

# Analyse quantitative par HAADF-STEM de la morphologie de nanoparticules d'or et d'argent encapsulées dans des matrices diélectriques

David Babonneau<sup>a,\*</sup>, David Lantiat<sup>a</sup>, Sophie Camelio<sup>a</sup>, Lionel Simonot<sup>a</sup>,  
Frédéric Pailloux<sup>a</sup>, Marie-Françoise Denanot<sup>a</sup>, Thierry Girardeau<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Métallurgie Physique, UMR 6630 CNRS, Université de Poitiers, Bvd M. et P. Curie  
86962 Futuroscope Chasseneuil Cedex, France

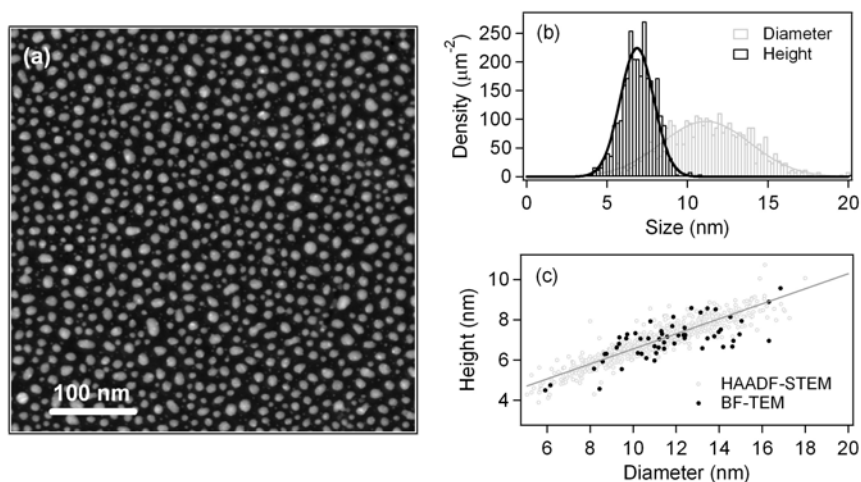
**Résumé** – Notre travail porte sur l'étude de nanoparticules d'or et d'argent recouvertes par des couches diélectriques de BN et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'évolution de la morphologie des nanoparticules et de leur réponse optique en fonction de la quantité de métal et de la nature du diélectrique est analysée quantitativement par imagerie en champ sombre annulaire à grand angle et par mesures et simulations de spectre de transmission optique.

## 1. Introduction

L'intérêt porté aux nanoparticules de métaux nobles, tant du point de vue fondamental que des applications technologiques, ne cesse de croître du fait notamment de leurs propriétés optiques originales. Cependant, dans la plupart des cas, il apparaît nécessaire de recouvrir ces nanoparticules avec des couches protectrices de façon à les protéger de l'environnement extérieur. Des modifications irréversibles de structure et de composition sont alors susceptibles d'avoir lieu pendant le recouvrement des nanoparticules, de sorte que leurs propriétés électroniques peuvent être fortement affectées. Dans ce contexte, notre travail porte sur l'évolution de la morphologie et de la réponse optique de nanoparticules d'or et d'argent recouvertes par des couches diélectriques de BN et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ayant des indices optiques similaires ( $n = 1.62$  à  $\lambda = 600$  nm). L'analyse structurale de ces films minces nanostructurés a été effectuée par imagerie en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF-STEM). Nous montrons que cette méthode est un outil approprié pour déterminer la morphologie de nanoparticules enterrées et pour mettre en évidence l'influence du recouvrement sur le rapport hauteur/diamètre des nanoparticules et sur leurs propriétés optiques étudiées par mesures et simulations de spectres de transmission.

## 2. Méthode

En imagerie conventionnelle en champ clair (BF-TEM), les contrastes sur l'image obtenue sont dus principalement à des effets de diffraction. En conséquence, l'étude de nanoparticules enterrées peut être délicate si les particules ne sont pas toutes orientées de la même façon ou si la matrice est nanocristalline. Néanmoins, il a été montré récemment qu'il est possible de surmonter ces problèmes en utilisant des techniques d'imagerie en mode HAADF-STEM [1-2]. Cette méthode permet de construire une image à partir des électrons diffusés à grand angle de sorte que l'intensité résultante est proportionnelle au carré du numéro atomique des éléments constituant l'échantillon ( $Z^2$ -contrast) et à l'épaisseur traversée [3]. Ceci est illustré sur la Fig. 1(a) qui représente une vue plane d'une tricouche Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtenue en mode HAADF-STEM. La couche d'argent est en fait composée d'une assemblée polydispense de nanoparticules (contrastes clairs) incluses dans une matrice de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (contrastes sombres). De manière classique, une analyse quantitative de cette image permet



