



REPUBLIQUE ALGERIENNE
DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOHAND
OULHADJE-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département : Physique

Mémoire de fin d'étude

Présenté par :

Haroun Mouloud

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :

Filière : **PHYSIQUE**

Option : Physique des matériaux

Thème :

Aspect théorique de la technique de diffusion des rayons X aux petits angles : application aux cas des nanoparticules à base de Cobalt

Devant le jury composé de :

N.Bouchemla	M.C.B	UAMOB	Président
H.Khelfan	M.C.B	UAMOB	Encadreur
L.Bouhdjer	M.C.A	UAMOB	Examinateur
D.Madi	M.C.A	UAMOB	Examinateur

Année Universitaire 2019/2020

Remerciements

La réalisation de ce mémoire à été possible grace au concours de plusieurs personnes a qui je voudrais temoigner toute ma reconnaissance. Je voudrais tout d'abord adresser toute ma gratitude a mon directeur de mémoire,**M.Khelfane Hocine M.C.B** à l'Université de Bouira, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué a alimenter ma réflexion. Je désire aussi remercier Madame **Bouchemla.N M.C.B** a l'Université de Bouira d'avoir accepte de présider mon jury de mémoire et d'en avoir rapporte le travail. Je tiens a exprimer ma sincère reconnaissance à **M.Madi Djamel M.C.A** et **M.Bouhdjer Lazhar M.C.A**, enseignants à l'Université de Bouira, d'avoir accepté d'examiner ce travail. Toute ma gratitude va a l'ensemble des enseignants du département de physique a l'Université de Bouira,qui m'ont fourni les outils nécessaires a la réussite de mes études universitaires.

Sommaire

Sommaire	i
Table des figures	ii
Liste des tableaux	v
Introduction générale	1
1 La diffusion des rayons x aux petits angles en incidence rasante (GISAXS)	5
1.1 Principes et géométrie du GISAXS	6
1.1.1 L'espace réciproque de la surface et la GISAXS	8
1.2 signal et cliché du GISAXS	9
1.2.1 interprétation primaire du signal GISAXS	10
1.2.2 interprétation primaire d'un cliché 2D (analyse graphique) GISAXS	10
1.2.3 Signal GIXD au grand angle	11
1.3 traitement théorique du GISAXS	12
1.3.1 L'indice de réfraction et les rayons X	12
1.3.2 Coefficient de Fresnel et profondeur de pénétration	14
1.3.3 La théorie DWBA et la GISAXS	16
1.4 L'intensité GISAXS pour des systèmes denses	23
1.4.1 L'approximation de découplage et de monodispersité local	26
1.4.2 Fonction d'interférence	27
1.4.3 Analyse approfondie du signal GISAXS a une énergie	30
1.5 La diffusion des rayons x en incidence rasante anormale (AGISAXS)	30
2 Élaboration et dispositif expérimental	31
2.1 Élaboration	31
2.1.1 Élaboration par voie chimique	32
2.1.2 Élaboration par voie physique	33
2.2 Dispositif expérimental pour L'élaboration	34
2.2.1 La chambre de dépôt	35
2.3 Dispositif expérimental pour la mesure GISAXS	36
2.3.1 Ligne de lumière ID03 à l'ESRF	38

2.3.2	Détecteur 2D (GISAXS) et diffractomètre 1D (GIXD,SXRD)	39
3	La diffusion anormale GISAXS pour des nanoparticules à base de cobalt-platine CoPt	41
	Nanoparticules cœur-coquille "core-shell"	41
3.1	Analyse GISAXS simple et anormale pour des nanoparticules de CoPt	41
3.1.1	Analyse quantitative	42
3.1.2	Analyse différentielle	45
	Conclusion	49
	Conclusion générale	51
A	CoPt/Si(111) : ajustement des découpes expérimental et extractions des informations .	55
	Bibliographie	59

Table des figures

1	<i>a) Illustration schématique de la dépendance de la taille pour différents matériaux nano-cristallins. Les régimes de propriété spécifiques sont indiqués[1],b) illustration schématique de la forme de quelques nano-objets[2].</i>	1
1.1	<i>Simulation de la profondeur de pénétration dans à 18 keV en fonction de l'angle d'émergence (α_f) pour différents angle d'incidence (α_i). Les angles sont normalisé à l'angle critique (α_c)[3].</i>	7
1.2	<i>Géométrie de diffusion des rayons X à incidence rasante, à petits angles (GISAXS et XRR) et grands angles (GIWAXS ou GIXD ou GID et SXRD)[4].</i>	7
1.3	<i>Principes du GISAXS[4]</i>	8
1.4	<i>(côté gauche) Représentation schématique de l'espace réciproque d'un cristal tridimensionnel de la structure de diamant (Si, Ge), tronquée par une surface (001).(côté droit) La distribution d'intensité correspondante dans le plan de surface (001).[4]</i>	9
1.5	<i>Quelque cliché GISAXS schématisé</i>	10
1.6	<i>cliché GISAXS obtenue lors de la croissance d'agrégat de palladium sur une surface d'oxyde de magnésium MgO(100) à 650K. L'épaisseur moyenne du film est de 1,5 nm. L'échelle de couleur est logarithmique et chaque niveau correspond à un ordre de grandeur d'intensité [8].</i>	11

1.7	Les coefficients de Fresnel en fonction de l'angle d'incidence α_i normalisé par l'angle critique du substrat $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$ pour l'absorption $\beta/\delta = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05, 0,1$: (a) le coefficient de réflexion $R_F = r_F ^2$, (b) le coefficient de transmission $T_F = t_F ^2$, (c) la profondeur de pénétration normalisée à $A_c = 1/2k_0\alpha_c$, (d) le déphasage à la réflexion. (Adapté de la référence [13]).	15
1.8	Représentation schématique des nanoparticules(agrégats) sur un substrat ($r_{\parallel} = r(x, y)$).	19
1.9	Représentation schématique des quatre termes de diffusion pour des agrégats supportés[12].	20
1.10	Clicher GISAXS () simulée pour des agrégats cylindrique dans le cadre de la theorie BA (figure ;a) et la DWBA (figure ;b) avec $R=5.0 \text{ nm}, H/R=1, D=20 \text{ nm}, w=5$ (les clichés obtenue d'un seul cotée par rapport à la tige spéculaire(figure 1.6)).	21
1.11	Facteur de forme DWBA équation (1.21) d'un seul agrégat cylindrique(isolé) en fonction de l'angle d'émergence α_f/α_c et pour différent angles d'incidence.L'intensité a été normalisée par le carré du volume de la particule [4]	22
1.12	Module au carré de chaque termes de diffusion en fonction de α_f/α_c pour un cylindre à différents angles d'incidence, première terme rouge, le deuxième terme vert ,le troisième terme orange, le quatrième terme bleu(voir figure 1.9)[21]	23
1.13	Esquisse de la morphologie qui correspondrait aux différentes approximations utilisées pour traiter la diffusion d'un ensemble de nanoparticules.[4]	27
2.1	Photographie des différents modules du dispositif ultra-vide utilisé pour L'élaboration[48]	35
2.2	Photographie de l'enceinte de dépôt[48].	35
2.3	Photographie du dispositif expérimental vue depuis la ligne de transfert des échantillons. Le faisceau de rayons X entre par la droite. Le spectrographe à réseau et la table optique de sortie pour les mesures de réflectance différentielle de surface sont visibles[49].	36
2.4	Photographie du dispositif expérimental vue de l'extrémité du clapier expérimental. Le faisceau de rayons X entre par la droite ; l'échantillon est vertical, au centre de la chambre UVH[49].	36
2.5	Schéma du dispositif expérimental[16]	37
2.6	Principe du système anti-diffusion pour les mesures GISAXS[16]	38

2.7	<i>Une vue schématique des éléments optiques de la ligne de faisceaux ID03. Le faisceau va de droite à gauche en provenance des onduleurs. Les éléments optiques sur le trajet du faisceau sont (i) dans la huche optique : monochromateur à coupe de canal, miroir cylindrique pliable, second miroir, (ii) dans la première huche expérimentale : miroir KB à focalisation verticale, miroir KB à focalisation horizontale, échantillon, (iii) dans la seconde huche expérimentale : miroir KB à focalisation verticale, miroir KB à focalisation horizontale, échantillon. Les chiffres sous le graphique sont la distance aux onduleurs (milieu de la section droite)[53].</i>	39
3.1	<i>Représentation schématique des modèles morphologique utilisée lors de la simulation.</i>	42
3.2	<i>Ajustement des découpes expérimentale a) dans la direct q_y avec $\alpha_f = 0.39$, b) dans la direction q_z avec $2\theta_f = 1.09$, pour un angle d'incident $\alpha_i = 0.23$.</i>	44
3.3	<i>a) Cliché 2D obtenue avec la simulation via le logiciel IsGISAXS[20,21] avec les paramètres morphologique et topologique extrait, b) cliché 2D obtenue expérimentalement.</i>	45
3.4	<i>Résultats de plusieurs découpes anormales effectuer près du seuil du platine. Les découpes parallèles q_y a) et c) sont effectuées respectivement pour $\alpha_f = 0.23$ et $\alpha_f = 0.43$ et les découpes perpendiculaires q_z b) et d) sont effectuées respectivement pour $2\theta_f = 0.23$ et $2\theta_f = 0.43$.</i>	46
3.5	<i>Résultats de plusieurs découpes anormales effectuer près du seuil du cobalt. Les découpes parallèles q_y a) et c) sont effectuées respectivement pour $\alpha_f = 0.23$ et $\alpha_f = 0.62$ et les découpes perpendiculaires q_z b) et d) sont effectuées respectivement pour $2\theta_f = 0.23$ et $2\theta_f = 0.62$.</i>	46
3.6	<i>Facteur de diffusion et sa partie réelle anormale respectivement b) et a) pour le platine Pt et d) et c) pour le cobalt Co.</i>	47
3.7	<i>Comparaisons direct entre les intensités différentielles ΔI normalisée et les intensités totale I_{min} pour différentes découpes parallèles q_y et perpendiculaires q_z respectivement ,a) et b) pour le seuil du platine L_3 et c) et d) pour le seuil du cobalt K.</i>	49
A.1	<i>fichier .inp première et deuxième partie pour les deux modèle morphologique.</i>	55
A.2	<i>fichier .inp troisième partie pour les deux modèle morphologique.</i>	56
A.3	<i>fichier .inp quatrième partie pour les deux modèle morphologique.</i>	56
A.4	<i>fichier .fit pour les deux modèle morphologique..</i>	57
A.5	<i>fichier .dat.</i>	58
A.6	<i>fichier .out pour le modèle cœur-coquille.</i>	58

Liste des tableaux

3.1	<i>Les paramètres morphologique et topologique du modèle cœur-couille "core-shell" obtenue avec la simulation.</i>	44
-----	--	----

Introduction générale

CES dernières décennies le domaine des nanosciences et nanotechnologies a connu une très grande expansion, beaucoup de travaux spécialisés ont émergé, c'est dû à l'importance capitale qu'ils jouent dans beaucoup de domaines industriels médicaux ... etc. Les nanosciences consistent à étudier et à comprendre les objets à l'échelle nanométrique. À cette échelle dans certains cas, on remarque la manifestation et l'émergence de certaines propriétés physique et chimique de ses nano-objets alors qu'elles n'apparaissent pas à grande échelle (massique) , ses propriétés sont fortement dépendantes de la structure cristallographique ,taille (voir figure 1,a) et de la forme de ses nano-objets(voir figure 1,b).

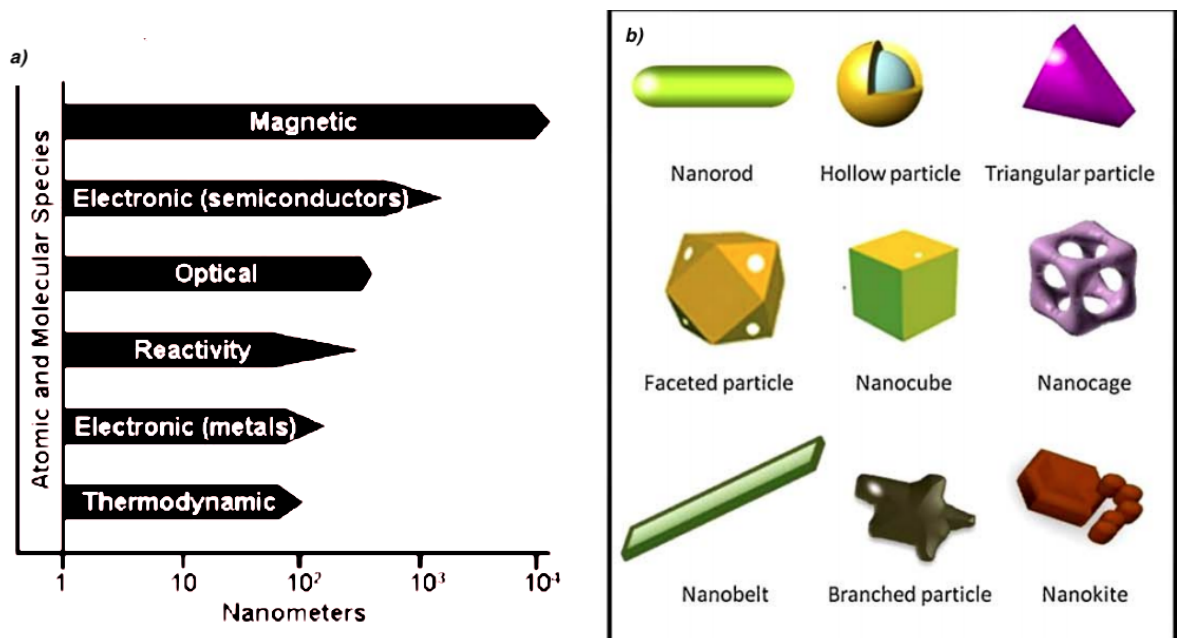


FIGURE 1: a) Illustration schématique de la dépendance de la taille pour différents matériaux nano-cristallins. Les régimes de propriété spécifiques sont indiqués[1], b) illustration schématique de la forme de quelques nano-objets[2].

Pour pouvoir exploiter ses propriétés la maîtrise de l'élaboration de ses nano-objets

est d'une grande importance et le fait d'avoir les mêmes objets de taille, forme, structure et aussi crucial puisque ses propriétés en dépendent fortement. Les processus d'élaboration lors de la croissance des nano-objets par l'approche "Bottom-up" en général sont aléatoire par conséquent ce qui conduit à une dispersion large de leur taille et de leur forme. Cela apparaît donc très important et nécessaire de comprendre et de contrôler les paramètres et les mécanismes de croissance responsable de la formation des nano-objets lors de l'élaboration tel que leurs répartitions spatiale dans le substrat, la qualité et la température du substrat, la composition chimique, la vitesse de dépôt.

Les nano-objets qui nous intéressent dans notre étude croient sur un substrat ce qui oriente l'étude vers des analyses approfondie de la surface de celle-ci , beaucoup d'outils ont été développé dans ce contexte. Les propriétés morphologiques et structurales des nano-objets sont généralement abordées par une multitude de techniques telles que la diffraction des rayons X en laboratoire (**XRD**), la microscopie électronique en transmission (**TEM**), la microscopie électronique à balayage haute résolution (**MEB**), la microscopie à tunnel à balayage (**STM**) ou microscopie à force atomique (**AFM**) techniques de rayons X basées sur le rayonnement synchrotron. La plupart de ses techniques sont des techniques de microscopie en champ proche (**NFM**) ou l'étude se fait directement dans l'espace réel dans la majorité des cas elles fournissent les informations morphologiques requises sauf pour le cas précis des nano-objets supportés sur un substrat , totalement ou partiellement noyé dans une matrice ou ses technique s'avèrent insuffisantes ou inutile à l'étude de ces systèmes. La particularité de ses techniques, c'est qu'elles sont complémentaires entre elles est avec les autres techniques utilisées pour étudier ce genre de système

Pendant long temps les techniques de microscopie en champ proche (**NFM**) on domine l'étude des surfaces et donc la caractérisation et l'étude des nano-objets, elles utilisent soit des faisceaux ioniques ou électroniques ce qui induit des limites, comme pour la microscopie électronique en transmission (**TEM**) ou les effets de diffusion multiples altère sur la qualité de l'analyse. Pour ce qui est de l'utilisation des rayon x pour contourner ce genre de problème et compléter l'étude, la diffraction des rayon x qui est plus ancienne que la science des surfaces peut être une très bonne alternative, mais la faiblesse énergétique du faisceau utilise la rendait inefficace pour une telle étude ce qui n'est plus le cas depuis l'apparition des rayons x synchrotron beaucoup plus puissant et sensible a la surface. Une autre technique a vu le jour qui est basé sur le même principe que celle de la diffraction des rayon x, mais dans une géométrie bien spécifique, elle a été développer par [Levine et al., 1989], elle porte le nom de **GISAXS** (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering), que nous allons présenter par la suite avec plus de détails et une intention particulière sera donné à une variante de cette technique qui fait appel la diffusion anormale qui porte le nom de **AGISAXS** .

L'utilisation du rayonnement synchrotron nous donne donc les possibilités de collecter des informations supplémentaires et pertinentes en exploitant et on étudiant l'espace ré-

ci-proque de la surface résultant des technique **GISAXS** en incidence rasante et **GIXS** ou **GIXD** diffraction aux petits angles.

L'objectif de l'étude mené dans ce mémoire consiste à caractériser la morphologie et la topologie de nanoparticules à base de cobalt-platine **CoPt** élaboré via l'approche "Bottom-up" par dépôt en phase vapeur sous ultra vide sur un substrat de silicium Si(111) .Les techniques utilisées sont la **GISAXS** (Grazing Incidence Small Angle X- ray Scattering) et sa variante **AGISAXS** qui fait appel à la diffusion anomale qui met en évidence la présence de plusieurs phases au sein des nanoparticules de **CoPt** ce qui permet de mieux sonder la morphologie, a cela a été combiner la technique d'imagerie **MET** (microscopie électronique en transmission) et la **RBS** (Rétro-diffusion Rutherford) pour une meilleure approche lors de l'analyse.

Organisation du mémoire : le mémoire est compose de trois chapitres.

- Le **premier chapitre** est consacré à l'aspect théorique de la technique **GISAXS** dans son ensemble et à sa variant **AGISAXS** comme suit :
 - La première et la deuxième parti introduisent la technique et son principe ou un exemple est donné puis interprété de manière primaire.
 - La troisième partie traite la théorie consacrée à la technique dans son ensemble.
 - La quatrième partie est un prolongement de la troisième qui traite particulièrement l'intensité diffusée par des systèmes denses.
 - La cinquième partie est consacré à la technique **AGISAXS** tout particulièrement à la méthode différentielle.
- Le **deuxième chapitre** présente brièvement la méthode d'élaboration et son dispositif plus le dispositif expérimentale de la technique GISAXS.
- Le **troisième chapitre** est consacré à notre étude faite sur un échantillon à base de CoPt élaboré sous ultra vide sur un substrat de silicium Si(111) qui est faite en deux étapes :
 - La première étape consiste à faire une étude quantitative sur un cliché GISAXS obtenue loin du seuil d'absorption à l'aide du logiciel IsGISAXS [20,21] pour extraire les paramètres morphologiques et topologiques du système.
 - La deuxième étape consiste à faire l'étude différentielle sur différents clichés GISAXS obtenue près du seuil d'absorption du Cobalt Co et du platine Pt pour sonder l'existence de leurs phases respectives.

La diffusion des rayons x aux petits angles en incidence rasante (GISAXS)

POUR sonder et caractériser les nano-objets supportés sur un substrat qu'ils soient à la surface, totalement ou partiellement enterrés sous celle-ci, il faut combiner plusieurs techniques comme celle de l'imagerie, avec la technique **GISAXS** lors de l'étude, cela permet de bien exploiter son potentiel. La technique **GISAXS** peut être combiné avec la technique **GIXD** sur la même expérience, avec le rayon x synchrotron le type de signal obtenu en incidence rasante de la surface et aux petits angles est raisonnable comparé au bruit de fond. Les avantages qu'a cette technique sur les autres techniques utilisée pour l'étude des surfaces telle que la microscopie en champ proche (**NFM**) sont :

- ✓ C'est une technique non-destructive pour seule condition la résistance de l'échantillon au rayon x très énergétique.
- ✓ La mesure obtenue est une moyenne sur toute la surface de l'échantillon, ce qui nous fournit des informations statistiques sur plusieurs millimètres carrés, contrairement à la microscopie.
- ✓ Les rayons x nous offre la possibilité de sonder des objets sous la surface ou enterrés en faisant varier l'angle incident pour avoir une profondeur de pénétration ajustable.
- ✓ La technique peut être appliquée dans divers types d'environnements allant du vide ultra-poussé aux atmosphères gazeuses, même lors de réactions chimiques, in-situ et en temps réel lorsque des phénomènes cinétiques sont impliqués comme lors d'une croissance ou d'une réaction catalytique ; les mesures elles-mêmes ne nécessitent généralement aucun environnement ou préparation d'échantillons particuliers.

- ✓ La technique nous fournit des informations morphologiques des échelles de longueur nanométrique à micrométrique.
- ✓ On peut lui associer la technique de diffusion ou de diffraction des rayons X grand-angle d'incidence rasante (**GIXS**) qui est sensible à l'arrangement atomique et à l'état de déformation.
- ✓ Le contraste chimique d'un élément donné peut être amélioré en effectuant une diffusion anormale près d'un bord d'absorption spécifique, donnant ainsi des informations de composition on parle alors de **AGISAXS**.

Comme toute technique, la diffusion des rayons x a ses désavantages :

- ✗ L'utilisation du rayonnement synchrotron est quasiment obligatoire car le signal collecté s'adapte à la quantité de matière, qui peut être assez petite (de l'ordre de la mono-couche).
- ✗ Les informations (Forme, taille, répartition spatiale ..etc) sont obtenues dans l'espace réciproque ce qui nous oblige à les interpréter dans l'espace réel.
- ✗ Il est difficile de caractériser un seul nano-objet en raison de la taille du faisceau, de la divergence et des limites de l'optique des rayons X .

La diffusion des rayons X en incidence rasante et aux petits angles (**GISAXS**) se révèle donc être un outil très puissant pour la caractérisation et l'analyse de la morphologie et la répartition des nano-objets (nano-structure) sur un substrat ou des particules enfouies, combinée avec la diffusion ou la diffraction au grands-angles (*GIXD* , *GIXS*) qui nous fournissent comme informations la déformation, structure et composition atomique des nano-structures sondées. En parallèle avec l'expérience, la technique a bénéficié des développements théoriques et des travaux de simulations, ont été faits pour mieux comprendre et modéliser les systèmes physiques étudiés pour extraire quantitativement les informations requises (morphologie etc ...) .

1.1 Principes et géométrie du GISAXS

La technique GISAXS consiste à envoyer un faisceau de rayons x très puissant (synchrotron) sur la surface en incidence rasante avec un angle (α_i) très petit et constant, ce qui va permettre de sonder des petits volumes de matière. Dans le cas des matériaux, l'indice de réfraction est inférieur à 1, cela a pour conséquence de minimiser les diffusions indésirables émises depuis le volume et il ne reste plus que la diffusion émise depuis la surface. Il existe alors un angle critique (α_c) au-dessous duquel une onde évanescente se

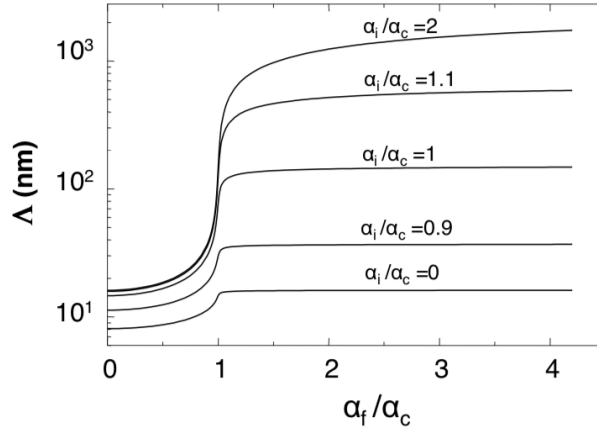


FIGURE 1.1: Simulation de la profondeur de pénétration dans à 18 keV en fonction de l'angle d'émergence (α_f) pour différents angle d'incidence (α_i). Les angles sont normalisé à l'angle critique (α_c)[3].

propage parallèlement à la surface sur une profondeur de quelques nanomètres (figure 1.1).

