

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Centre de Recherche sur la Matière Divisée

THÈSE présentée par :
Zeinab KATAYA

soutenue le : **18 décembre 2013**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Physique**

**Effets de température sur les nanoparticules
de CoAg : Structure et effets de ségrégation**

THÈSE dirigée par :

Caroline ANDREAZZA Professeur, Université d'Orléans

Pascal ANDREAZZA Maître de conférences, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

David BABONNEAU Chargé de recherche HDR, CNRS P PRIME Poitiers

Christine MOTTET Directeur de Recherche, CNRS CINaM Marseille

JURY :

Corinne CHAMPEAUX

David BABONNEAU

Christine MOTTET

Cécile AUTRET

Caroline ANDREAZZA

Pascal ANDREAZZA

Professeur, Limoges

Chargé de recherche, Poitiers

Directeur de Recherche, Marseille

Maître de conférences, Tours

Professeur, Orléans

Maître de conférences, Orléans

Présidente

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Remerciements

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CRMD). Madame Caroline Andreazza-Vignolle, Professeur à l'université d'Orléans et Monsieur Pascal Andreazza Maître de conférence à l'université d'Orléans qui ont pris la responsabilité de la direction scientifique du présent travail. Je tiens alors, et en premier temps, à remercier profondément le couple Andreazza. Je suis reconnaissante envers leurs conseils avisés, leur patience et plus généralement leur aide précieuse tout au long de ma thèse. Sans exagération Caroline était la merveilleuse dame que j'ai rencontrée. Elle a autant de sensibilité (avec tous, que ce soit ses élèves ou ses collègues) que de succès scientifique. Tous mes respects à Caroline la dame scientifique qui a de très bonnes compétences, mais ce que j'apprécie encore plus en elle c'est sa touche humaine présente dans sa vie quotidienne. Je n'oublie pas la gentillesse de Pascal et tous les moments de discussion qui ont enrichi l'avancement de ce travail. Je les remercie pour leurs encouragements et pour la chance qu'ils m'ont donnée afin que je puisse participer aux colloques et aux conférences scientifiques. Merci Caroline et Pascal pour m'avoir offert la possibilité d'effectuer cette thèse ainsi que pour tous les moments partagés pendant les trois années, Merci. Je tiens à remercier aussi Madame Sylvie Bonnamy, la directrice de CRMD, pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des membres du jury : Christine Mottet et David Babonneau pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit. Merci à Cécile Autret d'avoir accepté de prendre part du jury et merci à Corinne Champeaux d'en avoir assuré la présidence.

Cette thèse est le fruit de nombreuses collaborations: au CEMHTI, je remercie Blandine Courtois pour son aide lors des expériences RBS. Je tiens à remercier encore aussi Maurizio De Santis et Hélio Tolentino qui nous ont accueillis sur la ligne BM32 de l'ESRF, Alexendro Coati et Yves Garreau pour l'accueil sur la ligne SIXS au synchrotron Soleil mais aussi pour le travail partagé ensemble. Mes remerciements sont encore adressés aux personnes du laboratoire MPQ/paris G.Wang et C. Ricolleau et du laboratoire INAC/CEA Grenoble P.Bayle-Guillemaud, qui ont permis d'avoir accès aux microscopes électroniques de leurs laboratoire.

Une partie de cette thèse s'est déroulée en compagnie d'Asseline Lemoine qui a fait son stage de master et qui est en thèse actuellement dans l'équipe. Je la remercie pour tous les moments de travail ensemble, pour les moments de discussion mais aussi pour sa gentillesse. Je remercie également tous les thésards et les stagiaires du CRMD surtout Alain Cabrel Ngandjong, Yourri Rousseau, Antoine Raluy, Abdulrahman Aldaoud, Asaad Alomari, Fatemeh Taala, Sarah Badosa Janvier, Ludovic Devant, Julie Fichot, Laura Michel, Quentin Picard et tous les autres.

