffisamment mince sous le faisceau d'électrons, on le bombarde par un faisceau d'ions d'Ar, dans le PIPS (Precision Ion Polishing System PIPS) parallèlement et perpendiculairement à son interface, jusqu'à ce qu'il soit percé au centre. La dernière étape doit être effectuée de manière très précise, afin de conserver quatre vastes zones transparentes aux électrons.