L'onde incidente rasante du rayon x a comme vecteur \vec{k}_i , le faisceau sera partiellement réfléchi et réfracté par la surface et une petite partie de celle-ci est diffusée par la topographie (nano-objets, défaut de surface, rugosité ..etc). Le vecteur d'onde \vec{k}_f du faisceau de diffusion aura un angle de 2θ (angle de diffusion) par rapport au vecteur incident \vec{k}_i . Le faisceau diffuse sera alors détecté dans une direction définie par des fentes, et fait un angle α_f par rapport à la surface de l'échantillon et un angle dans le plan $2\theta_f$ par rapport au faisceau transmis(voir figure 1.2).

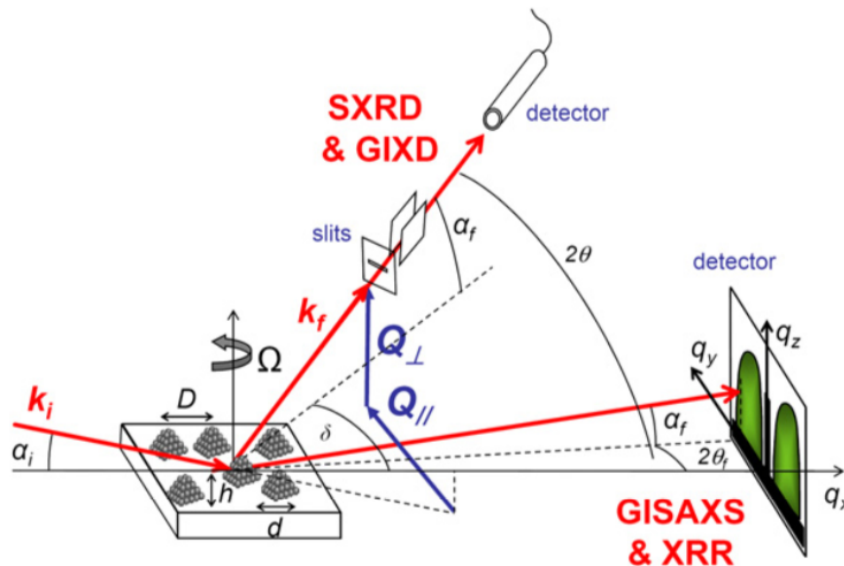


FIGURE 1.2: Géométrie de diffusion des rayons X à incidence rasante, à petits angles (GISAXS et XRR) et grands angles (GIWAXS ou GIXD ou GID et SXRD)[4].

Le vecteur de transfert d'onde $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ peut être décomposé en deux composante parallèle et perpendiculaire a la surface q_{\parallel}, q_{\perp} ou la valeur absolue de $|q_{\perp}| = q_z =$

$k_0[\sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i)]$ fonction de α_i et α_f (voir figure 1.3).

Les coordonnées angulaire du signal **GISAXS** sont :

$$\begin{aligned} q_x &= k_0[\cos(2\theta_f) \cos(\alpha_f) + \cos(\alpha_i)] \\ q_y &= k_0[\sin(2\theta_f) \cos(\alpha_f)] \\ q_z &= k_0[\sin(2\theta_f) \sin(\alpha_f)] \\ k_0 &= 2\pi/\lambda \quad (\text{avec } \lambda \text{ longueur d'onde du rayon x}) \end{aligned} \tag{1.1}$$

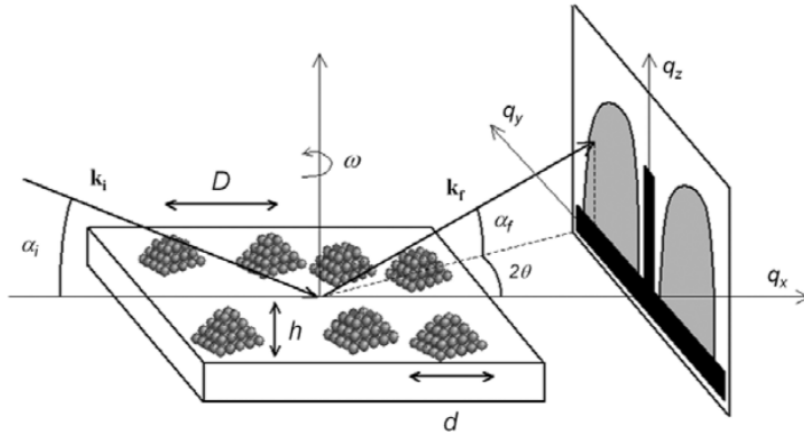


FIGURE 1.3: Principes du GISAXS[4]

Quand les angles sont très petit ($\alpha_i, \alpha_f, 2\theta_f$) le vecteur d'onde de transfert q_{\perp} l'est aussi avec des valeurs s'étendent sur une petite plage entre 0 et 10 nm^{-1} , cela permet de sonder de grandes dimensions dans l'espace réel.

Au petit angle le long de l'axe x le faisceau réfléchi peut nous fournir des informations sur le profil de densité électronique perpendiculaire à la surface dans le cas de la géométrie spéculaire **XRR** (X-Ray Reflectivity) qui a comme condition $2\theta_f = 0$, $\alpha_i = \alpha_f$ donc seul l'axe q_z est analysé puisque $q_{\parallel} = 0$. Une autre étude hors spéculaire peut être (Off-specular X-ray reflectivity) faite avec une autre géométrie dite coplanaire pour sonder des grandes corrélations latérales de densité électronique de la surface avec comme condition les vecteurs d'onde entrants, sortants et la normale de surface appartiennent au même plan.

1.1.1 L'espace réciproque de la surface et la GISAXS

À l'aide, des équations (1.1) et de l'intensité mesurée avec les techniques de diffusion des rayons x avec comme coordonnées régulières $\alpha_i, \alpha_f, 2\theta_f$, on peut construire la distribution de cette intensité dans l'espace réciproque. Une représentation schématique d'une carte d'espace réciproque typique (celle des nano-structures de germanium au-dessus d'une surface de Si (001)) est montrée sur la figure 1.4.

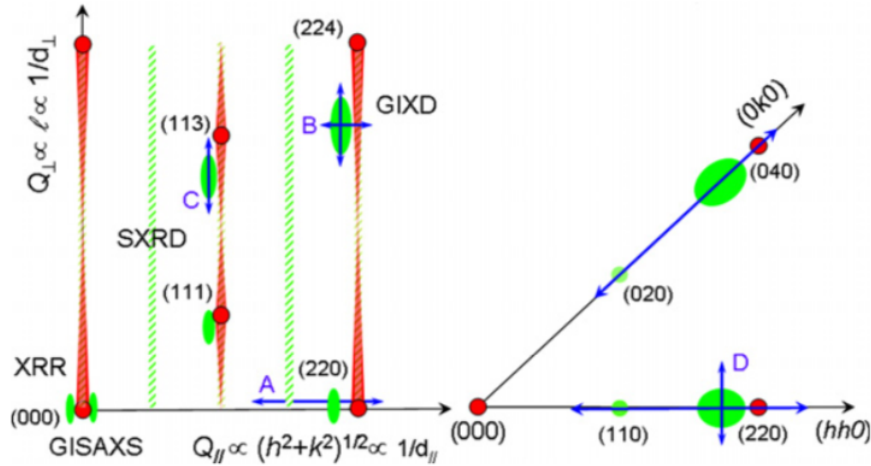


FIGURE 1.4: (côté gauche) Représentation schématique de l'espace réciproque d'un cristal tridimensionnel de la structure de diamant (Si, Ge), tronquée par une surface (001). (côté droit) La distribution d'intensité correspondante dans le plan de surface (001). [4]

L'intensité diffuse par des nano-structures (ou une épilouche) sur le dessus d'un substrat, en fonction des transferts de vecteurs d'onde dans le plan et hors du plan, est constituée de tige émanant des pics de Bragg en rouge, oriente perpendiculairement à la surface appelée tiges de troncature [5] (CTR, Crystal Truncation Rods).

Cela permet une analyse indépendante des propriétés structurales hors plan et dans le plan des nano-structures, telles que la déformation, la composition et la forme, sans interférence avec le substrat. La relaxation de déformation dans les nano structures parallèles et perpendiculaires à la surface peut être analysée séparément en effectuant respectivement $q_{||}$ balayages (comme le balayage A de la figure 1.4) autour des pics de Bragg dans le plan et des balayages q_{\perp} (tels que scanné B ou C de la Fig. 1.4) autour des pics de Bragg hors plan. Si les nano-structures sont contraintes au paramètre de réseau du substrat parallèle au plan inter-facial, les pics de nano-structures apparaissent à la même position $q_{||}$ que les **CTR** du substrat et des interférences se produisent entre les ondes diffusées par le substrat et les nano-structures. L'analyse de ces interférences peut fournir des informations sur la structure d'interface entre le substrat et les nano-structures.

Sur le plan du réseau réciproque, le signal du GISAXS se trouve près de l'origine de celui-ci.

1.2 signal et cliché du GISAXS

Le signal du **GISAXS** est un cas particulier dans le quel les angles sont petits inférieur à quelques degrés, la courbure de la sphère d'Ewald peut être, la plupart du temps, négligée ($q_x \simeq 0$).

L'intensité est mesurée dans le plan (q_y, q_z) (figure 1.2, 1.3) près de l'origine du réseau réciproque au voisinage du faisceau réfléchi et réfracté (figure 1.4), s'étend sur une petite plage, de quelques nm^{-1} . Les coordonnées du plan seront angulaires $q_y \simeq k_0 2\theta_f$ et

$q_z \simeq k_0 2\alpha_f$ respectivement parallèles et perpendiculaire à la surface. Le signal est récolté en une seule mesure à l'aide d'un détecteur bidimensionnel (camera CCD) (figure 1.2) . Pour le signal réfléchi et réfracté, une pièce métallique appelée puits en forme de \perp va les arrêter figure (1.2,1.3) avant d'atteindre le détecteur pour ne pas le saturer, c'est dû à la différence d'ordres de grandeur d'intensité entre le faisceau diffusé et les faisceaux réfracté et réfléchi, donc pour la mesure de ses deux faisceaux ,elle doit être placée au préalable.

1.2.1 interprétation primaire du signal GISAXS

Les in-homogénéités nano-métriques de la densité électronique telles que des nano-objets, des rugosités ou des variations de contraste électronique ..etc , présentes sur la surface,diffusent ,réfléchissent et transmettent les faisceaux incidents, d'une manière qui dépend de leur morphologie(forme, taille ...) et de leur topographie,ce qui rend le signal riche en informations. Selon la direction du faisceau,le signal peut être impacté lorsque on a affaire à des nano-structures anisotrope supportées par le substrat cela, met en évidence la présence de facettes ou des déformations présentes sur les nanoparticules, pour pouvoir les sonder, il suffit de varier l'angle ω (figure 1.2,1.3) .

1.2.2 interprétation primaire d'un cliché 2D (analyse graphique) GISAXS

Selon la forme du cliché, des informations peuvent être déduites directement de celui-ci (figure 1.5) . Comme exemple, on prend un clichés GISAXS obtenue lors de la croissance



FIGURE 1.5: *Quelque cliché GISAXS schématisé .*

d'agrégat de palladium sur une surface d'oxyde de magnésium $MgO(100)$ à $650 K$ (figure 1.6) on remarque tout d'abord la tige spéculaire à $q_{\perp} = 0$ de part et d'autre de cette tige l'intensité diffusée par les nano-structures, qui traduisent le fait que les objets ne sont pas répartis complètement aléatoirement à la surface du substrat. Selon la forme, on pourra déduire les objets ou structure, diffuseurs ilots,agrégats , film-mince ...etc. Dans notre cas,

il s'agit d'agrégats (de palladium), deux pics de corrélations sont issus de la diffusion constructive entre les agrégats. C'est à cet endroit aussi qu'on retrouve les deux maxima de l'intensité diffusée à $\alpha_c = \alpha_f$ appelés aussi pics de **Yoneda**[6] , la séparation entre les deux est proportionnellement inverse à L distance moyenne entre deux centres de deux particules voisines [7]. Le long de l'axe q_z des rebonds d'intensité sont bien marqués indiquant bien la hauteur des agrégats. Pour la tige de diffusion, c'est une caractéristique des objets anisotropes à la diffusion, ce qui révèle l'existence de facette dans ce cas de type $\langle 111 \rangle$. La première analyse qualitative, nous fournit déjà de précieuse information sur la structure et la répartition spatiale pour accéder à plus d'information une analyse plus approfondie doit être faite.

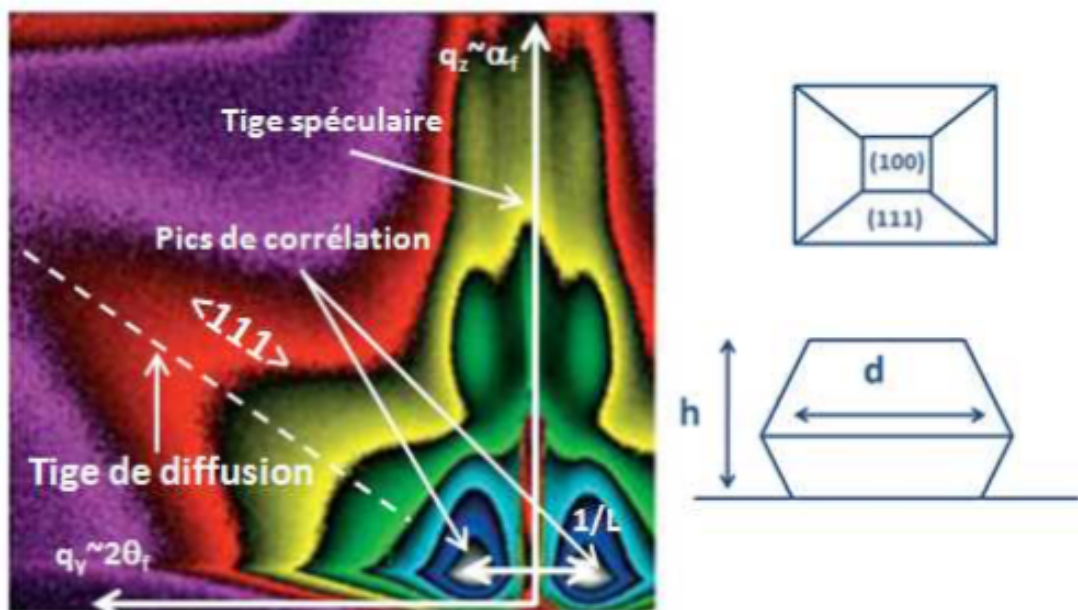


FIGURE 1.6: cliché GISAXS obtenue lors de la croissance d'agrégat de palladium sur une surface d'oxyde de magnésium $MgO(100)$ à $650K$. L'épaisseur moyenne du film est de $1,5$ nm. L'échelle de couleur est logarithmique et chaque niveau correspond à un ordre de grandeur d'intensité [8].

1.2.3 Signal GIXD au grand angle

La diffusion aux grands-angles permet de sonder l'ordre à l'échelle atomique. Le signal obtenu au grand-angle est étudié selon deux techniques, la première est la diffusion des rayons X à incidence rasante (grand angle) (GIXS ou GIWAXS), ou dans le cas de la diffraction appelée (GIXD) (figure 1.2). La diffraction, qui est la technique typique pour sonder le réseau cristallographique des nano-structures, la deuxième technique s'agit de la diffraction des rayons X de surface dite (SXRD) (figure 1.2) qui est fondamentalement la même que la première, mais pour déterminer la structure atomique (les positions atomiques) des surfaces et interfaces. Lorsque α_i et α_f sont très petites $q \simeq q_{||}$ le plan de diffusion est

presque parallèle à la surface et les plans de réseau diffractant lui sont perpendiculaires. La géométrie de diffusion étant définie par les directions du faisceau incident et du détecteur, il suffit de faire tourner l'échantillon autour de sa normale de surface (varier l'angle ω figure 1.2) pour amener ces plans de réseau en condition de diffraction. De cette manière, la périodicité à longue portée parallèle à la surface est sondée. Il est souvent utile de mesurer l'intensité diffusée en fonction de q_{\parallel} , qui est obtenu en augmentant α_f tout en conservant l'incidence rasante.

1.3 traitement théorique du GISAXS

Pour pouvoir exploiter les clichés 2D une analyse détaillée et précise est à faire, afin d'extraire les informations telles que les caractéristiques morphologique (taille, forme ..) ou topologique (distribution, distance moyenne entre nano-structure ...) , cette analyse doit être accompagnée d'un formalisme théorique qui traite les mécanismes de diffusion. Dans la théorie de diffusion, l'approximation de Born au premier ordre (BA) particulièrement présente dans la mécanique quantique, est utilisé pour des potentiels diffuseurs très peu dense, elle ne tient compte que de l'onde incidente et des ondes diffusées par une seule interaction avec le potentiel, ce qui est amplement suffisant pour traiter le cas de la diffusion simple. Pour utiliser ce formalisme dans le cas du GISAXS la (BA) n'est généralement pas valable, pour cause l'angle incident étant très petit et que l'indice de réfraction de la matière étant légèrement inférieur à l'unité ($n = 1 - \delta - i\beta$ avec $\beta, \delta > 0$) , le faisceau transmis va se plier vers la surface , ce qui fait que on ne peut plus négliger les effets de la réfraction sur la surface . Lorsque $\alpha_i < \alpha_c$ le faisceau est totalement réfléchi seul des ondes évanescentes seront présentes sur une profondeur de quelque Angstrom (figure 1.1) , dans le cas ou $\alpha_i > \alpha_c$ une onde transmise se propagera dans la masse. De même des effets identiques se produisent avec l'angle de sortie α_f (réflexion).

Vu que le principe de la méthode est de mettre à profit la réflexion totale externe qui est un phénomène de nature dynamique, il est important de traiter le problème avec un formalisme approprié. L'une des approches les plus connues et utilisée l'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA) [9,10,11].

1.3.1 L'indice de réfraction et les rayons X

L'interaction rayons x -matière diffère de celle de la lumière visible quand il s'agit de la décrire par le biais d'indice de réfraction, elle repose sur l'énorme écart entre la fréquence d'onde du rayon x et la fréquence de transition atomique caractéristique. Dans ce cas, les indices et les densités sont déterminés en fonction de la résolution de la [12,13] technique expérimentale (c-à-d à une échelle locale).

La constante diélectrique $\varepsilon(r)$ est une grandeur qui décrit la réponse d'un milieu donné en interaction avec un champ électrique (\vec{E}) dans notre cas un milieu solide (matériau). Elle

est liée directement à l'indice de réfraction \mathbf{n} et aussi à la densité de polarisation électrique P du milieu comme suit :

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon(r) E = \varepsilon_0 E + P \quad (1.2)$$

L'équation du mouvement d'un l'électron lie interagissant avec un faisceau x peut être décrit dans le modèle classique (l'électron est soumis à trois forces) [4] comme suit :

$$\frac{d^2 r}{dt^2} + \Gamma \frac{dr}{dt} + \omega_0^2 r = -e E_0 e^{i\omega t} \quad (1.3)$$

On recherche une dépendance harmonique dans le temps avec $r = r_0 e^{i\omega t}$, l'amplitude de la force oscillante s'écrit alors :

$$r_0 = -\frac{e E_0}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \quad (1.4)$$

Dans le cas ou on est loin du seuil d'absorption la fréquence des électrons lie ω_0 et beaucoup plus petite que celle des rayons X ($\omega_0 \ll \omega_x$), l'équation (1.4) est réduite au cas classique de Thompson avec $r_0 \simeq e E_0 / m \omega$. Avec la densité de dipôle $P_e \simeq -e^2 \rho_e E_0 / m \omega_0$ on remplace le tout dans l'équation (1.2) et on obtient :

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{r_e \rho_e \lambda^2}{4\pi} \quad (1.5)$$

avec $r_e = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 m c^2}$; rayon de l'électron

$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$; fréquence du faisceau x

L'ordre de correction va être $10^{-5} - 10^{-6}$ avec $\rho_e \simeq 1 e \text{Å}^{-3}$, $\lambda \simeq 1 \text{Å}$, $r_e = 2.8 \cdot 10^{-15} \text{ m}$.

L'indice de réfraction va donc s'écrire comme suivant :

$$n = \sqrt{\varepsilon_r} = 1 - \delta \quad , \text{ avec } \delta = \frac{r_e \rho_e \lambda^2}{2\pi} \quad (1.6)$$

Dans le cas de l'absorption le terme d'amortissement Γ doit être pris en compte dans équation 1.4 , l'indice de réfraction devient alors complexe $n = 1 - \delta - i\beta$ avec comme parti imaginaire le terme β qui est lie au coefficient d'absorption linéaire de l'intensité, μ , par $\beta = \lambda \mu / 4\pi$. On note que l'indice \mathbf{n} est lie au facteur forme de diffusion atomique (c-à-d la transformer de Fourier du nuage électronique) $f(q) = f_0(q) + f' + i f''$ avec q étant le vecteur d'onde de diffusion et ρ_a la densité atomique [6] donc l'expression générale devient :

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad ; \delta = \frac{r_e \rho_a (f^0(0) + f') \lambda^2}{2\pi} \quad ; \beta = \frac{r_e \rho_a f'' \lambda^2}{2\pi}, \beta \sim 10^{-6} \quad (1.7)$$

$f(q)$ peut être traité dans le cadre de la mécanique quantique , $f^0(q)$ étant le nombre d'électrons par atome et $f + i f''$ qui dépend de l'énergie des photon x représente la correction

de dispersion anormale apportée a $f^0(q)$ puisque le phénomène d'absorption entre en jeu ce qui va modifier le profile électronique des atomes et donc l'indice \mathbf{n} .

1.3.2 Coefficient de Fresnel et profondeur de pénétration

Les coefficients de réflexion r et de transmission t formulés dans les conditions spéciales des rayons x sont appelé coefficients de Fresnel r_F et t_F traités dans le cas des surfaces planes idéal [4] :

$$r_F = \frac{\sin(\alpha_i) - n \sin(\alpha_t)}{\sin(\alpha_i) + \sin(\alpha_t)} = \frac{K_{i,z} - K_{t,z}}{K_{i,z} + K_{t,z}} \quad ; \quad t_F = \frac{2 \sin(\alpha_i)}{\sin(\alpha_i) + \sin(\alpha_t)} = \frac{2K_{i,z}}{K_{i,z} + K_{t,z}} \quad (1.8)$$

Les vecteur \vec{K} sont en fonction de la composante z puisque dans le plan (xOy) ils restent invariants. Le module au carré de ses coefficients nous donne l'intensité réfléchie $R_F = |r_F|^2$ et transmis $T_F = |t_F|^2$.

Avec les conditions de l'angle rasant $\alpha_i \ll 1$ ($n^2 = 1 - 2\delta - 2i\beta$) combiner aux lois de Snell-Descartes ,l'expression de l'angle critique va être $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$,au dessous duquel on aura la réflexion externe total.

Les coefficients de Fresnel eq(1.8) peuvent être réécrite [4] :

$$r_F = \frac{\alpha_i - \sqrt{\alpha_i^2 - \alpha_c^2 - 2i\beta}}{\alpha_i + \sqrt{\alpha_i^2 - \alpha_c^2 - 2i\beta}} \quad ; \quad t_F = \frac{2\alpha_i}{\alpha_i + \sqrt{\alpha_i^2 - \alpha_c^2 - 2i\beta}} \quad (1.9)$$

La profondeur de pénétration Λ peut être formuler de cette manière [16] :

$$\frac{1}{\Lambda(\alpha_i)} = -2k_0 \text{Im} \left[\sqrt{\alpha_i^2 - \alpha_c^2 - 2i\beta} \right] \quad (1.10)$$

On remarque bien que l'angle critique α_c intervient directement dans les expressions formulées que ce soit les coefficients ou la profondeur de pénétration.