Je n'oublie pas tous les membres du CRMD : Faïza Bergaya, Hamidreza Ramezani, Nathalie Cohaut, Joël Puibasset, Alain Pineau, Marie-Pierre Faugere, Fabienne Warmont, Jean-Michel Monfroy, Jennifer Jubin, tous les autres et particulièrement: Nicole Nourry.

Merci à tous mes amis et je commence par Mariam Atoui qui m'a accompagnée depuis les études universitaires et qui m'a été une fidèle soeur. Merci à Fatima Sbeyti, ma deuxième soeur, avec laquelle j'ai partagé pleins de moments difficiles mais aussi de merveilleuses journées pleines d'espoir. Un grand merci aussi à Nazir Jaber, Ghaydaa Assi, Mosatfa Hoballah, Nadira Kataya et sa famille, Sokaina Hamoud, Fatima Zoghbi et Douaa Farhat pour l'amitié et leurs coups de mains et leurs encouragements.

Mes remerciements s'adressent du fond de mon cœur à mes meilleurs proches Hiba Tarhini, Shahnaz Awada, Haji Kataya, Amal Mokh, Mohamad Bahssoun, Talal Al Mesmar, Hiba Zbib, Zeinab Al Anan, tous mes proches et mes voisins, je suis reconnaissante envers vous.

Enfin, je dédie ce manuscrit à toute ma famille en commençant par mes parents Hassan et Izdihar Kataya puis à mes frères et sœurs: Amal et son époux Issam, Bilal et son épouse Aya, Fatima, Houssein et Mohamad Ali. Je vous aime de tout mon cœur et je vous souhaite le plus beau dans vos vies.

A MES PARENTS

A TOUTE MA FAMILLE

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	<i>3</i>
<i>Chapitre I : Structure et thermodynamique de nanoparticules métalliques</i>	<i>7</i>
I – 1 Nano-objets mono-métalliques	9
I – 2. Nano-objets bi-métalliques	16
I – 3 Etat de l’art sur les nanoparticules d’Ag, de Co et d’AgCo	23
<i>Chapitre II : Théorie et méthodes expérimentales</i>	<i>39</i>
II – 1 Elaboration de nanoparticules	41
II – 2 Diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles en incidence rasante	54
II – 3 Microscopie électronique	87
<i>Chapitre III : Structure de nanoparticules d’argent</i>	<i>95</i>
III – 1. Effet des conditions d’élaboration sur la morphologie des particules	97
III – 2. Nanoparticules élaborées à température ambiante	102
III – 3. Effet du recuit sur la structure et la morphologie	107
III – 4. Nanoparticules élaborées en température	115
III – 5. Bilan et discussion	117
<i>Chapitre IV : Structure de nanoparticules de cobalt-argent</i>	<i>123</i>
IV – 1. Dépôt séquentiel Ag - Co	127
IV – 2. Dépôt simultané de Co et Ag	145
IV – 3. Effet de recuit thermique	154
IV – 4. Conclusion sur les échantillons Co-Ag	170
<i>Conclusion générale</i>	<i>173</i>
<i>Bibliographie</i>	<i>177</i>

Liste de Sigles:

ASAXS: Anomalous Small Angle X-ray Scattering

Dh: Décaèdre

DM/ MD : Dynamic Molecular /Dynamique Moleculaire

EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

EFTEM: Energy Filtered Transmission Electron Microscopy

EXAFS: Extended X-Ray Absorption Fine Structure

GISAXD: Grazing Incidence Small Angle X-ray Diffraction

GISAXS: Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering

GIWAXS: Grazing Wide Angle X-rays Scattering

GIXD: Grazing Incidence X-Ray Diffraction

HAADF: High Angle Annular Dark Field

HRTEM: High Resolution Transmission Electron Microscopy

Ih: Icosaèdre

MC: Monte Carlo

MET/TEM: Microscope Electronique en Transmission

RBS: Rutherford Back Scattering

SQUID: Superconducting Quantum Interference Device

TOh: Octaèdre tronqué

XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure

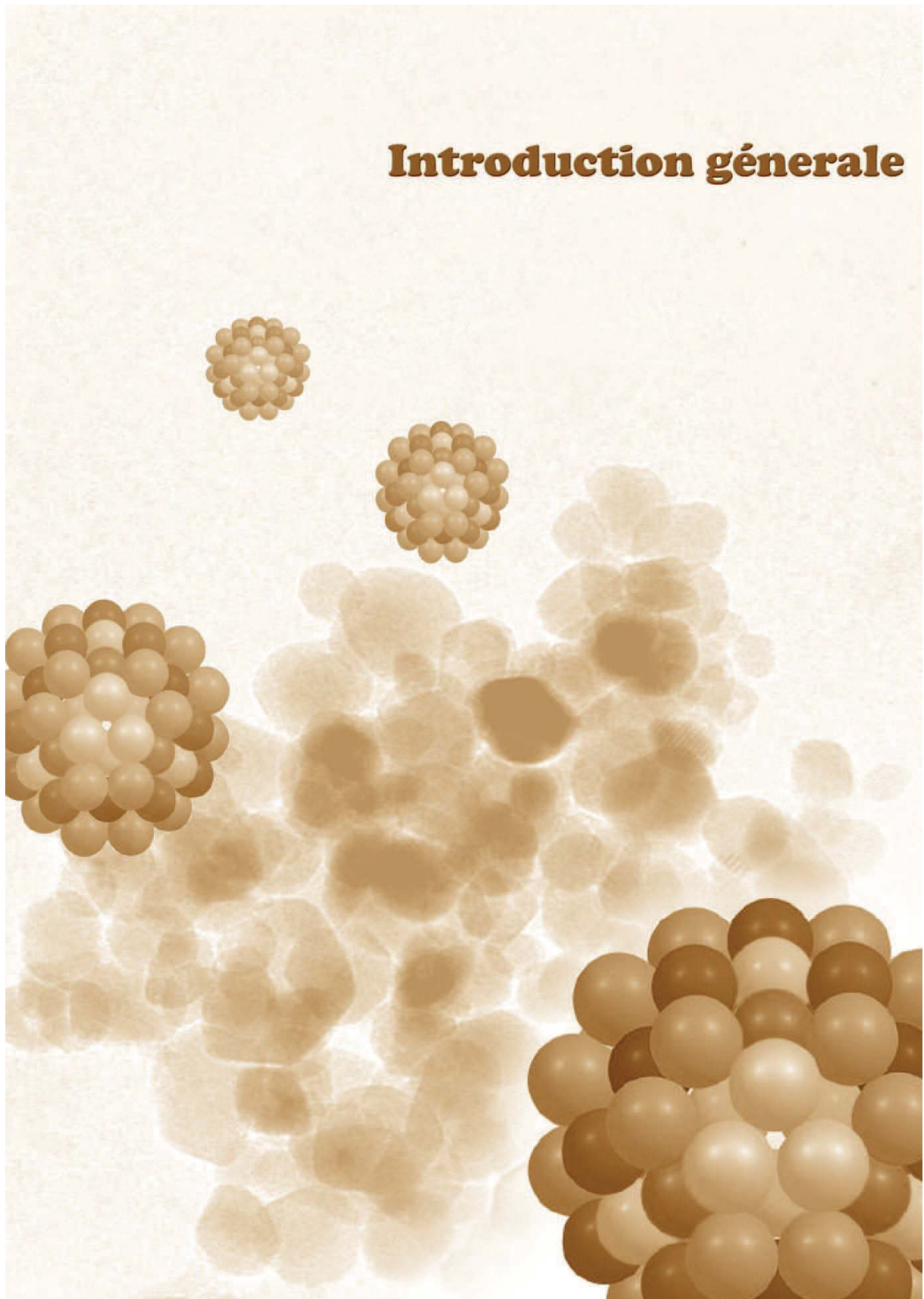
XPS: X ray Photoelectron Spectroscopy

Nomenclature CoAg et Ag@Co:

Ag@Co: Dans le cas des dépôts, cette notation signifie un dépôt séquentiel avec tout d'abord le dépôt du métal Ag et ensuite celui du métal Co. Dans le cas des structures modèles, cette notation signifie une particule cœur coquille avec un cœur Ag et une coquille Co.