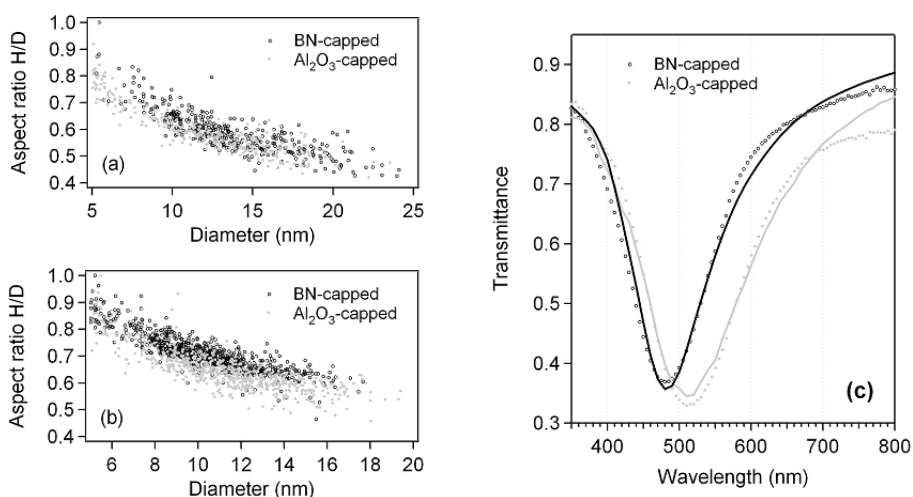
**Figure 1** – (a) Vue plane en mode HAADF-STEM d'une tricouche Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.  
(b) Distributions de diamètre et de hauteur des nanoparticules d'argent.  
(c) Corrélacion entre le diamètre dans le plan et la hauteur des nanoparticules d'argent.

\* Auteur à contacter : david.babonneau@univ-poitiers.fr – Tel : 05 49 49 67 25

de déterminer la densité de particules, la distance moyenne inter-particules, ainsi que la distribution en taille [Fig. 1(b)] des particules dans le plan de la couche. Toutefois, dans la mesure où les électrons sont diffusés de façon incohérente, l'intensité collectée en chaque pixel peut être reliée à l'épaisseur de métal ce qui constitue l'avantage principal de cette méthode. Ainsi, en supposant que les nanoparticules sont des sphères tronquées et que le rapport hauteur/diamètre vaut 1 au maximum (sphère parfaite), il est possible de déterminer la hauteur des particules individuelles [Fig. 1(b)] et d'obtenir des informations statistiques en parfait accord avec des analyses locales réalisées sur des sections transverses en mode BF-TEM [Fig. 1(c)].

### 3. Résultats

La méthode décrite ci-dessus a été utilisée pour étudier l'influence du recouvrement par des couches diélectriques de BN et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur la morphologie de nanoparticules d'or et d'argent déposées par évaporation thermique sous ultra-vide sur des substrats de  $\text{SiO}_2$  et sur des grilles carbonées de microscopie. Les Figs. 2(a) et 2(b) montrent les rapports hauteur/diamètre des nanoparticules individuelles d'or et d'argent en fonction de leur diamètre dans le plan pour des couches diélectriques de BN et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Quelle que soit la matrice, il existe une corrélation claire entre le rapport d'aspect des agrégats H/D et leur diamètre D qui fait apparaître que H/D est une fonction décroissante de D, cette fonction étant de plus indépendante de la quantité totale de métal déposée. Néanmoins, alors que le rapport moyen hauteur/diamètre des agrégats d'or est de 0,59 pour les 2 matrices, notre étude statistique révèle que le rapport hauteur/diamètre des agrégats d'argent dépend sensiblement de la nature de la matrice avec des valeurs moyennes variant de 0,71 pour le BN à 0,65 pour l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les mesures optiques présentées sur la Fig. 2(c) constituent une preuve supplémentaire des effets de recouvrement sur la morphologie des nanoparticules d'argent : malgré des indices de réfraction très similaires, les positions spectrales des bandes de faible transmission associées aux résonances de plasmon de surface des nanoparticules d'Ag sont différentes pour les deux matrices (alors qu'elles sont identiques pour des nanoparticules d'or). Les calculs de transmission optique, réalisés en utilisant une extension du modèle développé par Yamaguchi *et al.* [5] et en considérant une assemblée 2D de nanoparticules réparties aléatoirement avec une densité, une distance inter-particules, un diamètre dans le plan et un rapport hauteur/diamètre déterminés par HAADF-STEM, sont en très bon accord avec les données expérimentales [Fig. 2(c)] confirmant ainsi la validité de l'analyse HAADF-STEM.



**Figure 2** – Corrélation entre le diamètre dans le plan et le rapport hauteur/diamètre de nanoparticules de Au (a) et Ag (b) recouvertes par des couches diélectriques de BN et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (c) Spectres de transmission expérimentaux (symboles) et calculés (lignes) des nanoparticules d'Ag.

### 4. Conclusion

La méthode décrite dans ce papier permet de déterminer la morphologie moyenne (diamètre dans le plan et hauteur) de nanoparticules individuelles enterrées à partir d'une seule image en vue plane. Il est à noter que, contrairement aux techniques de tomographie permettant d'obtenir une vision tridimensionnelle de tels objets à partir d'une série d'images [1-2], cette approche est donc relativement simple à mettre en œuvre.

### 5. Références

- [1] P.D. Nellist et S.J. Pennycook, *Science* **274** (1996) 413
- [2] I. Arslan, T.J.V. Yates, N.D. Browning, et P.A. Midgley, *Science* **309** (2005) 2195
- [3] J. Liu, *Characterization of Nanophase Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH (2000)
- [4] J. Toudert, S. Camelio, D. Babonneau, M.-F. Denanot, T. Girardeau *et al.*, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 114316
- [5] T. Yamaguchi, S. Yoshida, et A. Kinbara, *Thin Solid Films* **21** (1974) 173