La figure 1.7 montre leurs comportements en fonction de l'angle incident normalisé α_i/α_c . Comme dans la majorité des cas, la partie imaginaire dans l'indice de réfraction est très petit $\beta \ll 1$ l'étude comparative entre différence régime va se faire en fonction de l'angle incident α_i :

- ➡ $\alpha_i \ll \alpha_c$: $r_F \simeq -1$ l'onde réfléchie est en opposition de phase avec l'onde incidente.L'onde transmis quant à elle est presque imaginaire comme le montre dans la figure 1.3 et déjà cite précédemment seul une onde évanescence se propage parallèlement à la surface sur une profondeur $\Lambda_c = 1/2k_0\alpha_c$. Dans la figure 1.7(a,b) on voit que l'intensité transmise $T_F \simeq 0$ est quasi nul alors que l'intensité réfléchie $R_F \simeq 1$ est totale.
- ➡ $\alpha_i = \alpha_c$: $r_F \simeq 1$ l'onde incidente et l'onde réfléchie sont presque en phase.L'onde transmise est presque le double de l'onde incidente $t_F \simeq 2$.On observe bien une di-

minution rapide de l'intensité réfléchie $R_F \sim 0$ lorsque $\alpha_i \geq \alpha_c$, alors que l'intensité transmise T_F est au maximum et tend asymptotiquement vers 1 lors $\alpha_i \geq \alpha_c$ (figure 1.7 a,b) .

↳ $\alpha_i \gg \alpha_c$: on a un comportement asymptotique des coefficients de Fresnel avec $r_F \simeq \alpha_c^2/4\alpha_i^2$, $t_F \simeq 1$. La transmission est donc presque complète sur une profondeur qui est seulement limitée par le terme d'absorption du matériau β , pour l'intensité $R_F = 0, T_F = 1$ (figure 1.7 a,b) .

L'analyse des différents régimes nous montre bien pourquoi la technique du **GISAXS** est avantageuse, travailler au tour de l'angle critique α_c réduit la profondeur de pénétration Λ est donc amélioré grandement le signal obtenu de la surface comme nous l'avons évoqué précédemment. On peut aussi remarquer que le coefficient d'absorption β influence grandement les intensités R_F, T_F ¹ et la profondeur de pénétration $\Lambda(\alpha_i)$, quand le rapport β/δ augmente les intensités R_F, T_F et la profondeur de pénétration $\Lambda(\alpha_i)$ diminue (figure 1.7 a;b;c) ce qui va impacter le signal diffusé.

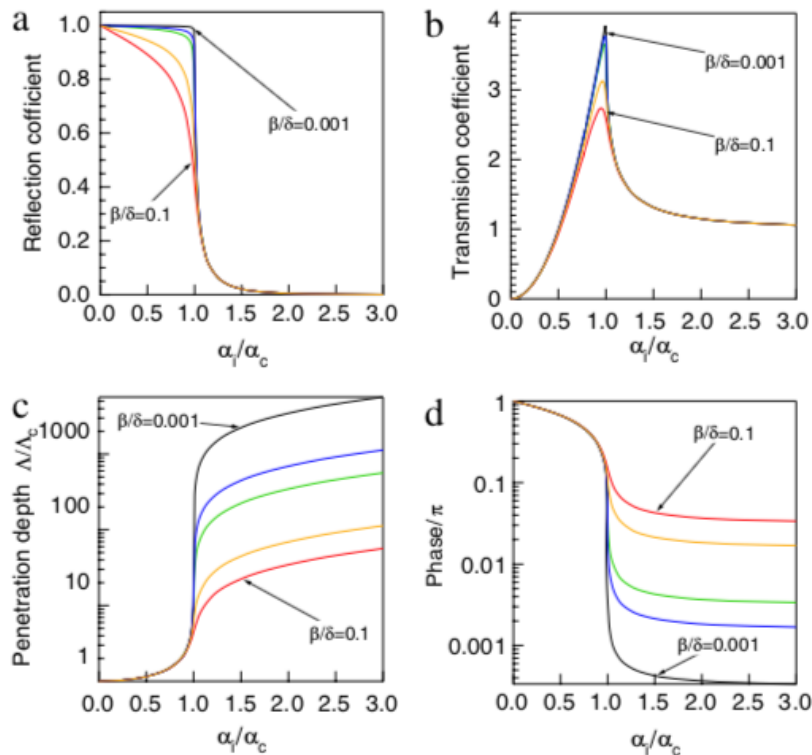


FIGURE 1.7: Les coefficients de Fresnel en fonction de l'angle d'incidence α_i normalisé par l'angle critique du substrat $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$ pour l'absorption $\beta/\delta = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05, 0,1$: (a) le coefficient de réflexion $R_F = |r_F|^2$, (b) le coefficient de transmission $T_F = |t_F|^2$, (c) la profondeur de pénétration normalisée à $\Lambda_c = 1/2k_0\alpha_c$, (d) le déphasage à la réflexion. (Adapté de la référence [13]).

1. Il convient de noter que l'intensité transmise est supérieure à 1 ($T_F > 1$) (figure 1.7,b), mais ne viole pas le principe de conservation de l'énergie. En effet, cette dernière doit s'écrire par la conservation du flux d'intensité à travers, une surface perpendiculaire au faisceau soit $(1-|r_F|^2)\sin(\alpha_i) = |t_F|^2\sin(\alpha_t)$.

Ce rapport est grand quand l'énergie du rayon x est près du seuil d'absorption d'un élément chimique constituant le substrat, on parlera alors de diffusion anormale, elle permet d'isoler le signal diffusé par le substrat de celui des nano-structures supportées pour affiner l'étude, cette technique porte le nom de **GISAXS anormale** que nous allons développer par la suite dans la partie théorique.

1.3.3 La théorie DWBA et la GISAXS

L'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA) est un formalisme qui a été développé à l'origine dans le cadre de théorie de la diffusion en mécanique quantique. C'est une méthode de perturbation au premier ordre une expansion de l'approximation de Born qui permet d'inclure les phénomènes qui caractérisent le signal GISAXS, c'est-à-dire la réflexion et la réfraction aux interfaces et la diffusion de la rugosité d'une surface, mais avec un état référence qui n'est pas celui de l'onde incidente cet état peut être calculé à partir des coefficient de Fresnel des interfaces planes dans la majorité des cas(l'état de référence est une surface plane.) en considérant la rugosité comme une perturbation a cet état-là.

L'application de la DWBA aux rayons X à incidence rasante a commencé avec les travaux de Vineyard [14] suite aux travaux pionnier de P. Croce [15,16,17] ,Vineyard l'envisageait uniquement pour la diffraction des rayon X par les plans du réseau cristallin de l'onde déformée ($\alpha_i < \alpha_c$ condition de la réflexion externe total) en utilisant donc un formalisme basé sur l'électromagnétisme, plus tard S.K. Sinha et ses collaborateurs [18] on abordé le sujet de la diffusion par une surface rugueuse en utilisant un formalisme basé sur la mécanique quantique. Le traitement théorique au premier ordre est suffisant pour traiter les effets hors de la tige spéculaire (signal GISAXS) [19].La théorie DWBA est donc une théorie semi-dynamique de diffraction : la diffusion par le milieu moyen est traitée de façon dynamique et la diffusion par les homogénéités est calculée par une méthode des perturbations au premier ordre [3].

1.3.3.1 La section efficace de diffusion pour la DWBA

Lors d'une expérience, la grandeur mesurée en fonction des angles de diffusion est la section de diffusion différentielle. Il s'agit de la puissance rayonnée $d\sigma$ le long d'une direction donnée \vec{r} (K_f^z cas GISAXS figure 1.3) loin de l'échantillon dans un angle solide donné $d\Omega$ par énergie incidente E_0^2 , elle prend en compte que le faisceau mesuré n'est pas cohérent totalement une parti de ce faisceau est incohérente dû à la technique de mesure les imperfections presente sur le substrat(rugosité, homogénéité de la distribution ...) etc . Dans le cas de la DWBA elle est donnée sous cette forme [4] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_0^2}{16\pi^2 E_0^2} (e_f^{s,p} \cdot e_i^{s,p})^2 \times \left| \int dr' E_0(r', K_i) \delta n^2(r') E_0(r', -K_f) \right|^2 \quad (1.11)$$

$e_f^{s,p}, e_i^{s,p}$ sont les vecteurs de polarisation des ondes diffusées et incidentes.

E_0 énergie de l'onde incidente.

$E_0(r', -K_f)$ le champ d'onde de Fresnel .

$\delta n^2(r')$ perturbation apportée à l'indice de réfraction $n_0(r)$ de référence ou la constante diélectrique doit être divisé par deux pour pouvoir élaborer un formalisme de perturbation $\varepsilon(r) = n^2(r) = n_0^2 + \delta n^2(r)$ [16] .

Dans les conditions des angles rasants les vecteurs $e_f^{s,p}, e_i^{s,p}$ sont presque égaux ($e_i^s \cdot e_i^s \simeq e_f^p \cdot e_f^p \simeq 1$) ce qui fait que les effets de la polarisation peuvent être négligés, mais ne peuvent plus l'être pour les angles de diffusion élevé dans un régime de diffraction par exemple. Donc le caractère vectoriel du champ électrique peut être oublié dans le cas de la DWBA et la BA aussi pour la diffusion des rayons x aux petits angles.

1.3.3.2 Formalisme et géométrie de la DWBA

Le formalisme de la DWBA doit se faire dans les conditions des angles rasants c-à-d la géométrie GISAXS avec comme vecteur de transfert d'onde $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ (figure 1.3) :

$$\vec{k}_i = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos(\alpha_i) \\ 0 \\ -\sin(\alpha_i) \end{pmatrix}; \vec{k}_f = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos(\alpha_f) \cos(2\theta_f) \\ \cos(\alpha_f) \sin(2\theta_f) \\ \sin(\alpha_f) \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

Les ondes incidentes et diffusées étant monochromatiques et planes avec comme vecteur \vec{k}_i et \vec{k}_f .

Le vecteur de transfert d'onde est alors :

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos(\alpha_f) \cos(2\theta_f) - \cos(\alpha_i) \\ \cos(\alpha_f) \sin(2\theta_f) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

En négligeant les effets de la polarisation, l'équation de propagation utilisée dans la théorie de la diffusion peut être réduite à l'équation de Helmholtz de forme scalaire :

$$[\nabla^2 + K_0^2 n^2(r)] \psi(r) = 0 \quad (1.14)$$

$n^2(r)$ étant la constante diélectrique décomposé $n^2(r) = n_0^2(z) + \delta n^2(r)$, ou $n_0(z)$ est le profil vertical de l'indice de réfraction du système qui ne dépend plus que la coordonnée z conséquence de l'utilisation de l'équation de Helmholtz (1.14) qui est limitée à l'étude de cas des milieux stratifié ($\varepsilon(r) = \varepsilon(z)$) c-à-d une surface plane idéale et $\delta n^2(r)$ la perturbation apportée à la surface qui peut être la rugosité, des agrégats etc

1.3.3.3 Facteur de forme d'une particule

Le facteur de forme $F(q)$ n'est que la transformé de Fourier de la densité électronique d'une particule dans le cas ou cette densité est constant eq(1.15), la notion de particule ici est utilisée pour un objet nanométrique de taille fini :

$$F(q) = \int_{S(r)} e^{iq \cdot r} dr \quad (1.15)$$

$S(r)$ étant la forme de la particule .

$F(q)$ décrit surtout la décroissance de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion \vec{q} , l'inspection des minimas et des zéros de l'intensité peut être d'une grande aides pour déterminer la taille moyennes des particules pour une distribution très étroite de celle-ci ,mais dans le cas général on a une très grande distribution des tailles (polydispersité) , dans ce cas le comportement asymptotique à \mathbf{q} élevé peut permettre d'extraire la forme moyenne. Pour les objets de simple forme tel une sphère, cylindre totalement ou partiellement émergente, ou dans le cas d'une pyramide complète ou tronquée par exemple, leurs expressions analytique sont établie et bien connu.

1.3.3.4 Constante diélectrique d'une particule isolée dans la DWBA

Dans le formalisme de la DWBA, le cas d'une particule isolée incorporée dans un milieu va être traité par la suite, $S(r)$ étant la forme de la particule (l'intérieur $S(r)=1, S(r)=0$ à l'extérieur) avec n_p l'indice de réfraction et n_m l'indice du milieu. Comme le traitement de la DWBA est considéré comme une perturbation, la constante diélectrique est décompensée et va être réécrite, on incluant $S(r)$:

$$n^2(r) = n_0^2(z) + \delta n^2(r) = n_0^2(z) + \Delta n^2 S(r) \quad (1.16)$$

$\Delta n^2 = n_p^2 - n_m^2$ étant la constant diélectrique entre la particule et son milieu d'enrobage. $n_0^2(z)$ le profil vertical de l'indice de réfraction.

Pour pouvoir traiter la perturbation de la DWBA la solution de Fresnel $E_0(K, r)$ de l'équation (1.14) est obligatoire pour une perturbation nul c-à-d pour $n(z)$ seulement (pour trouver l'état de référence).

1.3.3.5 La DWBA pour des nanoparticules supportées

Dans le cas des nanoparticules supportée sur un substrat (figure 1.8), pour l'indice de réfraction $n_0(z) = 1$ si $z > 0$ et $n_0(z) = n_s$ si $z < 0$, n_s l'indice du substrat, pour la constante diélectrique $\Delta n^2 = n_p^2 - 1$ avec n_p étant l'indice de réfraction de la nanoparticule, et $n_m = 1$ pour le vide.

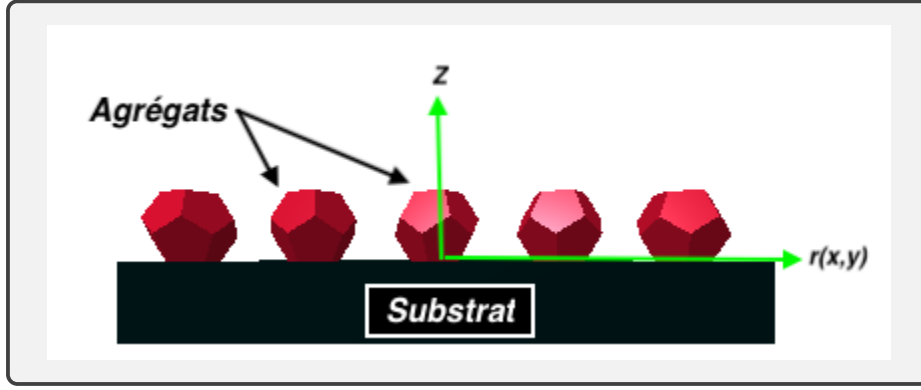


FIGURE 1.8: Représentation schématique des nanoparticules(agrégats) sur un substrat ($r_{\parallel} = r(x, y)$).

En présence de la surface du substrat un premier calcul, doit être fait pour trouver la solution de Fresnel $E_0(K, r)$ (sans présence d'agrégats sur la surface du substrat) pour l'équation (1.14) qui est :

$$E_0(K, r) = E_0 e^{-ik_{\parallel} r_{\parallel}} \begin{cases} e^{-k_{z,0} z} + r_{0,1} e^{ik_{z,0} z} & \text{pour } z > 0 \\ t_{0,1} e^{-ik_{z,1} z} & \text{pour } z < 0 \end{cases} \quad (1.17)$$

L'onde incidente plane a pour vecteur $\vec{K}_i = (\vec{K}_{\parallel}, \vec{K}_{z,0})$, K_{\parallel} étant la projection du vecteur d'onde dans le plan de la surface et $K_{z,0}$ la projection sur la normale de la surface dans le vide, par définition $K_{z,0} = -\sqrt{k_0^2 - k_{\parallel}^2}$. Le vecteur parallèle à la surface reste inchangée \vec{K}_{\parallel} puisque le système reste toujours invariant par translation sur le plan, seul le vecteur d'onde $\vec{K}_{z,0}$ est modifié par la présence de la surface. Les coefficients de Fresnel équation (1.8) de transmission $t_{0,1}$ et de réflexion $r_{0,1}$ sont exprimés par le vecteur d'onde au sein du substrat $K_{z,1} = -\sqrt{n_0^2 k_0^2 - k_{\parallel}^2}$:

$$r_f = r_{0,1} = \frac{K_{0,z} - K_{1,z}}{K_{0,z} + K_{1,z}} \quad ; \quad t_f = t_{0,1} = \frac{2K_{0,z}}{K_{0,z} + K_{1,z}} \quad (1.18)$$

En présence d'une faible rugosité Croce [17] a montré que la valeur des coefficients est modifiée selon :

$$r_p = r_f e^{-2\sigma K_{i,z} K_{t,z}} \quad ; \quad t_p = t_f e^{-\frac{1}{2}\sigma(K_{i,z}^2 - K_{t,z}^2)} \quad (1.19)$$

σ est la largeur de l'interface. L'expression est valable seulement si $\sigma \ll \frac{2\pi}{q_{\parallel}}$, avec $q_{\parallel} = (q_x, q_y)$.

La solution de Fresnel $E(r, k)$ peut être écrite de la façon ou $E(r, k) = E_0 \Psi(r, k)$ où $\Psi(r, k)^2$ représente l'onde diffuse. L'état de référence donc a été établie pour $z \geq 0$ l'onde de référence $\Psi(r, k)$ est constituée de l'onde incidente et de l'onde réfléchie, pour $z \leq 0$

2. Le symbole Ψ a été utilisé ici pour la solution de l'onde en analogie à l'onde de Schrödinger [4].

l'onde de référence est l'onde transmise.

Après avoir déterminé l'état référence, les particules supportées (agrégats) par le substrat vont être considérées comme une perturbation. La section de diffusion efficace équation (1.11) pour un seul agrégat va être :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_0^4}{16\pi^2 E_0^2} |n_p^2 - 1|^2 |\mathcal{F}(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{iz,0}, K_{fz,0})|^2 \quad (1.20)$$

Où $\mathcal{F}()$ étant le facteur de forme de la DWBA pour l'agrégat supporté :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{iz,0}, K_{fz,0}) = & F(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{fz,0} - K_{iz,0}) \\ & + r_{0,1}^i F(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{fz,0} + K_{iz,0}) \\ & + r_{0,1}^f F(\mathbf{q}_{\parallel}, -K_{fz,0} - K_{iz,0}) \\ & + r_{0,1}^i r_{0,1}^f F(\mathbf{q}_{\parallel}, -K_{fz,0} + K_{iz,0}) \end{aligned} \quad (1.21)$$

$F()$ étant la transformée de Fourier de la forme de la particule (agrégat) .

$r_{0,1}^i$ et $r_{0,1}^f$ les coefficients de réflexion au angles d'incidence α_i et émergence α_f (figure 1.9).

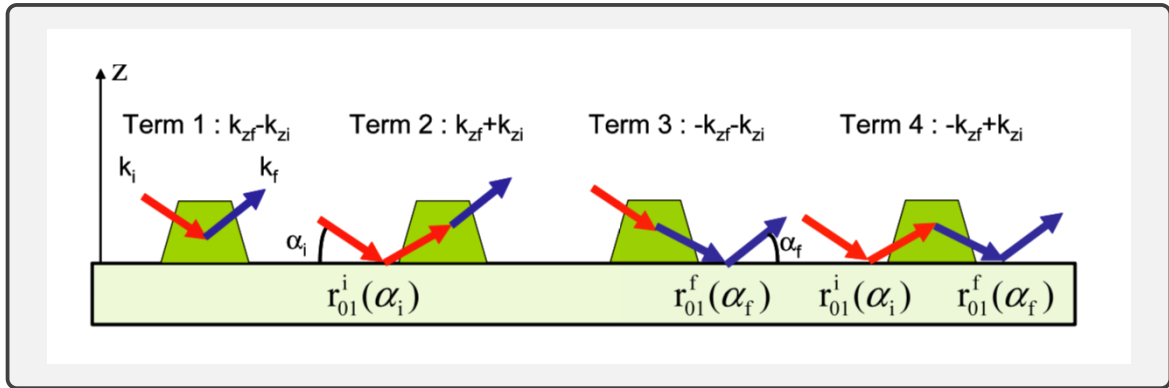


FIGURE 1.9: Représentation schématique des quatre termes de diffusion pour des agrégats supportés[12].

Les quatre termes peuvent être interprétés d'une manière simple à l'aide de la figure 1.9 . Le premier terme est souvent appelé le terme de Born, il décrit la diffusion de l'onde incidente directement par l'agrégat (diffusion simple), le second terme la réflexion de l'onde incidente sur le substrat puis la diffusion de celle-ci par l'agrégat, le troisième terme décrit l'inverse du deuxième terme la diffusion de l'onde puis la réflexion de celle-ci par le substrat, quant au dernier terme, il décrit la première réflexion de l'onde incidente par le substrat puis la diffusion par l'agrégat puis finalement la réflexion de celle-ci par le substrat. Donc pour conclure l'amplitude de l'intensité diffuse par un agrégat dans le cas la DWBA n'est que la somme cohérente de ses quatre termes décrit et que le moment de transfert $\vec{\mathbf{q}}_{ba} = (K_{fz,0}, -K_{iz,0})$ pour la diffusion simple n'est plus suffisant pour décrire tous les processus décrit par la DWBA et doit être remplacé par $\vec{\mathbf{q}}_{dwba} = (\pm K_{fz,0}, \pm K_{iz,0})$.

Pour comprendre la différence entre l'approximation de Born (BA) et la DWBA, une illustration de l'intensité diffusée par des particules (agrégats) pour les deux théories est faite à l'aide de logiciel de simulation IsGISAXS [20,21], les clichés obtenus sont dans la figure(1.10). La première différence se situe au niveau de l'angle critique $\alpha_c = \alpha_i$ l'apparition du pic de Yoneda [6] la figure (1.10,b) simulé avec la théorie DWBA qui n'est pas présente sur la figure (1.10,a), ce pic se traduit par des interférences constructives entre les quarts processus de la diffusion de la théorie DWBA qui représente le maximum de l'intensité diffusé par les agrégats.

Pour une meilleure comparaison des intensités entre la BA et DWBA, plusieurs clichés à différents angles incidents α_i ont été simulé pour un seul agrégat supportés puis des coupes perpendiculaires à l'axe q_z sont réalisées et représentées sur la figure (1.11)³. On remarque la présence de minima bien marquer dans l'approximation de Born tandis qu'ils le sont beaucoup moins pour la DWBA avec décalé angulaire qui dépend fortement de l'angle incident α_i et l'intensité diffusée est plus forte dans la DWBA que la BA notamment à $\alpha_f = \alpha_c$ pique de Yoneda.

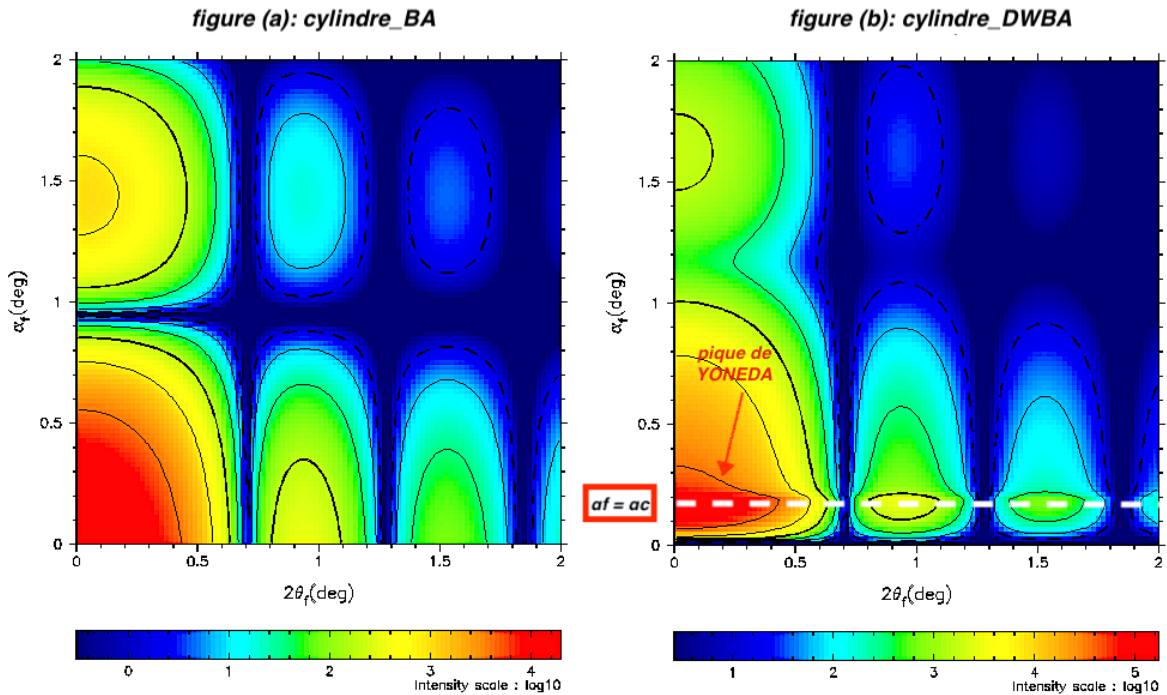


FIGURE 1.10: Cliché GISAXS () simulée pour des agrégats cylindrique dans le cadre de la theorie BA (figure ;a) et la DWBA (figure ;b) avec $R=5.0$ nm, $H/R=1$, $D=20$ nm , $w=5$ (les clichés obtenue d'un seul cotée par rapport à la tige spéculaire(figure 1.6)).