CoAg : Dans le cas des dépôts, cette notation signifie un dépôt simultané de deux métaux Ag et Co. Dans le cas des structures modèles, cette notation signifie une particule alliée de type CoAg.

Introduction générale



Actuellement les nanomatériaux métalliques suscitent un vif intérêt dans la communauté scientifique que ce soit de la part des chimistes ou des physiciens. En effet, la réduction de la taille des matériaux jusqu'à l'échelle nanométrique peut induire de nouvelles propriétés physico-chimiques, ce qui rend l'étude de ces matériaux intéressante non seulement du point de vue fondamental mais aussi du point de vue des applications. Les études dans le domaine des nanoparticules (NPs) concernent notamment la stabilité des propriétés recherchées afin de bien maîtriser leur intégration dans divers domaines des nanotechnologies. Ces propriétés sont fortement liées à la structure cristalline des nanoparticules qui elle-même dépend de leur taille et de leur morphologie. Ainsi la stabilité à la fois de la taille, de la morphologie et de la structure sont des points clés de l'intégration des nano-objets dans de nouveaux dispositifs.

Pour des particules de quelques nanomètres de diamètre, la proportion des atomes surfaciques augmente considérablement par rapport aux atomes de volume. A titre d'exemple une particule de cobalt de 1.6 nm de diamètre, possède 60% d'atomes en surface [Baletto, 2002]. Ainsi la coordination moyenne des atomes va être plus faible (un atome de surface présente un manque de coordination par rapport à un atome du cœur) et l'énergie de surface, qui provient des perturbations électroniques et structurales sera renforcée. Dans sa recherche de la stabilité, c.à.d. pour maximiser la coordination et pour minimiser l'énergie de surface une nanoparticule peut adopter des structures très différentes de celles présentes à l'état massif. Ainsi des structures multi-maillées, présentant une symétrie cinq comme celles d'un icosaèdre ou d'un décaèdre ont été trouvées plus stables à faible taille que les structures cristallines classiques des métaux. Aussi les nanoparticules peuvent acquérir de nouveaux comportements et pas seulement structuraux. Par exemple, le rhodium est non magnétique à l'état massif et il adopte un comportement ferromagnétique à l'échelle nanométrique [Ciuculescu, 2006].

D'autres propriétés plus avantageuses peuvent être la conséquence de l'assemblage approprié de deux ou plusieurs métaux conduisant à des nanoparticules bi- ou multi-métalliques. On peut citer par exemple les couples métalliques : CoSm, FePt et CoPt qui présentent des propriétés magnétiques plus stables que celles des nanoparticules monométalliques de Co ou de Fe [Basmann, 2005; Antoniak, 2006; Alloyeau, 2007]. Les propriétés des systèmes bimétalliques sont intimement liées à la nature chimique des éléments constitutifs, à la composition des objets, à leur ordre atomique (structure) et chimique (phase d'alliage ordonné ou désordonné, ségrégation partielle ou totale...). Des paramètres tels que les potentiels d'interaction de paires permettent de prédire si le système a tendance à s'allier ou alors à

