

**OBSERVATION EN TEMPS REEL DE LA COALESCENCE DE PARTICULES  
D'OR DE 3 A 10 nm DE DIAMETRE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE  
A HAUTE RESOLUTION**

M. Flüeli<sup>†</sup>, R. Sommer<sup>†</sup>, P. Stadelmann<sup>\*</sup>, Ph. Buffat<sup>\*</sup>, EPFL,

<sup>†</sup>Institut de Physique Expérimentale et <sup>\*</sup>Institut Interdépartemental de Microscopie Electronique, PH-Ecublens, 1015 Lausanne, Suisse

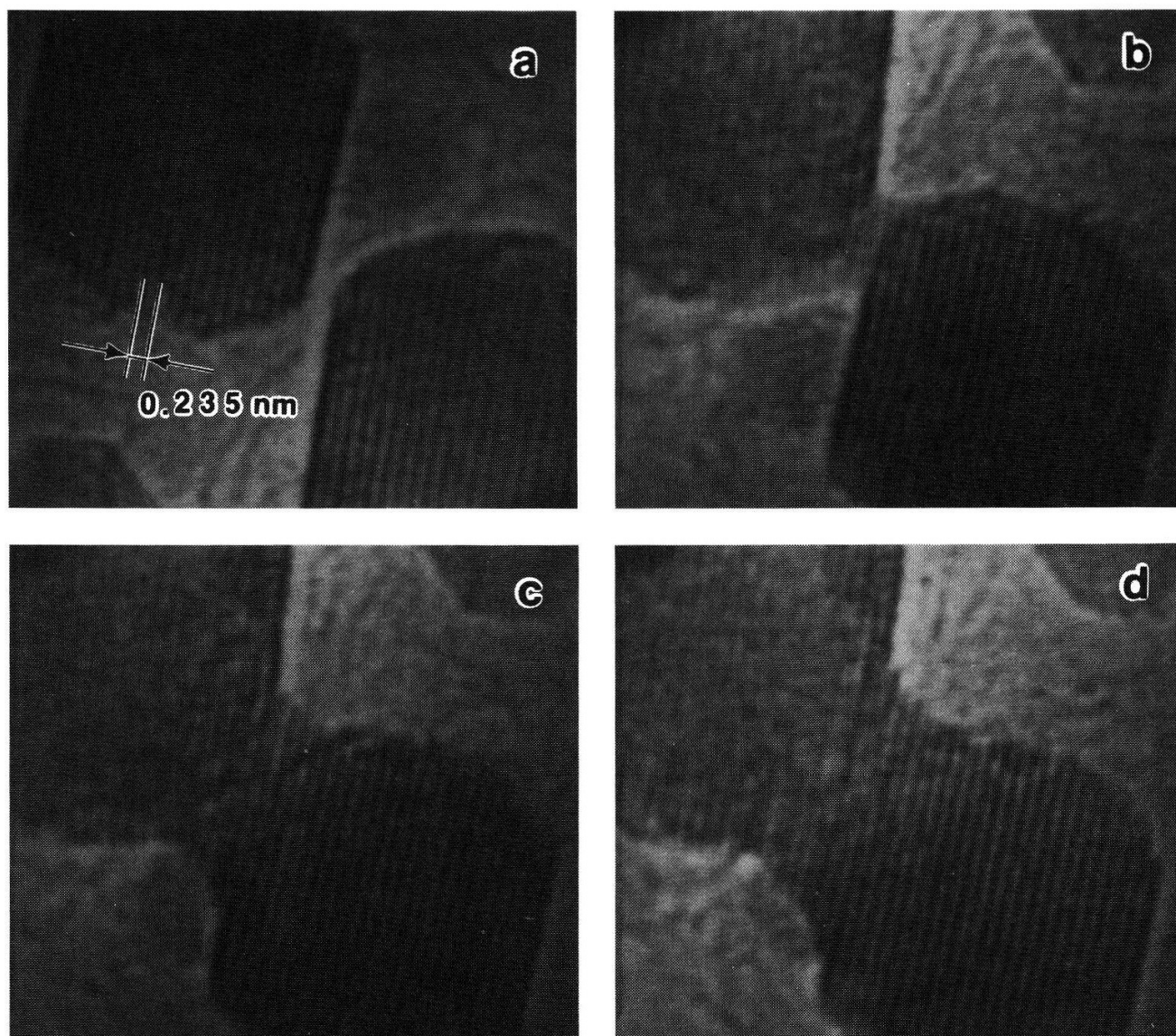
**Résumé :** La cinétique de coalescence de grains d'or à l'état solide obtenus par évaporation sous vide sur un substrat de carbone amorphe, est suivie par microscopie électronique à haute résolution (H.R.E.M.). L'orientation initiale relative des particules influe sur la présence de fautes d'empilement durant la coalescence. Le cou de frittage évolue par diffusion d'atomes à la surface des cristallites.