3. l'intensité représentée sur la figure (1.11) n'est que le module au carré du facteur de forme $|\mathcal{F}(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{iz,0}, K_{fz,0})|^2$.

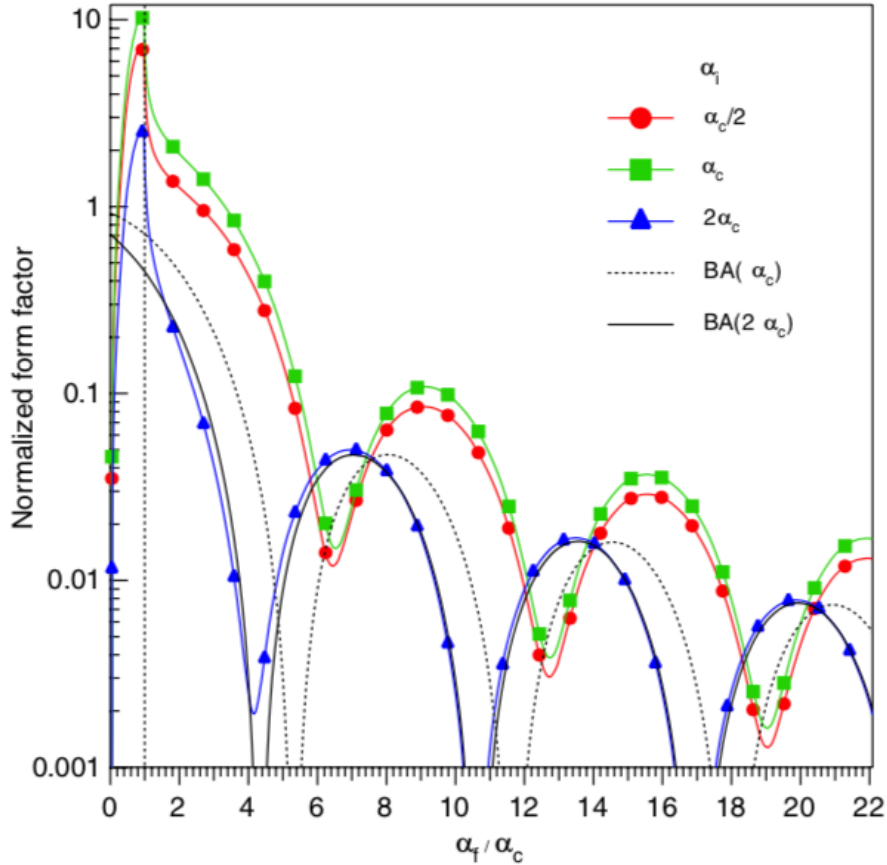


FIGURE 1.11: Facteur de forme DWBA équation (1.21) d'un seul agrégat cylindrique(isolé) en fonction de l'angle d'émergence α_f/α_c et pour différent angles d'incidence. L'intensité a été normalisée par le carré du volume de la particule [4]

Dans le facteur de forme de la DWBA eq(1.21) le premier terme $F(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{fz,0} - K_{iz,0})$ décrit la diffusion simple le cas de la BA, pour avoir une idée de la contribution de chaque un des termes dans l'intensité diffuse dans le cadre de la DWBA une représentation du module au carré de chaque un d'eux à différents angles d'incidence α_i est présenté sur la figure (1.12). On remarque bien que seuls deux termes dominent l'intensité diffusée quand $\alpha_f < \alpha_c$ le terme de Born ($F(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{fz,0} - K_{iz,0})$) et le terme et celui impliquant la réflexion de l'onde avant la diffusion ($r_{0,1}^i F(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{fz,0} + K_{iz,0})$), les deux termes on d'ailleurs des intensités voisine quand $\alpha_i = \alpha_c, \alpha_c/2$ avec un décalage angulaire $2\alpha_i$. Pour les deux termes restant celui impliquant la réflexion de l'onde diffuse après la diffusion ($r_{0,1}^f F(\mathbf{q}_{\parallel}, -K_{fz,0} - K_{iz,0})$) et celui impliquant les deux réflexions avant et après diffusion ($r_{0,1}^i r_{0,1}^f F(\mathbf{q}_{\parallel}, -K_{fz,0} + K_{iz,0})$) leurs intensités sont négligeable pour $\alpha_f \gg \alpha_c$, mais ne peut plus l'être pour des valeur $\alpha_f \leq \alpha_c$. Pour conclure et en règle général, lorsque $\alpha_i, \alpha_f \gg \alpha_c$ et que les coefficients de réflexion $r_{0,1}^i, r_{0,1}^f$ tendant vers 0 seul le premier terme domine et on retrouve l'approximation de Born simple.

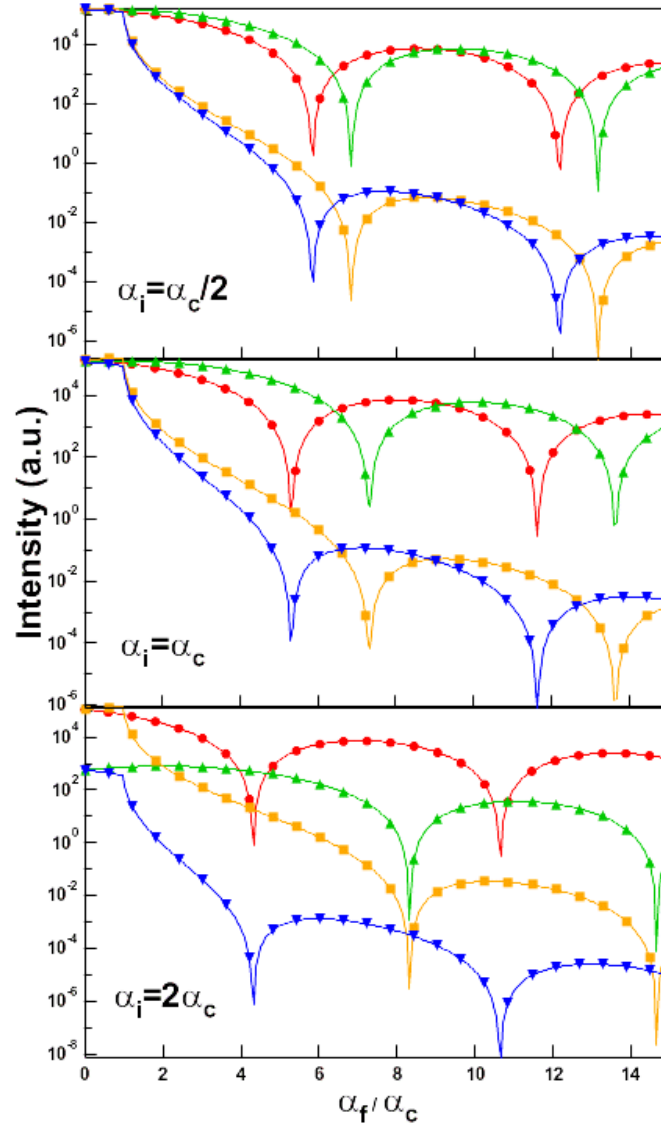


FIGURE 1.12: Module au carré de chaque termes de diffusion en fonction de α_f/α_c pour un cylindre à différents angles d'incidence, première terme rouge, le deuxième terme vert, le troisième terme orange, le quatrième terme bleu (voir figure 1.9) [21]

1.4 L'intensité GISAXS pour des systèmes denses

L'intensité diffusée par une nano-particule (agrégat) aux petits angles ($\alpha_i \gg \alpha_c$) se traduit par l'interaction entre les rayons x et les électrons des atomes constituant la nano-structure. Cela permet l'utilisation de l'approximation de Born simple BA donc de s'affranchir des diffusion multiple c-à-d que les constituants de la nano-structure (les atomes) sont tous irradiés par la même source de photon X, dans ce cas l'intensité diffusée s'écrit [22] :

$$I(\vec{q}, \varepsilon) = \left| \underbrace{\int_V \sum_i \overbrace{f_i(\varepsilon) n_i(\vec{r})}^{A_i(\vec{q}, \varepsilon)} e^{-i\vec{r}\vec{q}} d\vec{r}^3}_{F(\vec{q}, \varepsilon)} \right|^2 \quad (1.22)$$

$F(\vec{q}, \varepsilon)$ est l'amplitude de diffusion du volume V de la nano-structure irradiée.

$A_i(\vec{q}, \varepsilon)$ est l'amplitude diffusée par l'atome "i", avec $f_i(\varepsilon)$ et $n_i(\vec{r})$ étant respectivement le facteur de diffusion et la densité partielle atomique de l'atome "i".

$$\vec{q} = K_f - K_i \text{ ou } |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$$

Pour un ensemble de nanoparticule N (agrégats) dispersés sur une surface l'intensité diffusée n'est que la somme de toutes les amplitudes $F_i(\vec{q}, \varepsilon)$ de chaque nano-particule multiplié par un facteur de phase qui dépend de leurs position $r_{\parallel i}$ sur la surface :

$$I(\vec{q}, \varepsilon) = \left| \sum_{i=1}^N F_i(\vec{q}, \varepsilon) e^{-i\vec{q}_{\parallel} r_{\parallel i}} \right|^2 \quad (1.23)$$

L'amplitude $F_i(\vec{q}, \varepsilon)$ n'est que le facteur de forme (transformé de Fourier) de la nano-particule "i" elle contient toutes les informations sur la morphologie (taille, forme) et même son orientation spatiale.

Dans le cadre de la DWBA et dans la condition des angles rasants le facteur de forme $F_i(\vec{q}, \varepsilon)$ va être remplacé par $\mathcal{F}_i(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{iz}, K_{fz})$ dans l'expression de l'intensité eq(1.23) :

$$I(\vec{q}, \varepsilon) = \left| \sum_{i=1}^N \mathcal{F}_i(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{iz}, K_{fz}) e^{-i\vec{q}_{\parallel} r_{\parallel i}} \right|^2 \quad (1.24)$$

Pour la section de diffusion avec un potentiel de diffusion $\delta n^2(r) = \Delta n^2 \sum_{i=1}^N S_i(r) \otimes \delta(r - r_{\parallel i})^4$ pour un ensemble de particule N ($S_i(r)$ et $r_{\parallel i}$ étant respectivement la forme et l'emplacement de chaque particule "i" sur la surface et Δn^2 la constante diélectrique qui varie selon la morphologie (l'exemple figure 1.8)), on obtient :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{tot} = \frac{k_0^4}{16\pi^2 E_0^2} |\Delta n^2|^2 N \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{part} ;$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{part} = \frac{1}{N} \left| \sum_{i=1}^N \mathcal{F}_i(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{iz}, K_{fz}) e^{-i\vec{q}_{\parallel} r_{\parallel i}} \right|^2 \quad (1.25)$$

Cependant le résultat analytique obtenu dans eq(1.25) diffère de celui de l'expérience pour cause la mesure réelle effectuée sur l'échantillon n'est sensible qu'à une moyenne d'ensemble $\langle \dots \rangle$ de la section de diffusion par particule sur le "domaine cohérents"⁵ c-à-d qu'il est impossible de caractériser individuellement (taille, forme, position, orientation, etc.) chaque particule. On aura donc une mesure statistique représentative sur l'ensemble

4. Un découplage entre les direction parallèle et perpendiculaire dans les coupes transversales de diffusion de la DWBA est permis et très avantageux cela se justifie car la dépendance parallèle des champs d'onde eq(1.17) néglige les effet de la DWBA alors que la dépendance perpendiculaire n'agit que sur la forme des particules $S_i(r)$ on prenons en compte les effets de la DWBA (non négligé). \otimes représente le produit pliant. [4]

5. le domaine cohérent A_{coh} est limité par la longueur cohérente sur le faisceau ($L_{coh} \simeq 1\mu m$) incident et la résolution angulaire du détecteur 2D, mais qui reste toujours très inférieur à $A_i \simeq 300 \times 1000 \mu m^2$ empreint du faisceau incident

de l'échantillon sous condition d'un domaine de cohérence suffisamment grand et un échantillon homogène ce qui est amplement suffisant pour la compréhension des propriétés macroscopique de l'échantillon.

Dans le cas des systèmes réels étudiés la densité des nano-particules sur la surface est grande ($N \gg 1$) avec une distribution aléatoire des tailles et des formes sur l'ensemble de l'échantillon, c'est dû aux mécanismes de croissance et de coalescence des différentes techniques utilisée lors de l'élaboration comme exemple les techniques les plus utilisées on a l'épitaxie par jet moléculaire et par phase vapeur sous ultra vide.

L'augmentation de la concentration des nano-particules entraîne l'apparition de deux phénomènes qui vont impacter l'intensité diffusée :

- ☞ Le premier c'est l'interférence probable des ondes diffusées par différents nano-particules conséquence de leur organisation spatiale et de la distribution de leurs tailles ou de leurs formes ou un couplages entre les deux.
- ☞ Le deuxièmes est une conséquence directe de l'angle d'incidence rasant (α_i), le fait que les angles d'incidence (α_i) et de diffusion (α_f) sont très petit il se peut que l'onde déjà diffusée peut être rediffusée une nouvelles fois par des nanoparticules voisines.

En prenant en considération les caractéristiques (taille, forme, position, orientation) et la densité du système plus les conditions de la mesure expérimentale un tri des particules peut être fait par classe de taille et de forme α avec une densité de probabilité p_α avec une position relative décrite par les fonctions de corrélation des paires partielles $g_{\alpha\beta}(r_{\parallel})$ ⁶ ou $\beta = n_s p_\beta g_{\alpha\beta}(r_{\parallel}) dr_{\parallel}$, l'équation (1.25) peut être réécrite sous la forme[20,23,24] :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{part} &= N \left| \left\langle \mathcal{F}(\mathbf{q}_{\parallel} = \mathbf{0}, K_{iz}, K_{fz}) \right\rangle \right|^2 \delta(q_{\parallel}) \\ &+ \underbrace{\left\langle \left| \mathcal{F}_\alpha(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{iz}, K_{fz}) \right|^2 - \left| \mathcal{F}_\beta(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{iz}, K_{fz}) \right|^2 \right\rangle}_{\Phi_0(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{iz}, K_{fz})} \\ &+ \sum_{\alpha, \beta} p_\alpha p_\beta \mathcal{F}_\alpha(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{iz}, K_{fz}) \mathcal{F}_\beta^*(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{iz}, K_{fz}) S_{\alpha\beta}(q_{\parallel}) \quad (1.26) \end{aligned}$$

$$\Phi_0(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{iz}, K_{fz}) = \left\langle \left| \mathcal{F}_\alpha(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{iz}, K_{fz}) \right|^2 \right\rangle - \left| \left\langle \mathcal{F}_\beta(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{iz}, K_{fz}) \right\rangle \right|^2 \quad (1.27)$$

$$S_{\alpha\beta}(q_{\parallel}) = 1 + n_s \int_A g_{\alpha\beta} \left((r_{\parallel}) - 1 \right) e^{-i\vec{q}_{\parallel} r_{\parallel}^i} d(r_{\parallel}) \quad (1.28)$$

$\langle \dots \rangle$ correspond a la moyenne sur la distribution p_α (taille-forme) et l'astérisque (*) au conjugué complexe.

$S_{\alpha\beta}(q_{\parallel})$ est la fonction d'interférence partielle.

6. $g_{\alpha\beta}(r_{\parallel})$ est convenablement normalisée par la concentration des nano-particule n_s avec $g_{\alpha\beta}(r_{\parallel}) = g_{\beta\alpha}(r_{\parallel})$ et β étant le nombre de particules à la position r_{\parallel} par rapport a une particule central de type α . . Pour un système désordonné $g_{\alpha\beta}(r_{\parallel} \rightarrow \infty) \simeq 1$. [25,26]

Les trois termes apparus dans eq (1.26) représentent l'intensité diffusée lors d'une mesure réelle. Le premier terme a été barré puisqu'il représente l'intensité directement réfléchi (spéculaire) , comme déjà évoqué l'intensité réfléchi est beaucoup trop grande par rapport à celle diffusée donc elle sera arrêter avant d'atteindre le détecteur 2D par une tige en forme de \perp appelé beamstop (figure 1.2,1.3) ,le deuxième terme $\Phi_0(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{iz}, K_{fz})$ (eq(1.27)) dit "incohérent" et dû aux fluctuations des tailles ,forme et orientation spatiale des nano-particule et pour finir un troisième terme dit "cohérent" du faite qu'il inclut les interférences entre les ondes diffusées par les nano-particules .

Une exploitation directe de l'équation (1.26) pour l'analyse expérimentale GISAXS est impossible pour cause le manque de connaissance de toutes les fonctions de corrélation des paires partielles $g_{\alpha\beta}(r_{\parallel})$ conduit à une modélisation de celles-ci ce qui dépasse la portée d'une simple analyse pour les différents modèle expérimentaux GISAXS d'ou la nécessite donc de faire des approximations.

1.4.1 L'approximation de découplage et de monodispersité local

1.4.1.1 L'approximation de découplage DA

Cette approximation consiste à négliger toutes les corrélations distance relative-morphologie c-à-d que la distance entre nano-particules est totalement indépendante de leur morphologie (taille, forme,orientation) , pour un système désordonné spatialement alors totalement non corrélé les fonction $g_{\alpha\beta}(r_{\parallel})$ vont être remplacé par une fonction commune $g(r_{\parallel})$ dans le cas d'un système mono-dispersé approprié [27] :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{part} = \Phi_0(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{iz}, K_{fz}) + \left|\langle \mathcal{F}(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{iz}, K_{fz}) \rangle\right|^2 S(q_{\parallel}) \quad (1.29)$$

$$S(q_{\parallel}) = 1 + n_s \int_A g((r_{\parallel}) - 1) e^{-iq_{\parallel}r_{\parallel}^i} d(r_{\parallel}) \quad (1.30)$$

$S(q_{\parallel})$ est définie ici comme la fonction d'interférence totale quel que soit le type de nano-particules. Le problème avec cette approximation réside dans le fait qu'elle n'offre aucune restriction au chevauchement des nano-particules (figure 1.13,b) ce qui fait qu'elle est limitée qu'aux systèmes avec une faible concentration ou une faible polydispersité de taille[28] B.Cabane[29] a aussi montre qu'elle été correcte pour les systèmes dilués.

1.4.1.2 L'approximation de monodispersité locale LMA

Largement utilisée pour l'analyse de la diffusion à partir de systèmes corrélés l'approximation de monodispersité locale (LMA) a été introduite par Pedersen [30,31,32] avec l'idée que le système réel⁷ de nano-particules en interaction est approximée par un

7. La terminologie d'un système réel ici fait écho à ce que malgré une approximation des domaines mono-dispersé la probabilité de présence d'autre type de particule de forme ou taille différente n'est pas nul.

ensemble de sous-système mono-dispersés purs et non en interaction dont la taille est supérieur à la longueur de cohérence du faisceau x ($L_{coh} \simeq 1\mu m$) cela permet d'avoir de meilleur ajustements, contrairement à la DA, la LMA suppose une corrélation parfaite entre la taille et la forme des nano-particules voisines c-à-d qu'une particule a la même forme et taille que ces voisines dans le domaine mono-dispersé⁸ figure (1.13,b). Comme les domaines mono-dispersés interfèrent de manière incohérentes la section de diffusion obtenue est :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{part} = \left\langle \left| \mathcal{F}_D(\mathbf{q}_{\parallel}, K_{iz}, K_{fz}) \right|^2 S_D(q_{\parallel}) \right\rangle_D \quad (1.31)$$

$\langle \dots \rangle_D$ est la moyenne sur le domaine D dans lequel la fonction d'interférence local $S_D(q_{\parallel})$ peut dépendre de la taille des particules.

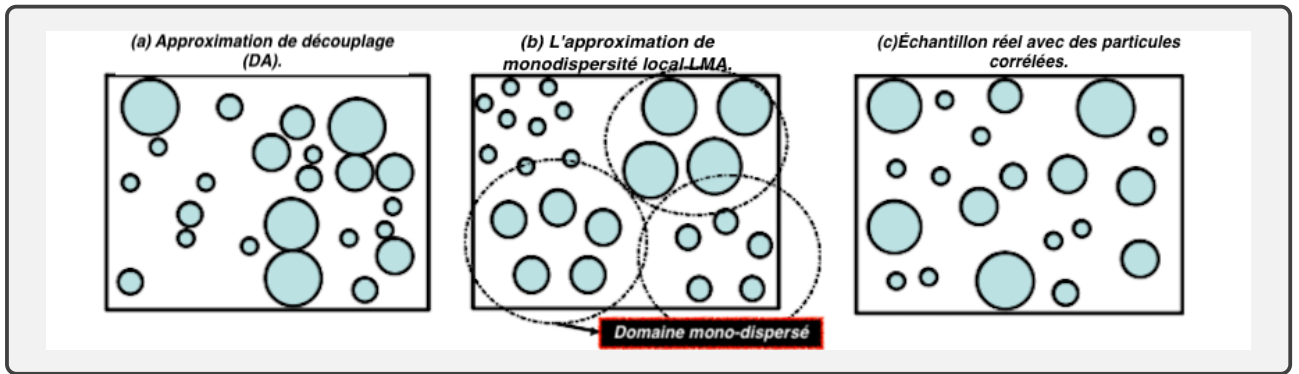


FIGURE 1.13: *Esquisse de la morphologie qui correspondrait aux différentes approximations utilisées pour traiter la diffusion d'un ensemble de nanoparticules.*[4]

1.4.2 Fonction d'interférence

Le calcul de la fonction d'interférence dépend de la modélisation de la répartition et de l'arrangement spatial des nano-particules, le comportement de la fonction diffère selon l'ordre ou le désordre dans le système étudié selon :

⇒ Pour un ordre à grande portée (cas cristal) la modélisation d'un réseau carré 2D est convenable dans la cas inverse avec un désordre total du système avec un ordre à courte portée la modélisation se fait à l'aide des fonctions de corrélation de paires entres particules.

⇒ Pour le cas d'un ordre de moyenne portée qui est représentative du système étudié dans ce travail la modélisation se fait via un modèle de désordre cumulatif : le para-cristal.

8. Le domaine mono-dispersé introduit l'existence d'une corrélation entre la taille et la distance intranoparticules qui est justifiable expérimentalement via la technique *MET* par exemple.

1.4.2.1 La fonction de corrélation de paires pour des systèmes désordonnés

Les caractéristiques des systèmes désordonnés étant la perte de l'ordre à longue portée sont définies par leur fonction de corrélation des paires totale $g(r_{\parallel})$. Pour un système homogène seul la position relative des nano-particules est prise en compte dans la fonction $g(r_{\parallel})$ indépendamment de leur morphologie (taille, forme). L'auto-corrélation de la position des particules $z(r_{\parallel})$ est liée à $g(r_{\parallel})$ par :

$$z(r_{\parallel}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \delta(r_{\parallel} - r_{\parallel,i} + r_{\parallel,j}) \right\rangle = \delta(r_{\parallel}) + n_s g(r_{\parallel}) \quad (1.32)$$

$n_s g(r_{\parallel})$ étant le nombre de nano-particule par unité de surface située à une distance r_{\parallel} d'une nano-particule centrale ou n_s est souvent une valeur moyenne, ce choix se justifie par le renforcement de la partie oscillante de $g(r_{\parallel})$ autour de sa valeur moyenne avec $z(r_{\parallel}) = \delta(r_{\parallel}) + n_s + n_s(g(r_{\parallel}) - 1)$. Comme la fonction d'interférence totale n'est que la transformé de Fourier de $z(r_{\parallel})$, on obtient :

$$S(q_{\parallel}) = 1 + n_s \delta(q_{\parallel}) + n_s \int_A [g(r_{\parallel}) - 1] e^{-iq_{\parallel} r_{\parallel}} d(r_{\parallel}) \quad (1.33)$$

Comme la résolution du détecteur 2D est limité, la fonction $S(q_{\parallel})$ une fois élargie le terme $n_s \delta(q_{\parallel})$ représente la tige spéculaire qui sera évidemment abandonné par la suite dans les calculs. Pour des systèmes isotropes 2D les fonctions $S(q_{\parallel})$ et $g(r_{\parallel})$ ne dépendent plus que des modules de q_{\parallel} et r_{\parallel} et sont lie via la transformée de Hankel :

$$S(q_{\parallel}) = 1 + n_s \int_A [g(r_{\parallel}) - 1] J_0(q_{\parallel} r_{\parallel}) r_{\parallel} d(r_{\parallel}) \quad (1.34)$$

et réciproquement

$$g(r_{\parallel}) = 1 + \frac{1}{n_s} \int_A [S(q_{\parallel}) - 1] J_0(q_{\parallel} r_{\parallel}) q_{\parallel} d(q_{\parallel}) \quad (1.35)$$

De manière générale le comportement des fonctions $S(q_{\parallel})$ et $g(r_{\parallel})$ est asymptotique et tant vers 1 quand q_{\parallel} et $r_{\parallel} \mapsto +\infty$ ou l'écart entre les pics des fonctions et lie directement à la distance moyenne entre particules.

1.4.2.2 Un modèle de désordre cumulatif (le para-cristal)

Développé et popularisé par Hosemann et ses collaborateurs dans les années 50 [33,34,35], le modèle du paracristal qui est caractéristique par la perte de l'ordre à longue distance ou pour être exacte la conservation de celle-ci à moyenne portée est une sorte d'état intermédiaire qui lie un réseau régulier et une structure désordonnée à partir de considération statistiques.

Le réseau paracristal est constitué de nœuds ou le désordre se propage de proche en proche de manière cumulative. Pour le cas du paracristal unidimensionnelle (chaîne de

Markov 1D) la fonction de corrélation de paire $g(x)$ est construite de proche en proche, on connaissant la probabilité de distance $p(x)$ entre deux nœuds (nano-particules) . Pour des valeurs positive de $x \geq 0$ la fonction de corrélation de paires $g_+(x)$ est lue :

$$g_+(x) = p(x) + (p \otimes p)(x) + (p \otimes p \otimes p)(x) + \dots \quad (1.36)$$

Chaque terme correspond à la probabilité de distance des énièmes proche voisins à partir de l'origine. Comme exemple la probabilité d'avoir une distance x entre l'origine et le deuxième proche voisin n'est que le produit de la probabilité $p(y)$ d'avoir une distance y entre l'origine et le premier proche voisin et la probabilité $p(x - y)$ d'avoir une distance $x - y$ entre le premier et le deuxième proche voisin intégrée sur toutes les distances intermédiaire, cela se traduit par un produit de repliement de $p(x)$ sur lui-même $p(x) + (p \otimes p)$. La fonction d'interférence est obtenue par la transformation de Fourier de la fonction de corrélation des paires total en ajoutant l'origine $\delta(x)$ et les valeurs négatives $g_-(x)$: $g_t(x) = \delta(x) + g_+(x) + g_-(x)$ on obtient donc :

$$S(q) = 1 + \mathcal{P}(q) + \mathcal{P}(q).\mathcal{P}(q) + \mathcal{P}(q).\mathcal{P}(q).\mathcal{P}(q) + \dots + c.c + \dots \quad (1.37)$$

Ou $\mathcal{P}(q)$ est la transformer de Fourier de $p(x)$. Comme la somme géométrique de eq (1.37) converge vers comme suit : $|\mathcal{P}(q)| \leq \int p(x) dx = 1$:

$$S(q) = \Re \left[\frac{1 + \mathcal{P}(q)}{1 - \mathcal{P}(q)} \right] \quad (1.38)$$

Les effets liés à la taille finie peuvent être pris en compte facilement au limitant la somme à un nombre de nœuds donné [36,37,38,39]. Pour poursuivre le calcul, il faut choisir une fonction de probabilité $p(x)$ ⁹ qui dépend de la distribution des nano-particules sur le substrat elle peut être gaussienne, log-normal, Lorentzienne ... etc, comme exemple nous allons prendre la gaussienne :

$$p(x) = \frac{1}{\sigma_D \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-D)^2}{2\sigma_D^2}} \quad ; \quad \mathcal{P}(q) = e^{\pi q^2 \sigma_D^2} e^{iqD} \quad (1.39)$$

D étant la distance inter-nanoparticule moyenne et σ_D la distribution des distances entre deux particules (cas 1D). L'expression analytique de la fonction d'interférence obtenue est connue sous le nom d'équation de Hosemann :

$$S(q) = \frac{1 - \phi(q)^2}{1 + \phi(q)^2 - 2\phi(q) \cos(qD)} \quad , \quad \phi(q) = \exp \left[\pi q^2 \sigma^2 \right] \quad (1.40)$$

9. Le choix se fait à l'aide des techniques d'imagerie comme le MET pour déterminer quelle distribution utiliser dans les calculs.

1.4.3 Analyse approfondie du signal GISAXS a une énergie

Pour pouvoir extraire les paramètres morphologiques (taille,forme,orientation) du signal,des découpes perpendiculaire q_z et parallèle q_y sont réalisés sur les clichés obtenus expérimentalement ensuite à l'aide de logiciel de simulation comme IsGISASX[13,14] ,Fit-Gisaxs [40] ou BornAgain [41] les données des découpes sont ajustés et les paramètres extrait par la suite une simulation du signal 2D peut être faite à l'aide des paramètres obtenus pour reconstruire le signal expérimental théoriquement.

Des détails et des explications plus approfondie sur la déduction des paramètres à l'aide des logiciel de simulation seront développés par la suite dans le travail pour le système étudié.

1.5 La diffusion des rayons x en incidence rasante anormale (AGISAXS)

L'élaboration de nano-particules de plus en plus complexes offre d'énorme perspective de propriétés très intéressante. L'un des exemples les plus important dans le domaine des nanotechnologies et celui des nano-particules cœur-coquille (core-shell) ou le cœur est constitue d'une phase A et la coquille d'une phase B,ou A et B peuvent être des alliages métalliques ou juste des éléments chimiques. Le système étudié donc sera constitue d'au moins 3 phase ce qui va poser problème pour le GISAXS à une énergie puisque le signal obtenu ne sera pas suffisant pour démêler la morphologie est séparer les phases. Pour remédier à ce problème la technique AGISAXS a émergé, elle consiste à faire plusieurs mesures à différents énergies près d'un seuil d'absorption d'un élément chimique considéré ce qui va impacter le facteur de diffusion atomique $f_i(\varepsilon)$ de l'élément en question comme suivant :

$$f_i(\varepsilon) = f_{io}(\varepsilon) + f'_i(\varepsilon) + if''_i(\varepsilon) \quad (1.41)$$

$f_{io}(E) = Z$ étant le nombre d'électrons de l'élément "i" et f' et f'' dépend de l'énergie du rayon x qui sont modifie si ε et près du seuil d'absorption.

La densité électronique liée à l'élément est donc impactée ce qui va impacter aussi le signal diffusée (eq(1.22)) ,la caractéristique du signal est qu'il est sensible à l'élément en question est donc à la phase qu'il représente cela permet de le séparer des autres phase c-à-d que la contribution de la phase dans le signal pourra être sondé et le démêlement morphologique pourra être fait.Selon la nature des composants chimiques des nano-structures les expériences de diffusion sont réalisé au bord des seuils K et L pour la variation de $f_{io}(E)$ et de quelques pourcents pour k et jusqu'à 20%pour L dans les meilleurs cas.

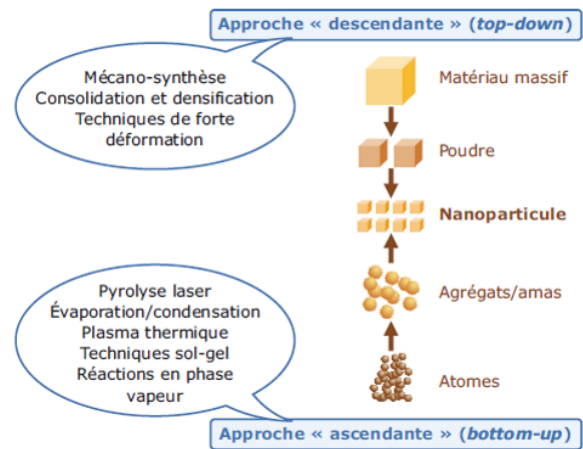
Élaboration et dispositif expérimental

L'EXPÉRIENCE est réalisée en deux étapes séparées l'élaboration ensuite la mesure GISAXS dans ce cas, on parle alors d'une expérience GISAXS *Ex-situ*. L'élaboration est faite à l'aide de technique d'évaporation sous ultra vide *UHV* pour réaliser des nanoparticules composées de deux espèces chimique cobalt *Co* et platine *Pt* sur un substrat de *Si(111)*. Pour compléter l'étude GISAXS une fois élaborée l'échantillon est étudié avec deux techniques la spectroscopie Rétro-diffusion de Rutherford le *RBS* qui va nous fournir l'information sur la concentration de matière déposée de chaque espèce chimique, et la microscopie électronique à transmission le *MET* va nous fournir la donnée qui décrit la distribution des nano-particules sur le substrat qui sera très importante dans les calculs théorique (simulation).

2.1 Élaboration

Un nano-matériau est composé ou constitué de nano-objets dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm est peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes pour obtenir les nano-structures voulu différentes méthodes et techniques on émergé dans différents discipline de la physique, chimie ou biologie. Un trie par types peut être fait pour les méthodes d'élaboration :

- ❖ « Top-down » Cette approche est basée sur la miniaturisation. Elle consiste à fractionner un matériau jusqu'à obtenir un objet de taille nanométrique en optimisant les technologies industrielles existantes. L'approche induit principalement l'utilisation de méthodes mécaniques (mécano-synthèse, fortes déformations, ...).
- ❖ « Bottom-up ». Elle consiste à mettre à profil l'auto-assemblage en utilisant les forces chimiques ou physiques opérant à l'échelle nanométrique pour assembler des unités de base en structures plus grandes.



L'élaboration des nano-particules obtenue dans notre cas est réalisée par « Bottom-up », ils appartiennent à la catégorie des matériaux nano-structuré sur une surface qui sont réalisées par les méthodes physiques ou chimiques qui font respectivement appellent aux phénomènes physiques et aux réactions chimiques.

2.1.1 Élaboration par voie chimique

On définit l'élaboration par voie chimique comme l'obtention d'une espèce chimique composée à partir des corps simples via des réactions chimiques. L'avantage avec ses méthodes, c'est qu'elles offrent un rendement important pour un faible coût avec une facilité de la mise en œuvre de la préparation puisqu'elle nécessite peu de matériel. La formation des nanoparticules par réactions chimiques passe par trois étapes la nucléation, la croissance (addition de monomères, mûrissement d'Oswald ...) et une dernière étape consiste à mettre fin la croissance par capping à l'aide d'un stabilisant [1] pour séparer les nanoparticules. L'état final des nanoparticule (taille, forme, distribution) est déterminé par les deux premières étapes [43] et peut être contrôlé et optimisé à l'aide des paramètres expérimentaux comme les concentrations, la température du mélange et la nature du stabilisant. En pratique, ces méthodes consistent à décomposer des précurseurs moléculaires contenant les éléments composants les futures nanoparticules désirées en présence d'un agent réducteur. Les éléments libérés lors d'une réduction, d'une décomposition thermique ou d'une irradiation ne sont pas stables au sein de phase où se produit la réaction chimique et vont alors précipiter formant un solide de petite taille [42].

2.1.2 Élaboration par voie physique

La méthode la plus connue dans ce domaine et la plus diversifiée, c'est la *PVD* dépôt physique en phase vapeur, elle est caractérisée par un processus de dépôt atomistique dans lequel les matériaux sont vaporisés à partir d'une source solide ou liquide, transportés sous forme de vapeur sursaturée à travers le vide ou un gaz à basse pression vers le substrat, et déposés sur le substrat par condensation ce qui va former les nanoparticules via le phénomène de nucléation. Selon la nature de la vapeur métallique qui arrive sur le substrat, la méthode peut être répartie en deux catégories. La première est un dépôt d'agrégats préformés sur le substrat l'une des techniques les plus connues la LECBD [44] (Low Energy Cluster Beam Deposition) consiste à utiliser un gaz inerte lors de l'élaboration [45] qui au contact de la vapeur va la refroidir par collision ce qui va provoquer l'agrégation des atomes et la nucléation des nanoparticules. La deuxième technique est le dépôt d'atomes directement sur le substrat avec laquelle on a élaboré notre échantillon qu'on va détailler par la suite.

2.1.2.1 Dépôt d'atomes ou condensation de jet d'atomes

Le principe du dépôt d'atomes consiste à amener la vapeur métallique directement sur le substrat est grâce aux différents processus et phénomènes physiques comme la diffusion des atomes sur le substrat, qui vont permettre le déclenchement des mécanismes de croissance et de coalescence sur celui-ci et donc la formation des nanoparticules. Plusieurs techniques existent pour ce mode d'élaboration comme la décharge de l'arc, pulvérisation ionique, ablation laser ...etc[1]. La technique utilisée ici pour l'élaboration, c'est l'évaporation thermique sous ultra-vide qui est décrite par la suite.

Évaporation thermique sous ultra-vide : L'évaporation thermique sous ultra-vide repose sur deux processus élémentaires : l'évaporation d'une source chauffée et la condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le substrat. Les matériaux à évaporer sont déposés dans des creusets sous forme d'un barreau [46]. L'évaporation peut être faite selon différentes méthodes :

- ✧ Par résistivité thermique : ou le matériau est chauffé radialement.
- ✧ Par bombardement électronique : ou le matériau est bombardé par un faisceau d'électrons d'une énergie allant jusqu'à 15 KeV, elle est utilisée pour l'évaporation des matériaux ayant une très grande température de sublimation comme le Platine (Pt) par exemple.
- ✧ Par évaporation flash : le matériau à déposer est sous forme d'un fil qui est continuellement dévidé et évaporé par contact avec une barre de céramique très chaude.

Le flux d'atomes arrivants à la surface du substrat dépend à la fois de la température, de la source, de la pression résiduelle dans l'enceinte et de la distance substrat-source ce qui va offrir un bon contrôle de la vitesse de dépôt et de maintenir une faible pression résiduelle au sein de l'enceinte de dépôt. Compare au autres techniques comme l'ablation laser ou pulvérisation ionique [47] la vitesse de dépôt reste relativement faible mais elle permet un contrôle séparé des flux des différents sources d'atomes et donc la composition du dépôt. Comme on peut contrôler chaque source séparément le dépôt peut se faire soit simultanément soit séquentiellement ce qui est très avantageux lors de l'élaboration de matériaux complexe (nano-structure bi-métallique : $PtCo$ ou tri-métallique : $NaGaN$). La densité des nanoparticules obtenue à l'aide de cette technique est liée directement à la température de croissance et la nature du substrat des paramètres qui peuvent être contrôlé expérimentalement, mais la gamme obtenue reste relativement dense ce qui peut être un avantage pour certaines applications. La technique peut être facilement combine au dispositif GISAXS on parle alors d'expérience *In – situ* (voir 2.2) ce qui n'est pas le cas décrit ici pour plus d'information ref[16].

2.2 Dispositif expérimental pour L'élaboration

Le dispositif utilisé est représenté sur la figure pour plus de détails la ref[44,45] est plus complète. Il est constitué de plusieurs modules :

- ◆ Le sas : permet de faire le transfert des échantillons entre l'extérieur et le dispositif.
- ◆ Le carrousel : est une chambre permettant le stockage d'échantillons et leur transfert vers l'enceinte de caractérisation XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou vers l'enceinte de dépôt.
- ◆ Le spectromètre XPS : est un modèle Thermo Fischer ESCALAB 250 utilisé pour l'analyse chimique des surfaces.
- ◆ La chambre de dépôt : est celle où sont élaborés les échantillons (le vide est de 10^{-10} mbar).
- ◆ La chambre de préparation : est utilisée pour préparer les surfaces avant dépôt pour faire des tests de dépôt où faire des recuits à haute température.

La pression est mesurée par des jauges de type cathode froide ou Bayer-Alper. Un étuvage des chambres *UHV* à ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$) est régulièrement réalisé pendant une durée de 24 heures. À l'issue de cet étuvage qui a pour effet de désorber les surfaces des parois des bâtis *UHV*, chaque élément du dispositif est dégazé suivant ses spécificités propres de température de dégazage.

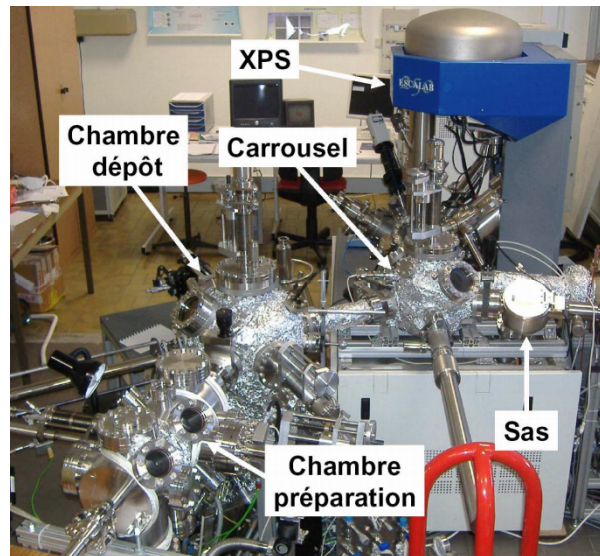


FIGURE 2.1: Photographie des différents modules du dispositif ultra-vide utilisé pour L'élaboration[48]

2.2.1 La chambre de dépôt

Elle est maintenue sous ultra vide pouvant atteindre une pression 10^{-10} mbar, elle permet d'éviter les phénomènes d'oxydation ou autres contaminations qui peuvent affecter les processus de dépôt et donc d'impacter la formation des nanoparticules. Cette chambre est représentée sur la figure 2.2 et constitue de :

- Deux bras manipulateurs, l'un à deux degrés de liberté (une rotation et une translation) et l'autre quatre degrés de liberté (une rotation et trois translations).
- Trois évaporateurs Omicron EFM3, permettant de faire les dépôts de platine (cas étudié), alumine et argent.
- Une source de type Knudsen RIBER 110L servant à l'évaporation du cobalt.

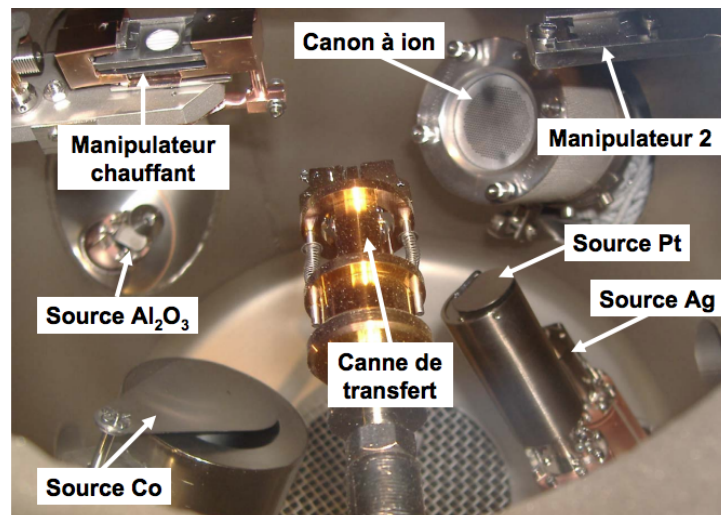


FIGURE 2.2: Photographie de l'enceinte de dépôt[48].

2.3 Dispositif expérimental pour la mesure GISAXS

Le principe du GISAXS comme nous l'avons introduit depuis le début, c'est d'envoyer un faisceau de rayon x en incidence rasante et de collecter le signal diffusé avec un détecteur. Comme les rayons x interagissent faiblement avec la matière et la quantité de matière à sonde est très faible (la section de diffusion très faible) pour avoir un signal de qualité, il est nécessaire d'utiliser un faisceau x synchrotron dû à sa forte brillance. Le dispositif, expérimentalement, est présent sur les figures 2.1 et 2.2 .

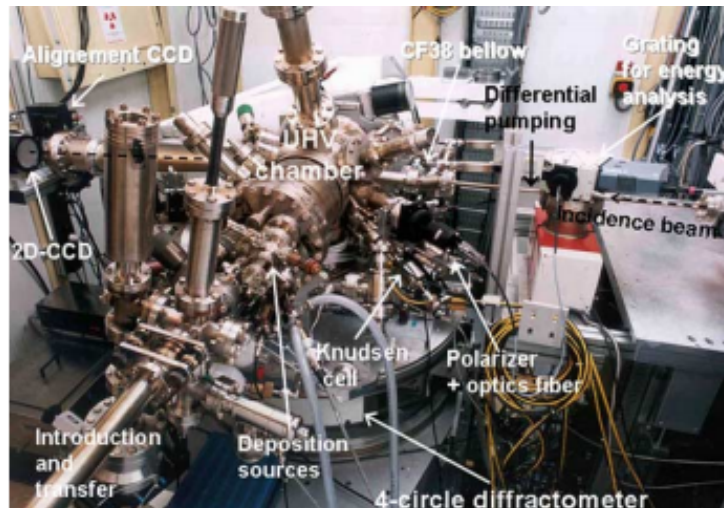


FIGURE 2.3: Photographie du dispositif expérimental vue depuis la ligne de transfert des échantillons. Le faisceau de rayons X entre par la droite. Le spectrographe à réseau et la table optique de sortie pour les mesures de réflectance différentielle de surface sont visibles[49].

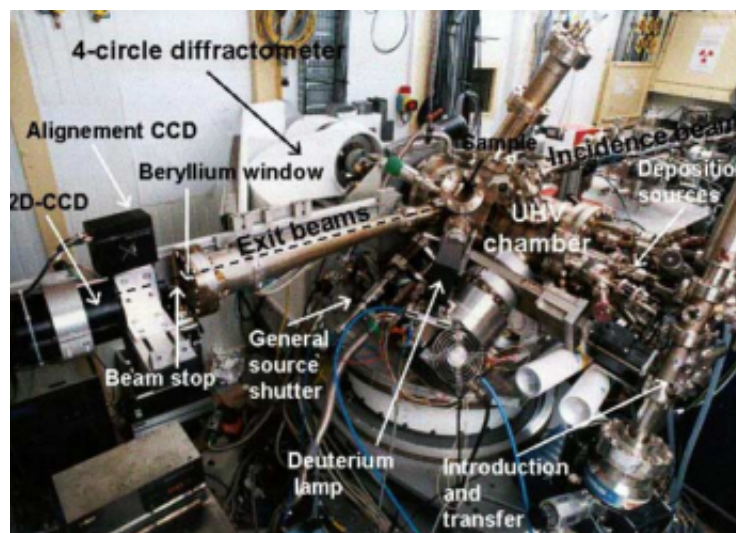


FIGURE 2.4: Photographie du dispositif expérimental vue de l'extrémité du clapier expérimental. Le faisceau de rayons X entre par la droite ; l'échantillon est vertical, au centre de la chambre UVH[49].

Le dispositif est schématisé sur la figure 2.3 est composé de deux détecteurs l'un

pour collecter le signal au grand-angle (diffraction) l'autre aux angles rasants une camera CDD, la présence de l'enceinte ultra-vide nous donne l'avantage d'isoler l'échantillon et de minimiser les parasites qui peuvent infecter le signal, mais surtout de réaliser un dépôt direct et de suivre son évolution à l'aide du signal, mais l'enceinte ne peut être connectée directement à la ligne de lumière x que via des fenêtres pour faire passer le faisceau incident et faire sortir les faisceaux diffusés et diffractés.