## 1. Introduction

Les petites particules d'or (diamètre < 25 nm) présentent la particularité de cristalliser sous forme multimaclée (MTP) [1], effet de taille structural dû à la présence de la surface [2]. Sous certaines conditions d'imagerie, la microscopie électronique à haute résolution (HREM) donne un accès direct, par visualisation des colonnes d'atomes, à la structure de ces cristallites [3,4] et de leurs facettes vues de profil [5] ainsi qu'à certains défauts cristallins [6]. Les enregistrements vidéo en temps réel ont mis en évidence les phénomènes de migration d'atomes et de déplacement de colonnes d'atomes en surface [7,8] ainsi que la présence de "nuages atomiques" à l'extérieur de certaines faces cristallines [9]. Par cette méthode, la coalescence de petits cristaux de platine a pu être observée [10]. Nous l'utilisons ici pour de petits grains d'or.

## 2. Echantillons et microscopie

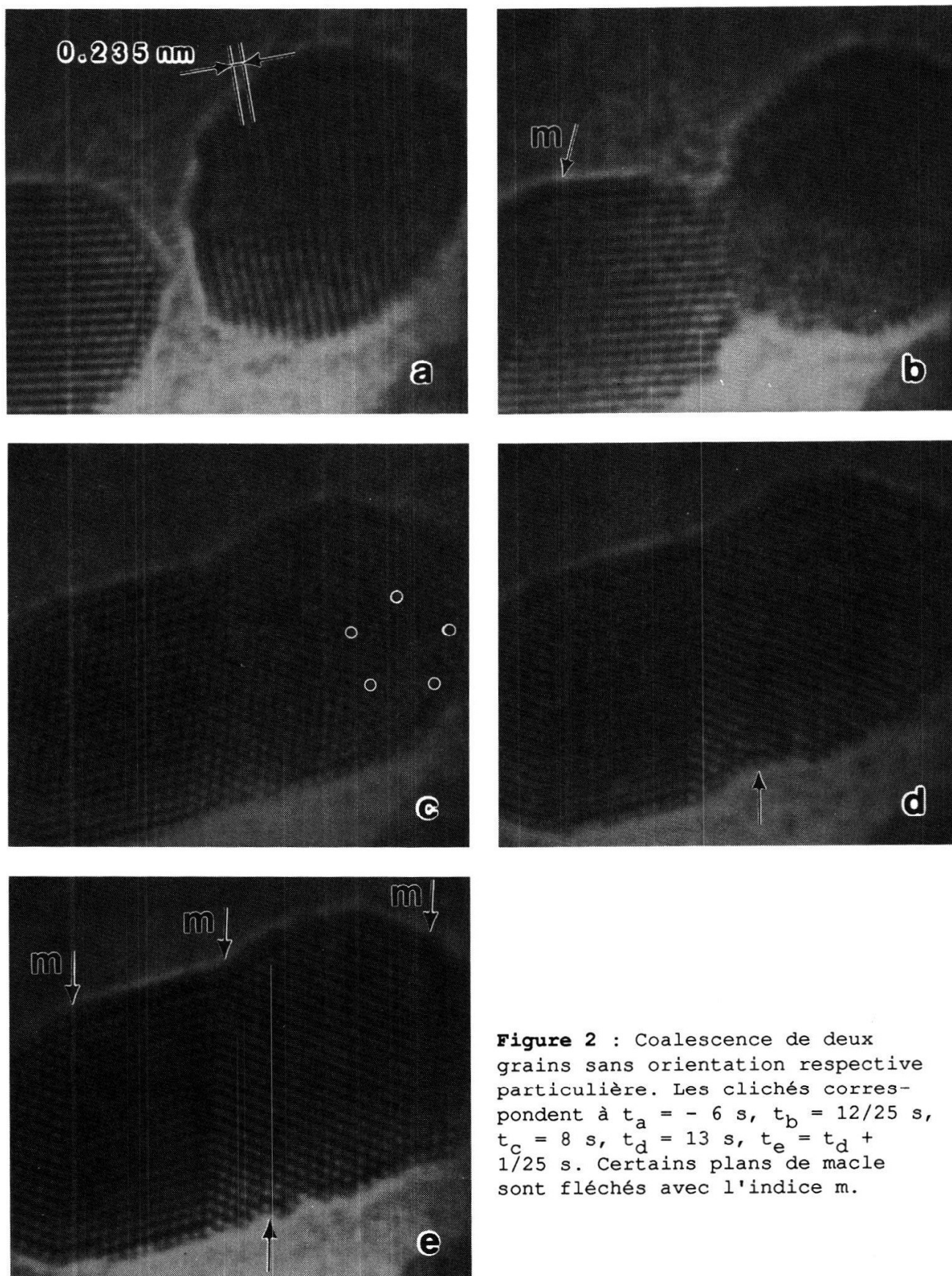
Les particules d'or sont obtenues par évaporation du métal (99.999 % pur) sous vide ( $1 \times 10^{-7}$  mbar) et condensation de la vapeur métallique sur un film de carbone amorphe ultramince (épaisseur 2.5 nm; déposé sur grille Cu 1000 mesh/25 % de trans-