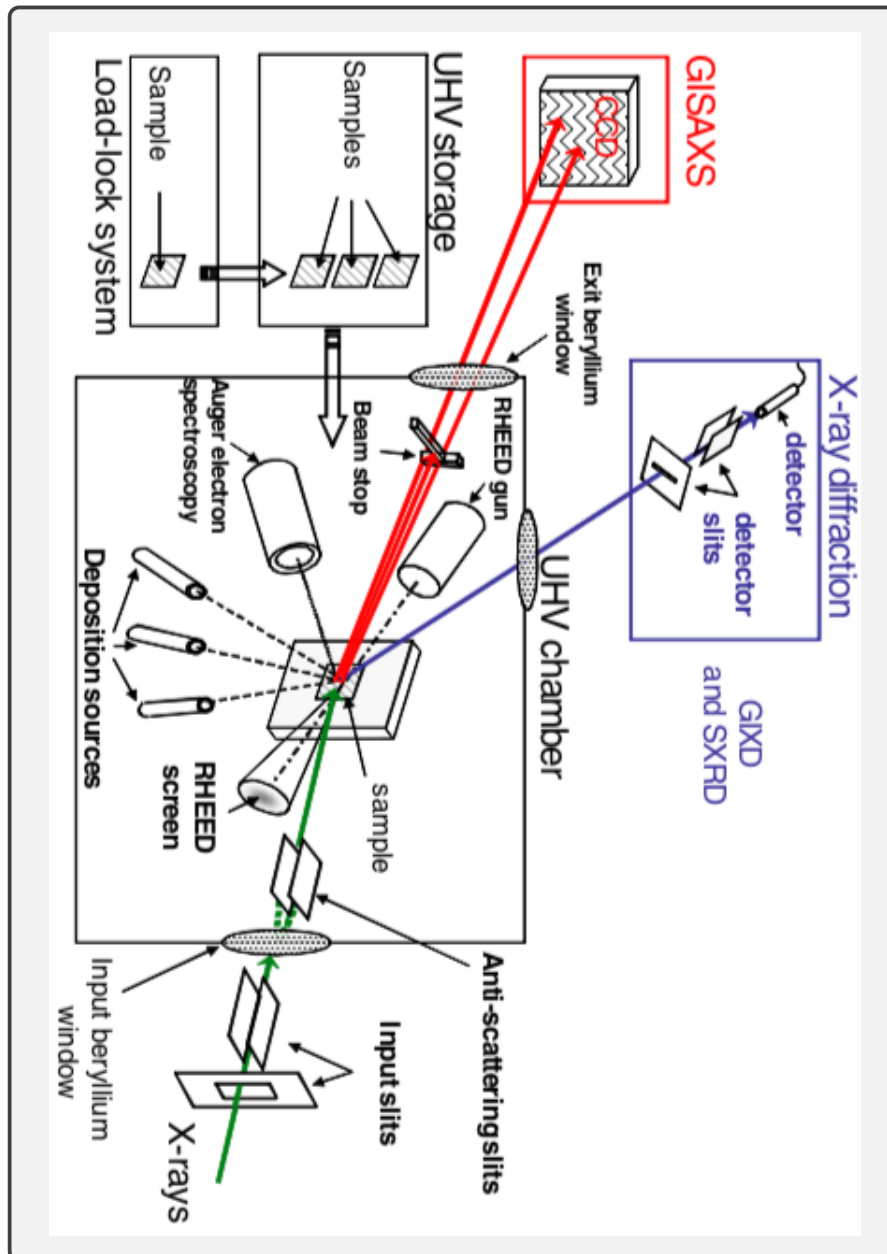


FIGURE 2.5: Schéma du dispositif expérimental[16]

Comme le signal diffusé est très proche du faisceau direct cela représente une contrainte majeure pour mesurer le signal GISAXS un "beam stop" est placé avant le détecteur figure 2.2 (à l'intérieur de l'enceinte) pour diminuer le maximum le bruit de fond, d'autres contraintes existantes peuvent contribuer au bruit comme la divergence du faisceau incident dû aux milieux qu'il traverse comme les éléments optiques de la ligne, les fenêtres

de l'enceinte ultra vide ,l'airD'où importance d'avoir un faisceau avec une très faible divergence pour cela des ligne x synchrotron on été développé comme la ID03 et BM32 l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble-France).Le problème qui se pose avec ses lignes a très haute énergie ce qu'ils interagissent assez avec les milieux qu'ils traversent pour qu'une parti du faisceau soit diffusée, pour remédie à ce problème des fentes anti-diffusion sont placer après chaque milieu traverse par le faisceau incident figure 2.2.

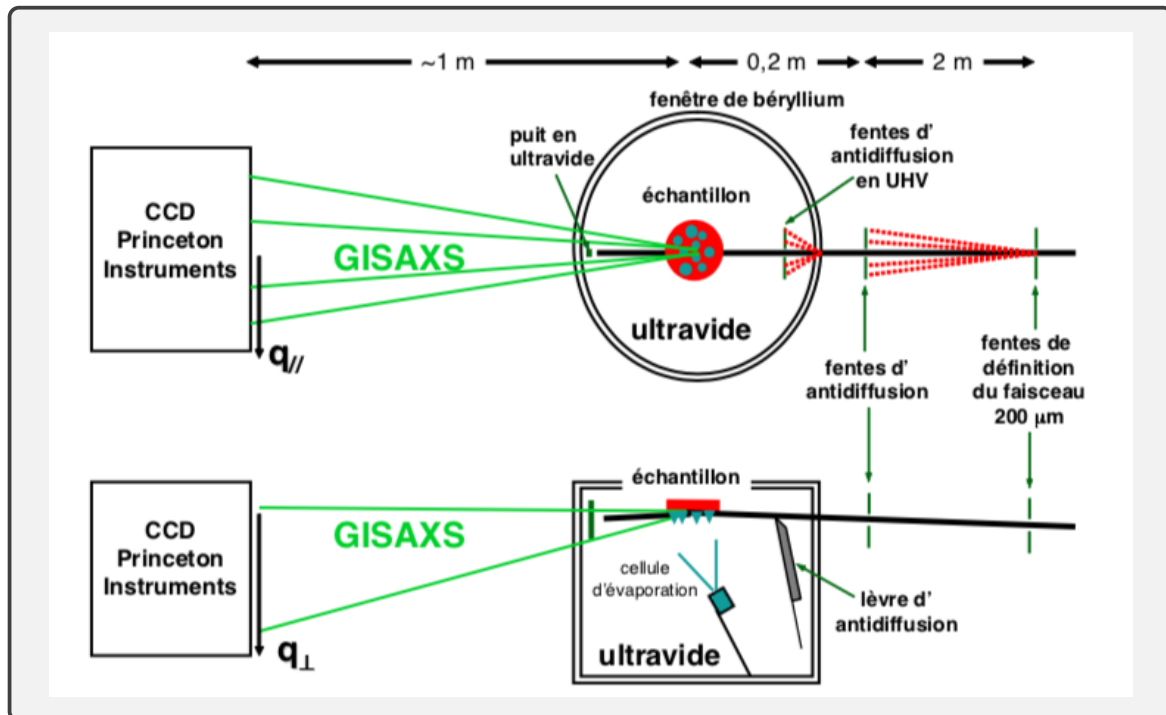


FIGURE 2.6: Principe du système anti-diffusion pour les mesures GISAXS[16]

2.3.1 Ligne de lumière ID03 à l'ESRF

Le faisceau de diffraction de surface ID03 à l'ESRF a toujours été à l'avant-garde dans ce domaine. Le schéma de la ligne de faisceaux ID03 est présenté à la figure 1. La source de la ligne de faisceaux se compose de trois onduleurs, deux avec une période de 35 mm et un avec 42 mm, qui fournissent un flux de photons uniforme dans la gamme d'énergie de 6-25 keV. Le monochromateur est un cristal monolithique de Si(1 1 1) coupé en canal, refroidi à la température de l'azote liquide par un système cryogénique capable de dissiper les quelques kW de la puissance du faisceau blanc. A la suite du monochromateur, un cylindre Le miroir pliable permet la focalisation horizontale et verticale du faisceau avec une taille focale typique de 4030 (HV) mm² à n'importe quelle position des deux cabines d'expérimentation de la ligne de faisceaux. L'angle d'incidence du miroir définit la distance focale pour la mise au point horizontale, tandis que la flexion contrôle la position de mise au point verticale. Lorsque l'on combine XRR, SXRD et GISAXS, il est crucial d'avoir la possibilité de découpler la mise au point horizontale et verticale.

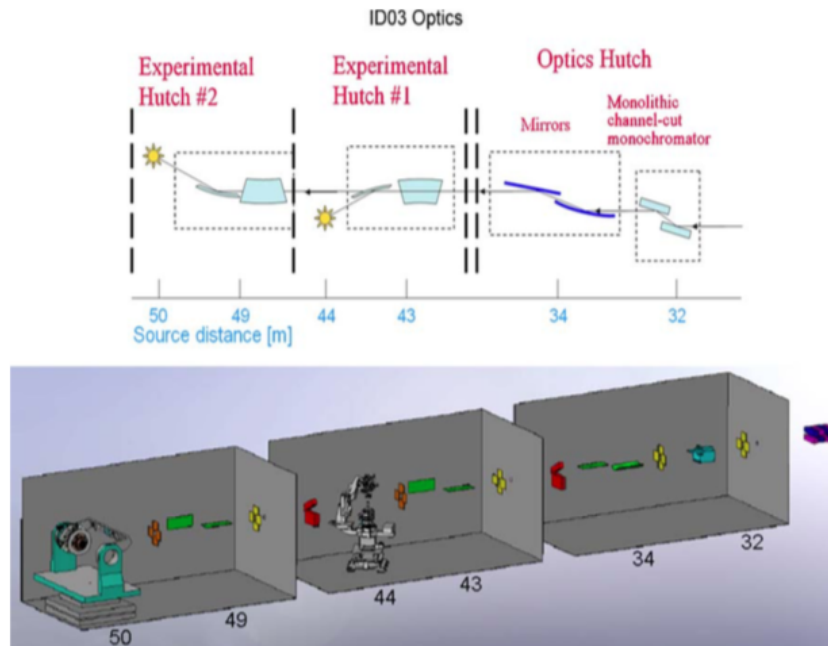


FIGURE 2.7: Une vue schématique des éléments optiques de la ligne de faisceaux ID03. Le faisceau va de droite à gauche en provenance des onduleurs. Les éléments optiques sur le trajet du faisceau sont (i) dans la huche optique : monochromateur à coupe de canal, miroir cylindrique pliable, second miroir, (ii) dans la première huche expérimentale : miroir KB à focalisation verticale, miroir KB à focalisation horizontale, échantillon, (iii) dans la seconde huche expérimentale : miroir KB à focalisation verticale, miroir KB à focalisation horizontale, échantillon. Les chiffres sous le graphique sont la distance aux onduleurs (milieu de la section droite)[53].

Par exemple, dans le cas du GISAXS, il est préférable de faire la mise au point à la position de l'échantillon dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon, et sur le détecteur 2D dans la direction parallèle à la surface de l'échantillon. L'optique ci-dessus fournit un faisceau de rayons X monochromatique sur l'échantillon avec un flux dépassant $2 \cdot 10^{13} \text{ ph/s}$ dans toute la gamme d'énergie. En outre, grâce à la grande acceptation verticale de l'optique, des balayages d'énergie de plusieurs centaines d'eV peuvent être effectués sans avoir besoin de réajuster la hauteur de l'échantillon et des composants optiques.

2.3.2 Détecteur 2D (GISAXS) et diffractomètre 1D (GIXD,SXRD)

Les détecteurs utilisés pour les mesures grand angle sont soit des détecteurs à scintillation standard (NaI :Tl) avec une résolution énergétique typique de 40 % et un taux de comptage maximal de 105 cts/s, soit des photodiodes à avalanche avec $\simeq 10\%$ de résolution énergétique et un taux de comptage maximal de 106 cts/s, soit un détecteur linéaire sensible à la position (PSD). Ce dernier, fourni par Vantec, est un détecteur de gaz utilisant un fil comme cathode, et une ligne à retard pour localiser les impulsions. Sa résolution est de $\simeq 30\mu\text{m}$, et son taux de comptage maximal de $\simeq 105\text{cts/s}$.

La diffusion aux petits angles est généralement recueillie sur un dispositif à couplage de

charge (CCD) de 16 bits de haute qualité (1 MPP) de Princeton Instruments. Le détecteur a 1152×1242 *pixels* de taille $56,25 \times 56,25 \mu\text{m}^2$, avec une acceptation rectangulaire de $65 \times 70 \text{mm}^2$ et une triple démagnification assurée par un assemblage conique de fibres optiques. L'écran phosphorescent de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ est optimisé pour des énergies comprises entre 3 et 30 keV. La capacité totale du puits est de 3×10^5 électrons, avec un bruit de lecture de 7 électrons (pour une lecture à 100 kHz). Le CCD est refroidi à 60°C par un système Peltier à quatre étages, ce qui donne un très faible courant d'obscurité ($<0,02$ électron/pixel/s). Le détecteur est sous vide, et les rayons X entrent par une fenêtre Be de 90 mm de diamètre et de 0,02 mm d'épaisseur (figure 2.1). Il est monté sur trois translations (verticale et horizontale, respectivement le long du faisceau et perpendiculairement à celui-ci), à une distance variable comprise entre 0,3 et 3 m de l'échantillon (figure 2.2). En fonction de cette distance, l'angle maximal de 2θ varie généralement de $0,2^\circ$ à 5° , et l'angle maximal de sortie de $0,2^\circ$ à 10° .

Après l'acquisition, les données doivent être corrigées du champ plat, des comptages d'obscurité, des distorsions du CCD. En outre, si nécessaire, le signal de référence du substrat nu avant le dépôt est soustrait.

La diffusion anormale GISAXS pour des nanoparticules à base de cobalt-platine CoPt

Nanoparticules cœur-coquille "core-shell"

Les nanoparticules cœur-coquille présente des propriétés physico-chimiques suscitant un intérêt grandissant dans les domaines industriels ou des efforts vigoureux sont réalisé pour pouvoir exploite leur potentiel bien que leur application réelle sur le terrain reste relativement faible dû à diverse raison (économique , difficultés techniques, ...). Comme les propriétés intrinsèques d'une nanoparticule sont lie directement à sa structure et sa morphologie, il est important de les sonder comme nous l'avons explique précédemment (chapitre 1), mais pour le cas spécifique des nanoparticules cœur-coquille. Le cas qui nous intéresse dans notre étude est celui des "core-shell" bimétallique,le principe consiste a envelopper une nanoparticule d'un matériau A avec un autre matériau B ce qui va influencer d'une façon marquée les propriétés de départ [1]. Pour pouvoir caractérisé ce genre de particules la diffusion anormale est la technique la mieux adapter pour ce que nous allons faire par la suite dans ce travail de mémoire.

3.1 Analyse GISAXS simple et anormale pour des nanoparticules de CoPt

Dans se chapitre est présenté l'analyse du signal GISAXS pour un échantillon constitue de nanoparticules à base de CoPt supporter par un substrat Si(111). Une première analyse dite quantitative est faite sur un cliché GISAXS obtenue a une seule énergie loin du seuil d'absorption ,ou des découpes parallèle q_y et perpendiculaire q_z sont ajusté à l'aide

du logiciel IsGISAXS[20,21] pour deux modèles morphologique possible alliage et cœur-coquille . Pour compléter l'étude et savoir quel cas représente le système étudié une analyse différentielle est faite sur différents découpes obtenue à partir de clichés GISAXS anomal réalisé près des seuils d'absorption du cobalt et du platine.

3.1.1 Analyse quantitative

L'analyse quantitative du cliché GISAXS obtenue loin du seuil d'absorption avec un angle d'incidence $\{\alpha_i = 0.23^\circ\}$, est réalisé avec le programme de simulation IsGISAXS[20,21] en utilisant deux hypothèse l'approximation de Born de l'onde distordue *DWBA* et l'approximation de monodispersité local *LMA*. Le choix du modèle morphologique utilisé pour la simulation est fait à partir d'observation MET et de l'interprétation primaire du cliché 2D GISAXS obtenue expérimentalement.

L'absence de tige de diffusion¹ sur le cliché GISAXS obtenue (voir figure 3.3) , cela peut s'expliquer par la dispersion des orientations des nanoparticules, mais aussi à la présence de facettes trop petites ou tout simplement en l'absence de celle-ci sur les nanoparticules. Avec cette analyse primaire plus les observations faites sur les images obtenues avec le MET , la sphère tronquée apparaît donc comme étant une bonne approximation des nanoparticules de CoPt.

La forte tendance des deux éléments chimiques le Cobalt et le platine à s'organiser en formant un alliage lors d'un dépôt fait qu'on aura deux modèles morphologiques a simulée une sphère tronquée cœur-coquille (core-shell) et alliage (voir figure 3.1) pour déterminer leurs paramètres géométriques respective.

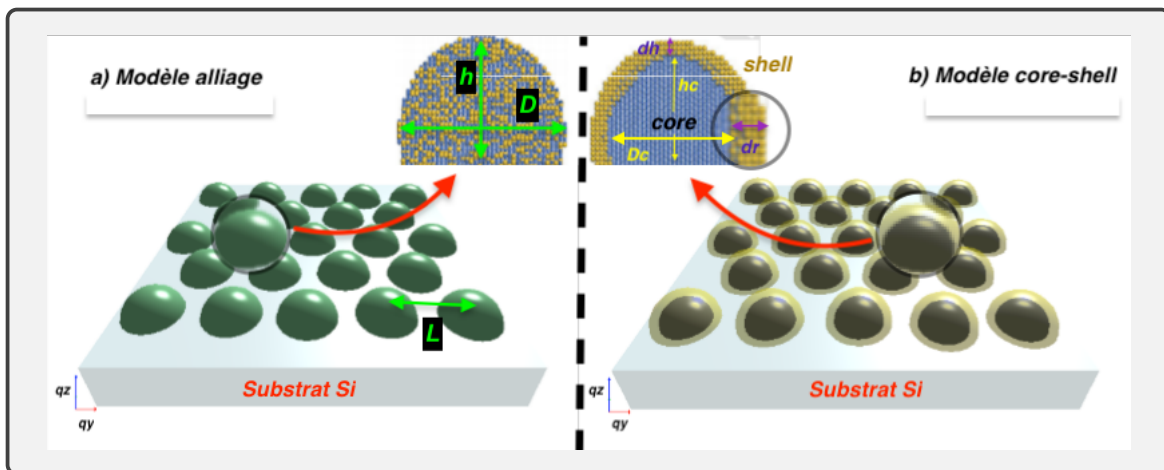


FIGURE 3.1: Représentation schématique des modèles morphologique utilisée lors de la simulation.

1. Exemple présent dans la figure 1.6 dans le chapitre 1

Toutes les valeurs des paramètres morphologiques et topologiques du système obtenues sont des valeurs moyennes. Pour le modèle de la sphère tronquée, l'alliage les paramètres sont :

- La hauteur h et le rayon R (duquel on peut déduire le diamètre D) qui sont des paramètres de la fonction de forme, déduite respectivement depuis la découpe perpendiculaire q_z et parallèle q_y .
- La distance inter-particules L (prises entre les centres des nanoparticules), déduites directement depuis la fonction d'interférence qui ne varie que selon la direction q_y due au fait qu'il n'y a pas de corrélation inter-particules dans la direction q_z (voir figure 3.1).

Comme les deux paramètres R et L sont déterminés à partir de la découpe q_y du à la variation de leur facteur respective (forme et structure) suivant cette direction, ce qui rend leur déduction difficile comparé à la hauteur h , pour contourner le problème la découpe q_y est réalisé loin de l'origine de l'espace réciproque (pour des grandes valeurs de q_z) ou l'intensité ne va dépendre que de la forme des nanoparticules est donc que du paramètre morphologique R , c'est une conséquence du caractère asymptotique de la fonction d'interférence qui tend rapidement vers 1 quand q est grand. Concernant le cas de la sphère tronquée "core-shell" deux nouveaux paramètres sont rajouter par rapport à l'alliage d_h et d_r (voir figure 3.1,b) qui définisse les dimensions de la coquille, ce qui permet de déduire par la suite ceux du cœur. Pour le calcul théorique (simulation) de la fonction d'interférence le modèle du paracrital unidimensionnelle (1D) à été choisie avec une distribution gaussienne, ce choix se justifie via des observations et l'analyse des images MET faite à partir de l'échantillon élaboré.

Seuls les résultats obtenus avec le modèle "core-shell" sont présenté par la suite cela est dû au bon résultat de l'ajustement des données expérimental via le logiciel IsGSAXS [20,21] ce qui n'est pas le cas du modèle alliage ou le (fit) obtenue n'est pas exploitable et représentative du système.

3.1.1.1 Résultat du modèle cœur-coquille "core-shell"

L'ajustement (fit) obtenu avec se modèle est illustre dans la figure 3.2 ou les coupes perpendiculaire (q_z) et parallèle (q_y) simulé sont bien ajustés par rapport a ceux obtenue expérimentalement, cela confirme que les approximations utilisées sur la forme et la distribution des nanoparticules de CoPt sont correcte.

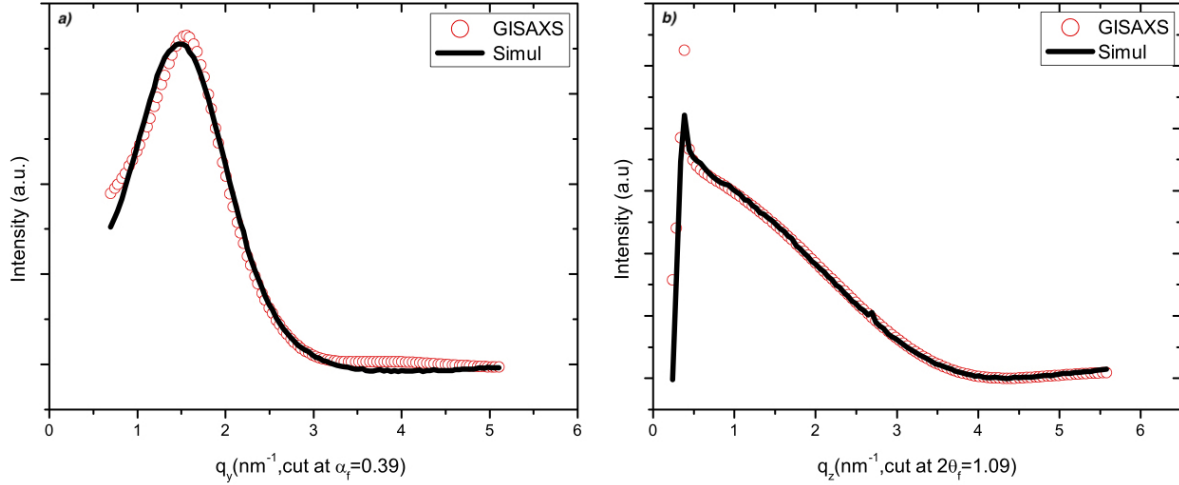


FIGURE 3.2: Ajustement des découpes expérimentales a) dans la direction q_y avec $\alpha_f = 0.39$, b) dans la direction q_z avec $2\theta_f = 1.09$, pour un angle d'incident $\alpha_i = 0.23$.

On a donc prouvé que les nanoparticules de CoPt sont des sphères tronquées cœur-coquille "core-shell", reste maintenant à confirmer le résultat via l'analyse différentielle. Les paramètres morphologiques et topologiques les plus majeurs sont présente dans le tableau 3.1 le reste est donné en détails dans l'annexe A ainsi que tous les paramètres utilisé pour la simulation.

paramètres	
morphologique	topologique
Le rayon total R_t : 1.45244 nm	La distance inter-particule L : 3.31796 nm
Le diamètre total D_t : 2.90488 nm	La densité des particules ρ : $9.08 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$
La hauteur total h_t : 1.82612 nm	
Le rayon du cœur R_c : 1.20244 nm	
Le diamètre du cœur D_c : 2.40488 nm	
La hauteur du cœur h_c : 1.62612 nm	
La hauteur de la coquille dh : 0.20 nm	
La largeur de la coquille dr : 0.25 nm	
La distribution de taille relative	
σ_r/R_t : 1.98×10^{-1}	

TABLE 3.1: Les paramètres morphologique et topologique du modèle cœur-coquille "core-shell" obtenue avec la simulation.

Un cliché 2D a été simulé avec les paramètres obtenus puis comparé avec celle obtenue expérimentalement dans la figure où on remarque une forte ressemblance des deux clichés.

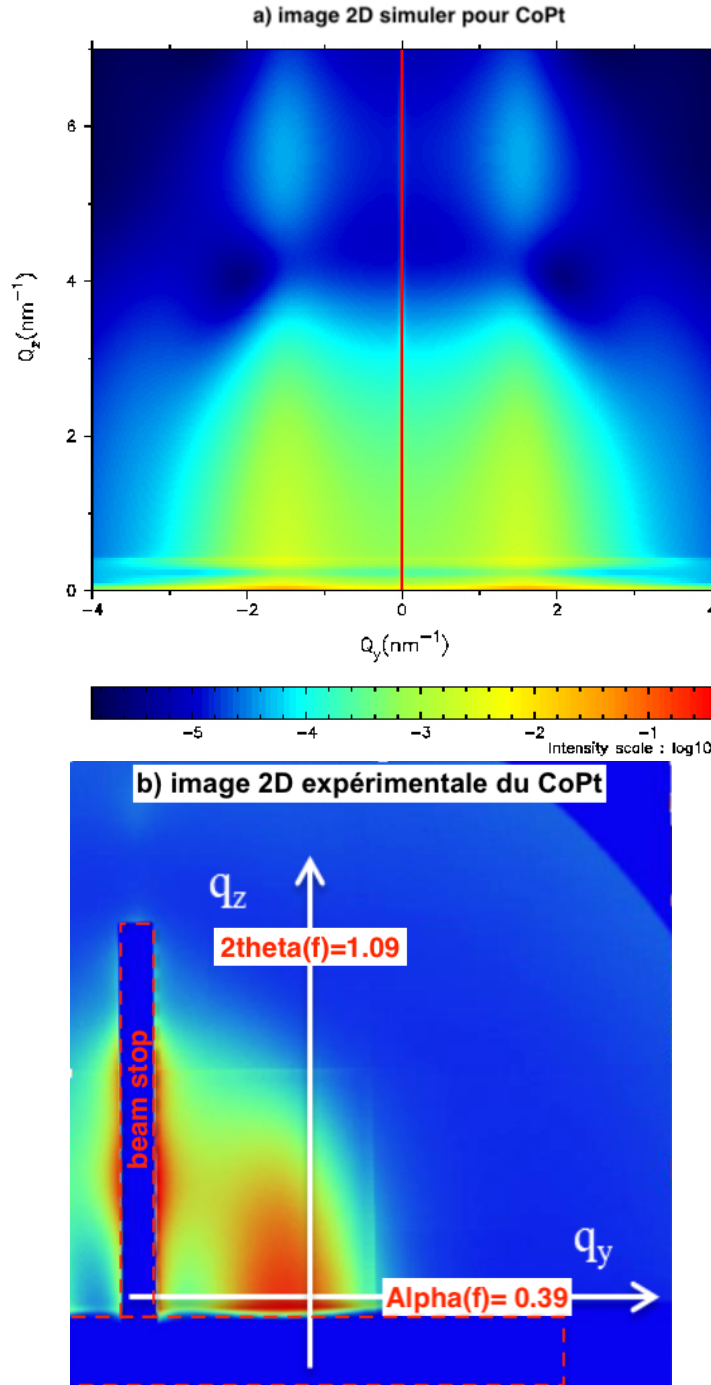


FIGURE 3.3: a) Cliché 2D obtenue avec la simulation via le logiciel IsGISAXS[20,21] avec les paramètres morphologique et topologique extrait, b) cliché 2D obtenue expérimentalement.

3.1.2 Analyse différentielle

L'analyse différentielle est une analyse qualitative[42], elle consiste ici à mettre en évidence la présence de différentes phases qui constituent les nanoparticules à base de cobalt Co et de platine Pt. Pour commencer, plusieurs mesures anormales sont effectuées près du seuil d'absorption K pour le cobalt Co (7706 eV) et L_3 pour le platine Pt (11561 eV), ensuite des découpes parallèles q_y ($\alpha_f = 0.23, 0.43$) et perpendiculaires q_z ($2\theta_f = 0.23, 0.43$) sont réalisées sur les clichés anormaux obtenue et présentées sur la figure (3.4,3.5).

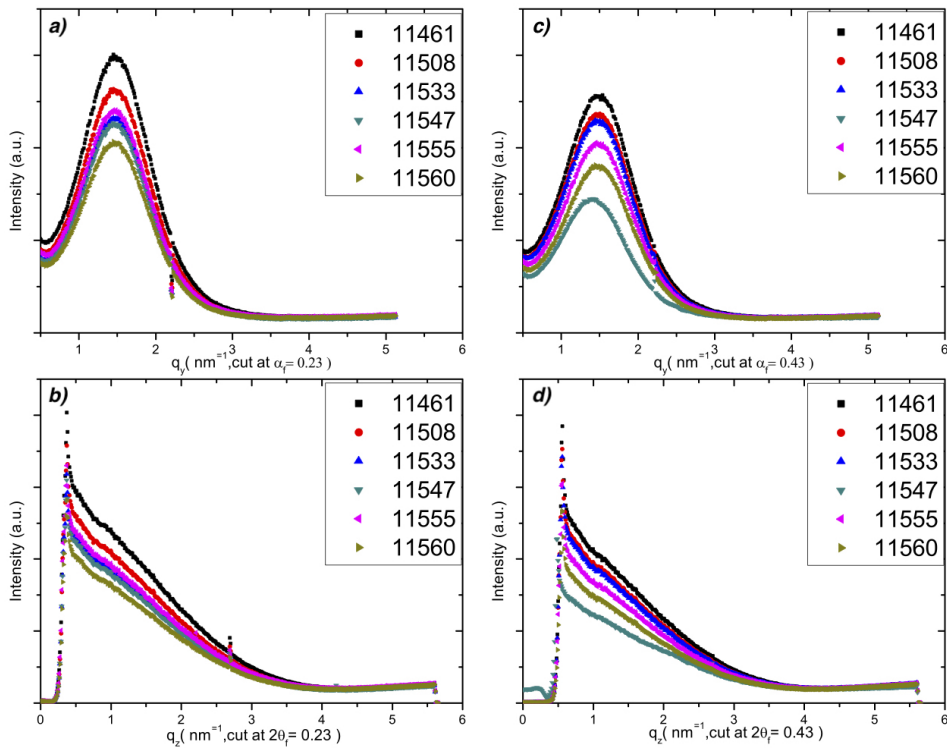


FIGURE 3.4: Résultats de plusieurs découpes anormales effectuées près du seuil du platine. Les découpes parallèles q_y a) et c) sont effectuées respectivement pour $\alpha_f = 0.23$ et $\alpha_f = 0.43$ et les découpes perpendiculaires q_z b) et d) sont effectuées respectivement pour $2\theta_f = 0.23$ et $2\theta_f = 0.43$.

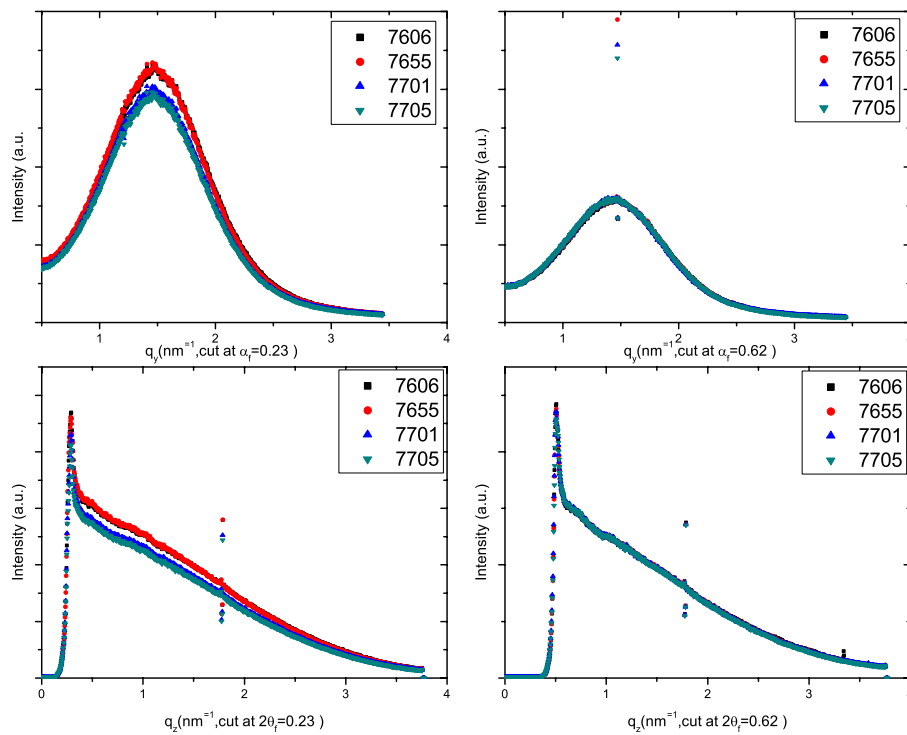


FIGURE 3.5: Résultats de plusieurs découpes anormales effectuées près du seuil du cobalt. Les découpes parallèles q_y a) et c) sont effectuées respectivement pour $\alpha_f = 0.23$ et $\alpha_f = 0.62$ et les découpes perpendiculaires q_z b) et d) sont effectuées respectivement pour $2\theta_f = 0.23$ et $2\theta_f = 0.62$.

La diminution de l'intensité constatée sur les découpes parallèles q_y et perpendiculaires q_z (voir figure 3.4,3.5) réalisé pour différentes énergies près du seuil d'absorptions du cobalt et du platine ,est une conséquence directe de l'effet anomal,plus on s'approche du seuil d'absorption plus cet effet est grand.L'impact de l'effet anomal est bien plus présent et visible près du seuil du patine que sur du cobalt,cela s'explique par la différence de l'impact sur les facteurs de diffusion atomique ($f_i(E)$, eq1.41) des deux éléments chimique $f_{Co}(E)(f_{Co,0} = Z_{Co} = 27), f_{Pt}(E)(f_{Pt,0} = Z_{Pt} = 78)$ (voir figure 3.6 b,d) c-à-d que la densité électronique est bien plus impacter au seuil du platine qu'au seuil du cobalt.Cette différence se situe dans la parti réel du facteur de diffusion atomique $f'_i(E)$ ou la variation du facteur $f'_{Pt}(E)$ du platine est beaucoup plus forte que celle du facteur $f'_{Co}(E)$ du cobalt (voir figure 3.6 a,b), ce qui fait que l'intensité est moins impactée par l'effet anomal près seuil du cobalt que celui du platine.

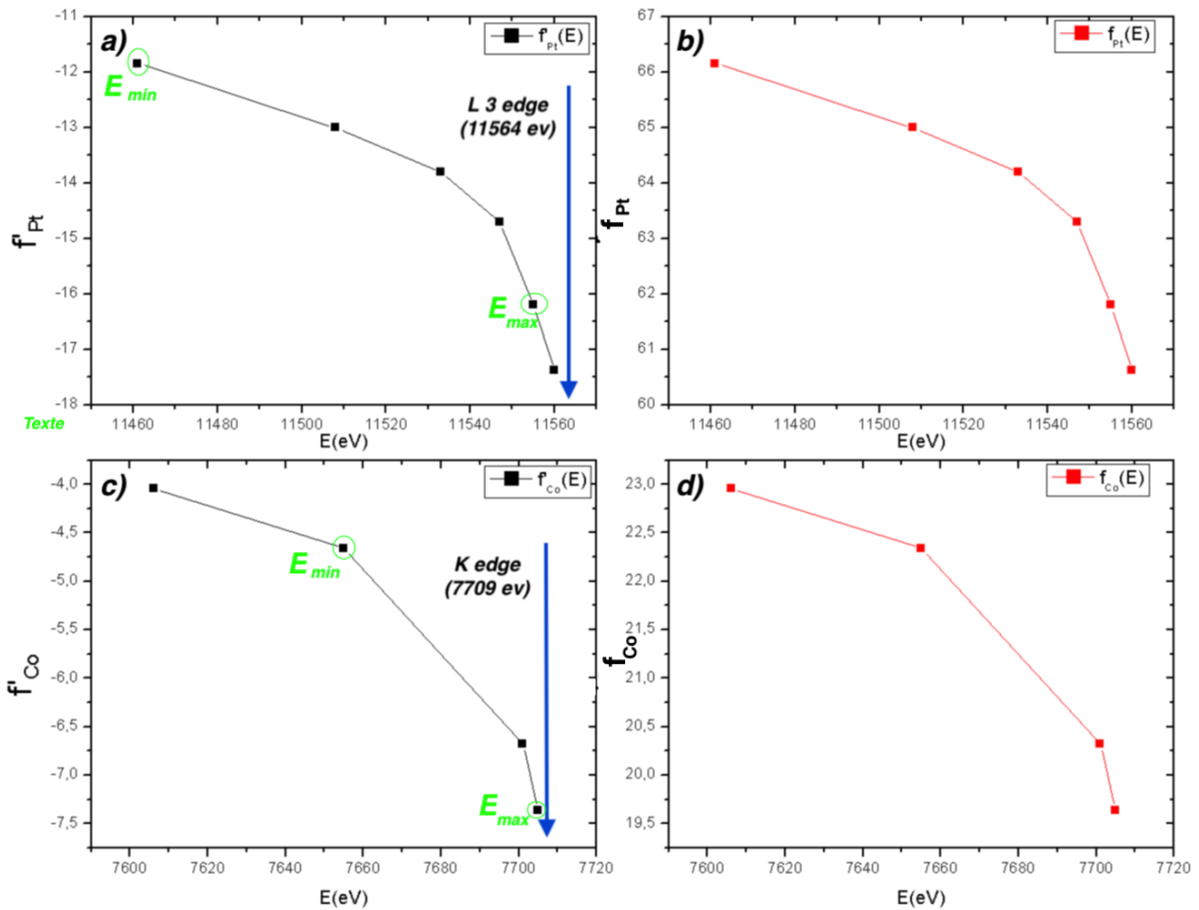


FIGURE 3.6: Facteur de diffusion et sa partie réelle anormale respectivement b) et a) pour le platine Pt et d) et c) pour le cobalt Co.

L'analyse différentiel faite ici consiste à faire une soustraction entre deux intensités GISAXS obtenue près du seuil d'absorption des deux éléments cobalt et platine, cela permet d'isoler la contribution de l'élément en question quand on fait les mesures près de son seuil. L'intensité différentielle obtenue $\Delta I = I(E_{max}) - I(E_{min})$ est alors normalisée par rapport à l'intensité totale I_{min} , une fois fait une comparaison directe entre les deux intensités (ΔI et I_{min}) sera un bon indicateur qualitatif (pour cause, la contribution de l'autre élément ne peut être véritablement éliminée) sur la forme de la phase de l'élément chimique en question (Co ou Pt).

Les calculs des intensités différentielles ΔI pour le platine et le cobalt sont faits pour seulement deux énergies choisies à partir des découpes réalisés avant (figure 3.4, 3.5). Comme l'étude dans cette partie est orientée seulement vers la morphologie les calculs des intensités ΔI faite à partir des découpes parallèles q_y doivent se faire pour des grandes valeurs de q_z , cela permet de s'affranchir du problème de la fonction d'interférence dans cette direction (voir la partie analyse quantitative), pour le cas des découpes perpendiculaire q_z les calculs sont faits sans contrainte.

Les intensités différentielles ΔI calculer pour le platine sont obtenue avec $E_{min} = 11461 eV$ et $E_{max} = 11555 eV$ et pour le cobalt obtenue avec $E_{min} = 7655 eV$ et $E_{max} = 7705 eV$ tous présentés sur la figure (). Pour le platine Pt on remarque une différence entre ΔI_{Pt} et $I_{min, Pt}$ sur les deux découpes, parallèle (q_y , cut at $\alpha_i = 0.43$) et perpendiculaire (q_z , cut at $2\theta_f = 0.23$), comme elles dépendent de la forme des nanoparticules cela induit l'existence d'une phase de platine de forme différente, comme on a validé le modèle cœur-coquille dans l'analyse quantitative on peut en conclure que le platine constitue le cœur des nanoparticules et on peut en déduire par la suite que la coquille est constituée de cobalt du fait aussi que on remarque presque aucune différence entre ΔI_{Co} et $I_{min, Co}$ sur les deux découpes, parallèle (q_y , cut at $\alpha_i = 0.23$) et perpendiculaire (q_z , cut at $2\theta_f = 0.23$).

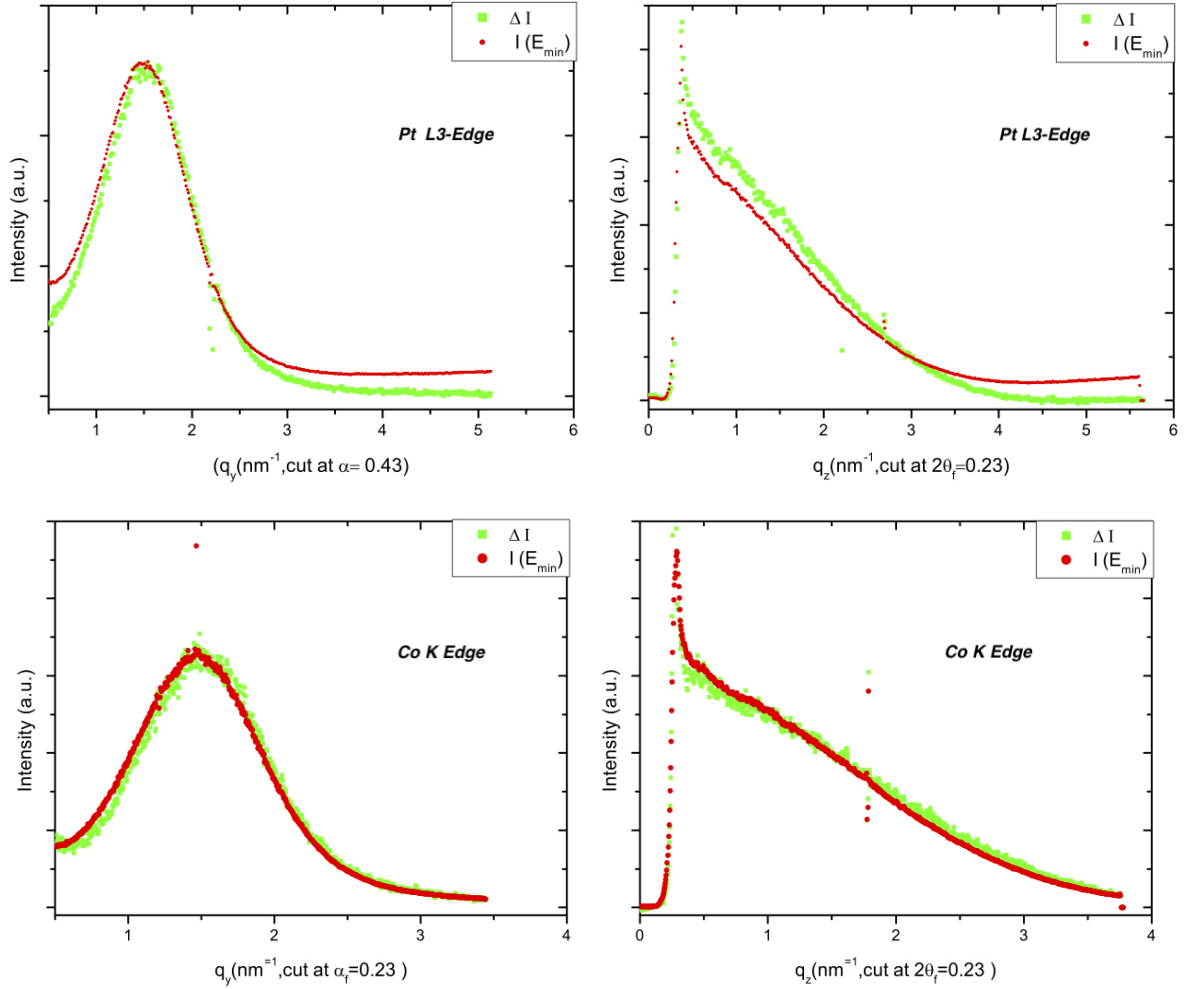


FIGURE 3.7: Comparaisons direct entre les intensités différentielles ΔI normalisée et les intensités totale I_{min} pour différentes découpes parallèles q_y et perpendiculaires q_z respectivement a) et b) pour le seuil du platine L₃ et c) et d) pour le seuil du cobalt K.

Conclusion

Après une analyse quantitative complétée par une analyse différentielle on a pu déterminer la structure topologique et morphologique des différentes phases des nanoparticules de Cobalt-platine CoPt élaboré sur un substrat de silicium Si(111). La morphologie des nanoparticules étant donc une sphère tronquée avec un diamètre total $D_t = 2.90488 \text{ nm}$ et une hauteur $h_t = 1.82612 \text{ nm}$ composée d'un cœur en platine avec un diamètre $D_c = 2.40488 \text{ nm}$ et une hauteur $h_c = 1.62612 \text{ nm}$ et d'une coquille en cobalt avec une épaisseur $dh = 0.20 \text{ nm}$ et $dr = 0.25 \text{ nm}$ avec une distance inter-particule moyenne $L = 3.31796 \text{ nm}$ et une densité $\rho = 9.08 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$.

Conclusion générale

LA technique anomale est connue pour être une méthode très puissante pour étudier et caractériser la morphologie des nano-objets avec une structure complexe. Dans le cas des nanoparticules supportées sur un substrat la technique a été combinée avec la technique GISAXS pour donner naissance à une nouvelle méthode de caractérisation l'AGISAXS qui s'avère être une technique à fort potentiel avec une très bonne fiabilité comparée aux résultats obtenus lors des études menées à l'aide de la technique.

Dans ce travail de mémoire le potentiel de la technique GISAXS anomale a été exploité pour la caractérisation morphologique des nanoparticules à base de cobalt-platine CoPt élaborées sur un substrat de silicium. Une première étude a été faite sur l'échantillon élaboré avec la technique GISAXS simple, pour une meilleure fiabilité des résultats la technique a été combinée avec deux techniques l'imagerie *MET* et la spectroscopie Rétro-diffusion de Rutherford le *RBS*, après interprétation des résultats la forme des nanoparticules obtenue est une sphère tronquée cœur-coquille ce qui indique la présence de phases différentes au sein des nanoparticules. Pour mettre en évidence la présence de ces phases, on a eu recours à la technique GISAXS anomale ou des mesures près du seuil d'absorption du cobalt et du platine, on a été réalisé et à l'aide de la méthode différentielle, on a déterminé que les nanoparticules sont constituées d'un cœur de platine et d'une coquille en cobalt.

Annexe

CoPt/Si(111) : ajustement des découpes expérimental et extractions des informations .

Ajustement des découpes expérimental

L'ajustement des découpes perpendiculaire et parallèle est fait à l'aide du logiciel IsGISAXS pour les deux modèle morphologique possible cœur-coquille et alliage. Pour pouvoir l'utiliser trois fichiers forma texte sont nécessaire **.inp .fit .dat**

fichier .inp

Le fichier **.inp** est deviser en quatre parties contiennent toutes les informations et les paramétrisations concernant le système et le signal (diffusé et incident) :

- la première parti contient toutes les informations concernant le signal incident (angle d'incidence,longueur d'onde ..etc) , le signal diffuse (la DWBA ,la LMA ,...etc) et le substrat (épaisseur, ...etc),la deuxième parti contient les paramètres de la grille (détecteur virtuel),tous présents dans la figure A.1 .

```
##### Framework and beam parameters #####
# Framework Diffuse, Multilayer, Number of index slices, Polarization
  DWBA      LMA      0      25      SS
# Beam wavelenght : Lambda(nm), wl_distribution, Sigma_wl/wl, wl_min(nm), wl_max(nm), nwl, xwl
  0.10819300 none 0.3 0.08 0.12 20 3
# Beam Alpha_i : Alpha_i(deg), Ai_distribution, Sigma_Ai(deg), Ai_min(deg), Ai_max(deg), nAi, xAi
  0.23 none 0.1 0.15 0.25 30 2
# Beam 2Theta_i : 2Theta_i(deg), Ti_distribution, Sigma_Ti(deg), Ti_min(deg), Ti_max(deg), nTi, xTi
  0 none 0.5 0.5 0.5 10 2
# Substrate : n-delta_S, n-beta_S, Layer thickness(nm), n-delta_L, n-beta_L, RMS roughness(nm)
  3.4969E-06 2.2753E-08 5.0 3.4792E-06 2.7617E-09 0.
# Particle : n-delta_I, n-beta_I, Depth(nm), n-delta_SH, n-beta_SH
  2.28268E-05 1.4049E-06 0 1.2935E-05 9.6751E-07
##### Grid parameters #####
# Ewald mode
  T
# output angle (deg) : Two theta min-max, Alphaf min-max, n(1), n(2)
  0 2 200 200
# output q(nm-1) : qx min-max, qy min-max, qz min-max, n(1), n(2), n(3)
  -1 0 -4 4 0 7 1 200 200
```

FIGURE A.1: fichier .inp première et deuxième partie pour les deux modèle morphologique.