**Figure 1 :** Coalescence de deux particules d'or par contact entre des faces extérieures (1,1,1). En prenant comme instant initial le commencement du frittage, les photos présentées correspondent à  $t_a = -16/25$  s,  $t_b = 8/25$  s,  $t_c = 1$  s,  $t_d = 3$  s.

mission). L'épaisseur équivalente est de 0.5 à 0.7 nm (vitesse de déposition :  $\sim 0.05$  nm/s); le substrat est maintenu à une température de 100-150 °C pendant l'évaporation et l'échantillon produit est recuit à la même température pendant 6 h.

Un microscope électronique à haute résolution Philips EM 430 ST a été utilisé à 300 kV (coefficient d'aberration de sphéricité : 1.1 mm; étalement de la défocalisation 6-10 nm; divergence du faisceau incident 1.6 mrad pour un diaphragme de condenseur de



**Figure 2** : Coalescence de deux grains sans orientation respective particulière. Les clichés correspondent à  $t_a = -6$  s,  $t_b = 12/25$  s,  $t_c = 8$  s,  $t_d = 13$  s,  $t_e = t_d + 1/25$  s. Certains plans de macles sont fléchés avec l'indice m.



30  $\mu\text{m}$ ; émission du canon ( $\text{LaB}_6$ ) : 25-35  $\mu\text{A}$ ). Dans les conditions mentionnées, le microscope assure la résolution des plans (1,1,1) de l'or ( $d_{111} = 0.235 \text{ nm}$ ) et (2,0,0) ( $d_{200} = 0.2039 \text{ nm}$ ). Le système d'acquisition d'images se compose d'une caméra à haute sensibilité Sofretec, d'un intégrateur/mémoire numérique d'image Arlunya TF 5000 et d'un magnétoscope Gründig 1 pouce (25 images/s).