La troisième partie est consacrée aux paramètres morphologiques des nanoparticules présent sur la figure A.2 .

```
##### Particle parameters#####
# Number of different particle types
1
# Particle type,      Probability
sphere              1
# Geometrical parameters : Base angle (deg), Height ratio, Flattening, FS-radii/R
                        54.73      1.      1.      0.8      0.8
# Shell thicknesses (nm) : dR,      dH,      dw
                        0.25      0.20      0.
# H_uncoupled, w_uncoupled
                        T          T
# Size of particle      : Radius(nm), R_distribution, SigmaR/R, Rmin(nm),      Rmax(nm), nR, xR
                        1.45244      gaussian      1.98710      0.1      11      25      1
# Height aspect ratio  : Height/R,      H_distribution, SigmaH/H,      Hmin/R,      Hmax/R,      nH, xH,      rho_H
                        1.25728      none      0.1      0.1      11      25      1      0
# width aspect ratio   : width/R,      W_distribution, Sigmax/W,      wmin/R,      Wmax/R,      nW, xW,      rho_W
                        2          none      0.33      1      300      25      1      0
# orientation of particle : Zeta(deg), Z_distribution, SigmaZ(deg), Zmin(deg), Zmax(deg),      nZ, xZ
                        0          none      20.      0      120      25      -2
```

FIGURE A.2: fichier .inp troisième partie pour les deux modèle morphologique.

- La quatrième partie est consacrée aux paramètres topologiques des nanoparticules (paramètre de maille) présent sur la figure A.3 .

```
##### Lattice parameters#####
# Lattice type
1DDL
# Interference function : Peak position D(nm), w(nm), Statistics, Eta_voigt, Size-Distance coupling, Cut-off
                        3.31796      1.12995      gau      0.5      0      10000
# Pair correlation function : Density(nm-2), DL(nm), Hard core coverage, CxR
                        0.007      25      0.3      1.
# Lattice parameters : L(1)(nm), L(2)(nm), Angle(deg), xi_fixed
                        10      10      90.      F
                        xi(deg), xi_distribution, Sigmaxi(deg), ximin(deg), ximax(deg), nxi, xxi
                        0          gate      20      0.      240.      3      -2
                        Domain sizes DL(nm), DL_distribution, SigmaDL/DL, DLmin(nm), DLmax(nm), nDL, XDL
                        20000      20000      none      0.2      0.2      200      200      10000      10000      10      10      -2      -2
# Imperfect lattice : Rod description, Rod shape,
                        rec_ellip      cau cau
                        Correlation lengths(nm), Rod orientation(deg)
                        3000      1000      0      90
# Paracrystal : Probability description
                        ellip
                        Disorder factors w(nm), DL-statistical distribution and rod orientation (deg)
                        0.5      0.5      0.5      0.5
                        cau      cau      cau      cau
                        0      90      0      90
# Pattern : Regular pattern content, Number of particles per pattern
                        F
                        Positions xp/L, Debye-waller factors B11/L1 B22/L1 B12/L1
                        0.      0.      0.      0.
                        0.5      0.5      0.      0.      0.
```

FIGURE A.3: fichier .inp quatrième partie pour les deux modèle morphologique.

fichier .fit

Dans le fichier .fit les paramètres à ajuster sont déclarer par la lettre T pour "true" et les paramètres à ne pas ajuster sont déclarer par la lettre F pour "false" ,pour les modèles cœur-coquille et alliage la différence se situe dans les paramètre dR et dH qui sont déclarer T pour le premier et F pour le deuxième (voir figure A.4).

ANNEXE A. COPT/SI(111) : AJUSTEMENT DES DÉCOUPES EXPÉRIMENTAL ET EXTRACTIONS DES INFORMATIONS .

```
##### Particle parameters #####
# Probability of particle type
  F
  0 1
  F F
# Fixed geometrical parameters : Base angle, Height ratio, Flattening, FS-radii/R
      0 0      0 0      0 0      0 0 0 0
      F F      F F      F F      F F F F
# Shell thicknesses : dr, dh, dw
  T or F| T or F      F
  0 0 0| 0 0 0      0 0
  F F      F F      F F
# Size of particle : Radius(nm), SigmaR/R
      T      T
      0 10      0 1
      F F      F F
# Height aspect ratio : Height/R, SigmaH/H, rho_H
      T      F
      0 10      0 0 0 0
      F F      F F F F
# width aspect ratio : width/R, SigmaW/w, rho_W
      F      F      F
      0 0      0 0 0 0
      F F      F F F F
# Orientation of particle : Zeta(deg), SigmaZ(deg)
      F      F
      0 0      0 0
      F F      F F
##### Lattice parameters #####
# Interference function : Peak position D, w, Eta_voigt, Size-Distance coupling, Cut-off
      T      T      F
      0 0      0 0 0 0      0 0      0 0
      F F      F F F F      F F      F F
# Pair correlation function : Density, DL, Hard core coverage, CxR
      F      F
      0 0      0 0 0 0      0 0
      F F      F F F F      F F
# Lattice parameters : L(1)(nm), L(2)(nm), Angle(deg)
      F      F
      0 0      0 0 0 0
      F F      F F F F
      Xi(deg), sigmaxi(deg)
      F      F
      0 0      0 0
      F F      F F
      Domain sizes DL(nm), SigmaDL/DL
      F      F
      0 0      0 0 0 0
      F F      F F F F
# Imperfect lattice : Correlation lengths (nm), Rod orientation(deg)
      F      F
      0 0      0 0 0 0
      F F      F F F F
# Paracrystal : Disorder factors w/L and Rod orientation (deg)
      F      F
      0 0      0 0 0 0
      F F      F F F F
      F      F
      0 0      0 0 0 0
      F F      F F F F
# Pattern : Positions xp/L, Debye-waller factors B11/L1 B22/L1 B12/L1
      F      F
      0 0      0 0 0 0 0 0
      F F      F F F F F F
      0 0      0 0 0 0 0 0
      F F      F F F F F F
```

FIGURE A.4: fichier .fit pour les deux modèle morphologique..

fichier.dat

Le fichier .dat contient les données des découpes parallèles et perpendiculaires expérimentale ainsi et les valeurs des angles aux les découpes, on été réalisé (voir figure A.5).

```
#####:#####:
# Parallel cut at alphaf=0.39deg # Perpendicular cut at 2thetaf=1.03deg
# fit-example # fit-example
# weight, scale factor, shift factor # weight, scale factor, shift factor
1. 1. F 0. F 1. 1. F 0. F
0 1e5 0 1e5 0 1e5 0 1e5
F F F F F F F F
# Deltaomega(deg), Deltaomega(deg) # Deltaomega(deg), Deltaomega(deg)
0. 0.
# Fitted, Sin(2Thetaf), sin(Alphaf), Intensity # Fitted, Sin(2Thetaf), sin(Alphaf), Intensity
T 0.01136 0.00472 1205.0055 T 0.02416 0.09201 461.05392
T 0.01156 0.00472 1221.6027 T 0.02416 0.09182 458.3183
T 0.01176 0.00472 1238.2964 T 0.02416 0.09162 460.63745
T 0.01197 0.00472 1240.0613 T 0.02416 0.09143 457.47025
T 0.01217 0.00472 1260.605 T 0.02416 0.09123 458.5467
T 0.01237 0.00472 1279.1182 T 0.02416 0.09103 458.13718
T 0.01258 0.00472 1299.1567 T 0.02416 0.09084 461.5332
T 0.01278 0.00472 1317.3302 T 0.02416 0.09064 458.44714
T 0.01298 0.00472 1351.1647 T 0.02416 0.09045 454.27228
T 0.01319 0.00472 1360.9558 T 0.02416 0.09025 454.97284
. . .
. . .
T 0.08747 0.00472 387.0857 T 0.02416 3.50E-04 493.4511
T 0.08767 0.00472 388.6448 T 0.02416 1.47E-04 392.34113
```

FIGURE A.5: *fichier .dat.*

Extractions des informations.

Une fois les fichier **.inp** ,**.fit**,**.dat** réalisés on va les charger dans le logiciel IsGISAXS (load) et ajuster via la commande fit (F5) (les graphes obtenus sont présentés dans la partie analyse quantitative du chapitre 3) ou les résultats sont généré dans le fichier pour **.out**. Comme seul le modèle cœur-coquille core-shell a donné de bon résultat son fichier.out est présenter sur la figure A.6

```
=====Particle parameters=====
# Number of different particle type : 1
#-----
# Angle between base and facets (deg) : 5.47300E+01
# Ratio between height for a cubooctahedron : 1.00000E+00
# Flattening parameter of spheroid : 1.00000E+00
# Truncation parameters : 8.00000E-01 8.00000E-01 0.00000E+00
# Particle shell thickness DR-DH-DW(nnm) : 2.50000E-01 2.00000E-01 0.00000E+00
# H uncoupled : T
# W uncoupled : F
# Particle type - Probability : sphere 1.00000E+00
# Distribution of radius R : gaussian
# R0 - sigR/R0 - FWHM (nm) : 1.45244E+00 1.98710E-01 6.79635E-01
# Ranges of R (nm), width and # of points : 1.11262E+00 1.79226E+00 1.00000E+00 25
# Distribution of height H : none
# H0/R0 - sigH/H0 - FWHM - rho_H : 1.25728E+00 0.00000E+00 0.00000E+00 0.00000E+00
# Ranges of H/H0, width and # of points : 1.25728E+00 1.25728E+00 0.00000E+00 1
# Distribution of height w : none
# W0/R0 - sigW/W0 - FWHM - rho_W : 1.00000E+00 0.00000E+00 0.00000E+00 0.00000E+00
# Ranges of w/W0, width and # of points : 1.00000E+00 1.00000E+00 0.00000E+00 1
# Distribution of orientations Z : none
# Z0 - sigZ - FWHM (deg) : 0.00000E+00 0.00000E+00 0.00000E+00
# Ranges of Z (deg), width and # of points : 0.00000E+00 0.00000E+00 0.00000E+00 1
#-----Particle position parameters-----
# Distribution of particles : 1DDL
# Density of particles (nm-2) - L(nm) : 9.08361E-02 3.31796E+00
# Size-distance coupling parameter : 0.00000E+00
# Cut-off value for finite size effects : 1.00000E+04
# Correlation function parameters (D,w,D1) : 3.31796E+00 1.12995E+00 2.50000E+01
# Hard core parameters (eta, CxR, sigma(nm)) : 3.00000E-01 1.00000E+00 2.90488E+00
# Statistical distribution : gau
# Pseudo voigt parameter : 5.00000E-01
#-----Derived parameters-----
# Mean wavelength (nm) : 1.08193E-01
# Mean incident angle AlphaI (deg) : 2.30000E-01
# Mean incident angle 2ThetaI (deg) : 0.00000E+00
# Mean radius (nm) : 1.45244E+00
# Mean gyration radius (nm) : 1.45244E+00
# Mean height (nm) : 1.82612E+00
# Mean width (nm) : 1.45244E+00
# Mean height aspect ratio : 1.27824E+00
# Mean width aspect ratio : 1.00000E+00
# Mean volumes <V>, Sqrt(<V^2>) (nm^3) : 8.83922E+00 9.04795E+00
# Mean particle orientationn (deg) : 0.00000E+00
# Coverage : 6.11718E-01
# Mean thickness (nm) : 8.02920E-01
# Magic size coupling parameter : 1.96624E+00
```

FIGURE A.6: *fichier .out pour le modèle cœur-coquille.*

Bibliographie

- [1] Rao, C.N.R., P.J. Thomas, and G.U. Kulkarni. Nanocrystals : Synthesis, properties and application. berlin : Springer, 2007.
- [2] D.T. Nguyen, D.J. Kim, K.S. Kim, Micron. 42 (2011) 207-227.
- [3] F. Leroy, Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante appliquée à l'étude in situ de la croissance de nanostructures : Vers la croissance auto-organisée, Thèse de Doctorat de l'université Grenoble 1 (2004).
- [4] G. Renaud, Rémi Lazzari, et Frédéric. Leroy. «Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering.»Surface Science Reports 64, (2009) 255-380.
- [5] I. K. Robinson. Crystal truncation rods and surface roughness, Phys. Rev. B, 33 3830 (1986).
- [6] Y. Yoneda. Anomalous surface reflection of X-rays, Phys. Rev. 131, 2010 (1963).
- [7] J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, and P. Georgopoulos. Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering : a new tool for studying thin film growth, J. Appl. Cryst. 22, 528 (1989).
- [8] G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, F. Leroy, J. Jupille, Y. Borensztein, C. Henry, J.-P. Deville, F. Scheurer, J. Mane-Mane, O. Fruchart, Science 300, 2003, 1416.
- [9] M. Gell-Mann and M. L. Goldberger. The formal theory of scattering, Phys. Rev., 91, 398 (1953).
- [10] L. I. Schiff, Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [11] L. S. Rodberg, R. M. Thaler, Introduction to the Quantum Theory of Scattering, Academic Press, New York and London, 1967.

- [12] M.C. Saint-Lager, A. Bailly, M. Mantilla, S. Garaudee, R. Lazzari, P. Dolle, O. Robach, J. Jupille, I. Laoufi, P. Taunier, Looking by grazing incidence small angle X-ray scattering at gold nanoparticles supported on rutile TiO₂(110) during co oxidation, *Gold. Bull.* 42 (2008) 159.
- [13] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, *Elements of modern X-ray physics*, John Wiley Sons, New York, 2001.
- [14] G. H. Vineyard. Grazing incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces, *Phys. Rev. B* 26, 4146 (1982).
- [15] P. Croce, L. Nevot et B. Pardo. Sur l'étude de la diffusion de rayons X sous angles rasants, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 274 B, 803 (1972).
- [16] P. Croce, L. Nevot et B. Pardo. Sur l'étude de la diffusion de rayons X sous angles rasants, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 274 B, 855 (1972).
- [17] [Croce et al., 1976] P. Croce et L. Nevot. *Revue Phys. Appl.* 11, 113 (1976).
- [18] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley. X-ray and neutron scattering from rough surfaces, *Phys. Rev. B* 38, 2297 (1988).
- [19] [Mikulik, 1997] P. Mikulik, dans *X-ray Reflectivity from planar and structured multilayers*. These de l'Université Joseph Fourier (1997).
- [20] R. Lazzari. IsGISAXS : a program for Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering analysis of supported islands, *J. Appl. Cryst.* 35, 406 (2002).
- [21] <http://ln-www.insp.upmc.fr/axe4/Oxydes/IsGISAXS/isgisaxs.htm>.
- [22] Tatchev, Dragomir(2008) 'Structure analysis of multiphase systems by anomalous small-angle X-ray scattering', *Philosophical Magazine*, 88 : 12, 1751 — 1772.
- [23] G. Glatter, O. Kratky, *Small angle X-ray scattering*, Academic Press, 1982.
- [24] A. Guinier, G. Fournet, *Small-angle scattering of X-rays*, John Wiley Sons, New York, 1955.
- [25] Y. Waseda, *The structure of non-crystalline materials*, Mc. Graw-Hill, New-York, 1980.
- [26] T.E. Faber, J.M. Ziman, A theory of the electrical properties of liquid metals. The resistivity of binary alloys, *Phil. Mag.* 11 (1965) 153–173.
- [27] D. Gazzillo, A. Giacometti, R. Guido della valle, E. Venutti, F. Carsughi, A scaling approximation for structure factors in the integral equation theory of polydisperse nonionic colloidal fluids, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 7636–7645.

- [28] M. Kotlarchyk, S.-H. Chen, Analysis of small angle neutron scattering spectra from polydisperse interacting colloids, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 2461–2469.
- [29] B. Cabane, *Small-Angle Scattering methods in Surfactants Solutions : New methods and investigations*. Ed R. Zana, Marcel Dekker, New York (1987).
- [30] J.S. Pedersen, Determination of size distributions from small-angle scattering data for systems with effective hard-sphere interactions, *J. Appl. Crystallogr.* 27 (1994) 595–608.
- [31] J.S. Pedersen, P. Vyskocil, B. Schonfeld, G. Kostorz, Small-angle neutron scattering of precipitates in Ni-rich Ni–Ti alloys. II. Methods for analysing anisotropic scattering data, *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 975–985.
- [32] J.S. Pedersen, Comments on correlations effects in small-angle neutron scattering from closely packed spheres by Bertram (1996), *J. Appl. Crystallogr.* 31 (1998) 488–489.
- [33] R. Hosemann, S.N. Bagchi, *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1962.
- [34] R. Hosemann, Die parakristallin feinstruktur naturlicher und synthetischer eiuweise. visuellesna herungsverfahren zur bestimmung der schwankungstensoren von gitterzellen, *Acta. Cryst* 4 (1951) 520–530.
- [35] R. Hosemann, A. Hindeleh, *J. Macromol. Sci. Phys. B* 34 (1995) 327–356.
- [36] H. Matsuoka, H. Tanaka, T. Hashimoto, N. Ise, Elastic scattering from cubic lattice systems with paracrystalline distortion, *Phys. Rev. B* 36 (3) (1987) 1754–1765.
- [37] H. Matsuoka, H. Tanaka, T. Hashimoto, N. Ise, Elastic scattering from cubic lattice systems with paracrystalline distortion ii, *Phys. Rev. B* 41 (6) (1990) 3854–3856.
- [38] X.-Q. Mu, X-ray diffraction by one-dimensional paracrystal of limited size, *Acta. Cryst. A* 54 (1998) 606–616.
- [39] R.P. Millane, J.L. Eads, Diffraction by one-dimensional paracrystals and perturbed lattices, *Acta. Cryst. A* 56 (2000) 497–506.
- [40] Babon-neau, 2010 <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/cr.cgi?rm=pdfbbcnor=rg5137bbid=BB2>
- [41] Durniak et al., 2017 <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/cr.cgi?rm=pdfbbcnor=rg5137bbid=BB7>
- [42] Andrezza, P., Khelfane, H., Lyon, O., Andrezza-Vignolle, C., Ramos, A. Y. Samah, M. (2012). *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 208, 231–244.

- [43] Ciuculescu, E.-D. Synthèse et étude des propriétés de nanoparticules magnétiques de type coeur-coquille. thèse de Doctorat, Toulouse : Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2007.
- [44] Hillenkamp, M. "How to prepare metallic clusters and nanoparticles : the physical way." *2colenanoalliage*. frégus, 2010.
- [45] [(Melinon, et al. 1995) Melinon, P., et al. "From free clusters to cluster-assembled materials." *International Journal of Modern Physics B* 39, 1995 : 339.
- [46] Bessot, J.-J. "Dépôt par évaporation sous vide." *techniques de l'ingénieur*, 1985 : 1655.
- [47] Langlois, C., D. Alloyeau, Y. LeBouar, A. Loiseau, T., Mottet, C. Oikawa, and C. Ricolleau. "Growth and structural properties of CuAg and CoPt bimetallic nanoparticles." *Faraday Discussions* 138, 2008 : 375-391.
- [48] penuelas, J. Evolution structurale et morphologiques des nanoparticules de CoPt. thèse de Doctorat, Orléans : Université d'Orléans, 2008.

Résumé

L'élaboration des nano-objets de plus en plus complexe offre de grande perspective que se sois dans les domaines industriels en grande partie ou dans les domaines de la recherche fondamentale. Comme les propriétés physico-chimiques de ses nano-objets sont fortement corrélés avec leurs formes et leurs tailles, il est donc important de disposer de bonne outils d'analyse afin de les sondes. Dans le cas des nano-objets supporter sur un substrat, la technique de la diffusion des rayons x aux petits angles en incidence rasante **GISAXS** et sa variante la diffusion anormale **AGISAXS**, c'est imposer comme étant la technique référence adaptée à ce genre d'étude. Cette technique nous a permis dans ce travail d'étudier la morphologie et la topologie des nanoparticules à base cobalt et de platine **CoPt** élaboré sur un substrat de silicium Si (111), afin d'affiner les résultats obtenus et d'éviter d'éventuel erreur due à la faible quantité de matière à sonder, la technique a été combiné à deux autres techniques la microscopie électronique en transmission **MET** et la Spectroscopie de rétro-diffusion de Rutherford **RBS**. L'étude **GISAXS** simple a été faite via des logiciels simulations pour une meilleure interpréter des données expérimentales obtenues alors que l'étude **AGISAXS** ait été faite par le biais d'une analyse différentielle. Les deux études effectuées nous ont permis caractérisé la morphologie complète des nanoparticules de Cobalt-platine **CoPt**.

Abstract

The development of increasingly complex nano-objects offers great prospects whether in the industrial fields or the fields of fundamental research. As the Physico-chemical properties of these nano-objects are strongly correlated with their shapes and sizes, it is therefore important to have good analytical tools for probes. In the case of nano-objects supported on a substrate, the technique of **GISAXS** small-angle grazing incidence x-ray scattering and its variant the **AGISAXS** anomalous scattering is to impose as the reference technique adapted to this kind of study. This technique has allowed us to study morphology and topology of cobalt-based and platinum **CoPt** nanoparticles elaborated on a silicon Si (111) substrate, to refine the results obtained and to avoid possible errors due to the small amount of material to be probed, the technique has been combined with two other techniques : **MET** transmission electron microscopy and Rutherford **RBS** backscattering spectroscopy. The simple **GISAXS** study was done using simulation software for a better interpretation of the experimental data obtained while the **AGISAXS** study was done through a differential analysis. Both studies allowed us to characterize the complete morphology of Cobalt-platinum **CoPt** nanoparticles.

ملخص

يوفر تطوير الأجسام النانوية المعقدة بشكل متزايد آفاقاً كبيرة سواء في المجالات الصناعية أو مجالات البحث الأساسي. نظراً لأن الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه الأجسام النانوية مرتبطة ارتباطاً وثيقاً بأشكالها وأحجامها، فمن المهم أن يكون لديك أدوات تحليلية جيدة للمسبارات. في حالة الأجسام النانوية المدعومة على ركيزة، فإن تقنية تسبف يضاطض في انتشار الأشعة السينية ذات الزاوية الصغيرة ومتغيرها تسبف يضاطض التشتت الشاذ هو أن تفرض كتقنية مرجعية تتكيف مع هذا نوع الدراسة. سمحت لنا هذه التقنية بدراسة التشكل والطوبولوجيا للجسيمات النانوية القائمة على الكوبالت والبلاتين تسبف رصت المفصلة على ركيزة السيليكون ضد (111)، لتحسين النتائج التي تم الحصول عليها وتجنب الأخطاء المحتملة بسبب الكمية الصغيرة من المواد إلى تم التحقق من ذلك، فقد تم دمج هذه التقنية مع تقنيتين أخريين: تسبف شرة المجهر الإلكتروني للإرسال و ضتفر فرد تسبف ضض الطيفي المتشتت الخلفي. تم إجراء دراسة تسبف يضاطض البسيطة باستخدام برنامج محاكاة للحصول على تفسير أفضل للبيانات التجريبية التي تم الحصول عليها أثناء إجراء دراسة تسبف يضاطض من خلال تحليل تفاضلي. سمحت لنا الدراسات بتوصيف الشكل الكامل للجسيمات النانوية الكوبالت-البلاتينية تسبف رصت.