### 3. Observations et discussion

La basse température de recuit des échantillons et sa courte durée, nécessaires pour conserver le support ultramince de carbone, ne permettent pas de prétendre que l'équilibre thermodynamique des phases cristallines est obtenu. Néanmoins, les particules ont en grande majorité (> 90 %) une forme extérieure quasi-sphérique et une forte proportion d'entre elles est multimâclée (> 50 %). Ces caractéristiques les rapprochent des grains d'or amenés à l'équilibre thermodynamique [2,11]. Les figures 1 et 2 présentent deux événements de coalescence différant dans leur déroulement.

**Figure 1** : Deux particules apparemment monocristallines entrent en contact par le bord de deux faces extérieures (1,1,1) presque parallèles. La croissance très rapide du cou de frittage (1 à 4  $\text{nm}^3/\text{s}$  pendant les 3 premières secondes) s'effectue par extension de plans (1,1,1) où la liaison entre atomes est forte. Ces plans étant parallèles à l'une et l'autre des particules, aucun défaut (linéaire ou macle) n'apparaît. Le cristal se développe par migration d'atomes d'or à la surface des grains. Une partie de ces atomes provient du substrat où l'on peut observer leur diffusion par l'intermédiaire de "points d'ancrage" (rugosités) sur le film de carbone où leur temps de résidence est assez long pour qu'ils soient visibles. Dans cet exemple de frittage, on note l'absence de migrations de volume et au joint de grains [12]. 17 secondes après le frittage, le cou a disparu et la particule résultante est monodomaine (non illustrée).

**Figure 2** : Les deux cristallites (tous deux maclés) se présentent sans orientation respective particulière; la croissance du col de

frittage a toujours lieu par diffusion superficielle d'atomes mais de nombreux défauts d'empilement apparaissent puis migrent en perturbant la structure des domaines initiaux. Un état intermédiaire fait apparaître un sous-domaine à symétrie quinaire (photo 2 c) et vers la fin de l'évolution on observe la disparition d'une faute d'empilement associée à une dislocation partielle en un temps très court ( $< 1/25$  s; photos d et e). La particule qui résulte du frittage (après 13") se constitue de 4 domaines unis par des macles.

Les coalescences observées sont induites par le "recuit" de l'échantillon sous le faisceau électronique. Cette méthode de chauffage fait intervenir des mécanismes différents du recuit traditionnel (agitation thermique des atomes provoquée par la conduction et le rayonnement de chaleur). Par exemple, la température électronique peut être très supérieure à celle du réseau cristallin en conséquence des pertes plasmon d'électrons à 300 keV [13,14]. Néanmoins, la coalescence par diffusion de surface telle que nous l'avons observée constitue un mécanisme connu de frittage de petits grains solides [15].

#### 4. Références

- [1] S. Ino, J. Phys. Soc. Jpn **21**, 346 (1966).
- [2] C. Solliard, Thèse no. 497, E.P.F.L. (1983).
- [3] S. Iijima, T. Ichihashi, Phys. Rev. Lett. **56**, 616 (1986).
- [4] L.D. Marks, Ultramicrosc. **18**, 445 (1985).
- [5] D.J. Smith, L.D. Marks, Ultramicrosc. **16**, 101 (1985).
- [6] L.D. Marks, D.J. Smith, J. Microscopy **130**, 249 (1983).
- [7] R. Wallenberg, J.-O. Bovin, D.J. Smith, Naturwiss. **72**, 539 (1985).
- [8] S. Iijima, T. Ichihashi, Japan J. Appl. Phys. **24**, L125 (1985).
- [9] J.-O. Bovin, R. Wallenberg, D.J. Smith, Nature **317**, 47 (1985).
- [10] N.-J. Long et al., Ultramicrosc. **20**, 15 (1986).
- [11] C. Solliard, Ph. Buffat, F. Faes, J. Cryst. Growth **32**, 123 (1976).
- [12] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2nd Ed., Wiley, § 10.2 (1976).
- [13] A. Buxbaum, L.D. Marks, Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microscopy, Kyoto, 1441 (1986).
- [14] L.D. Marks, P.M. Ajayan, J. Dundurs, Ultramicroscopy **20**, 77 (1986).
- [15] B. Lewis, J.C. Anderson, "Nucleation and Growth of Thin Films", Academic Press, Chap. 10 (1978).