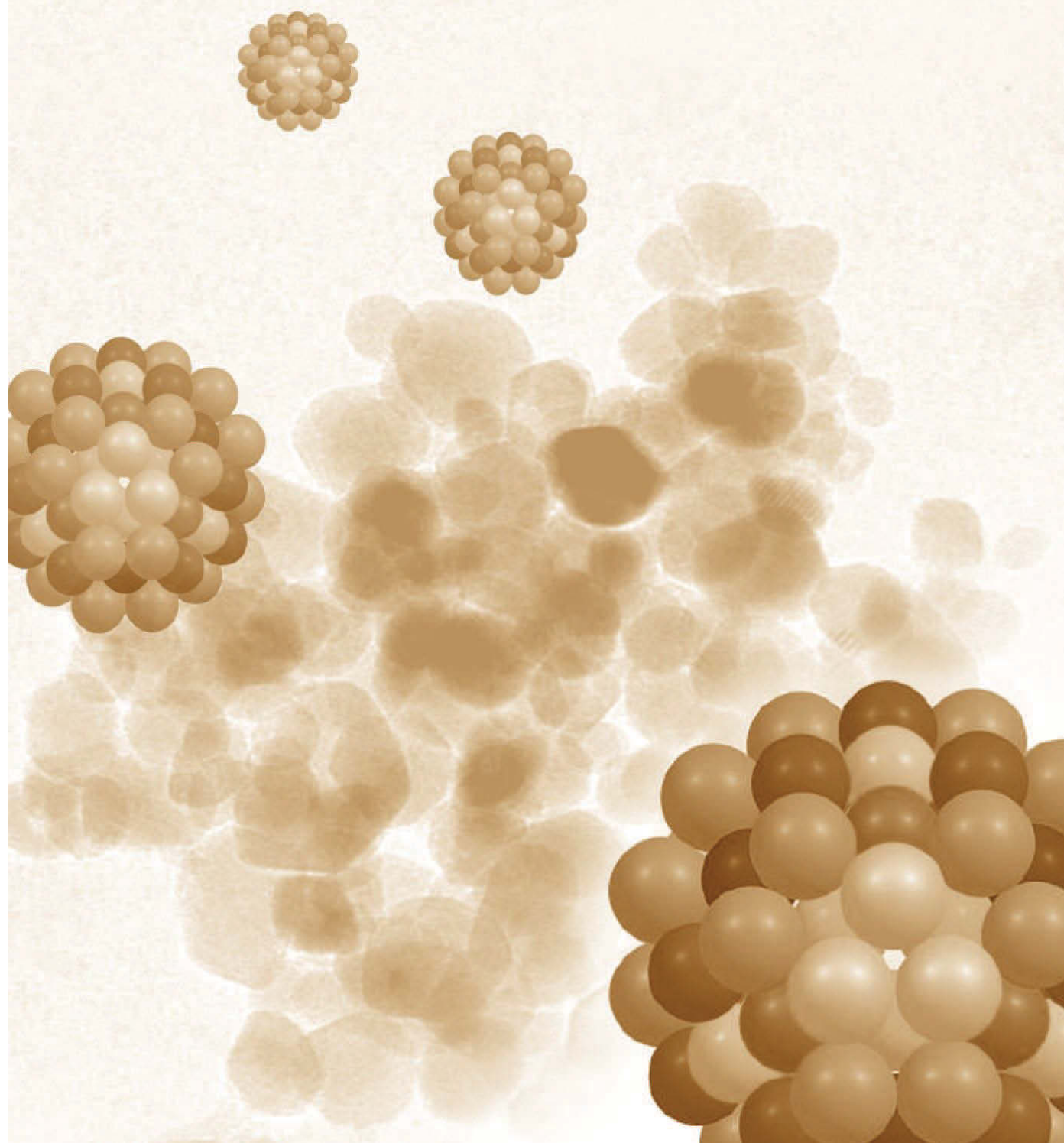
démixer. D'autres paramètres sont à prendre en compte comme ceux liés à la cinétique de formation des nanoparticules ou encore à leur environnement (conditions de croissance). Dans le cas du système cobalt-argent (CoAg) qui est déjà immiscible à l'échelle du massif, des études théoriques ont montré sa tendance à la ségrégation à l'échelle nanométrique en formant des nanoparticules de type «Janus» ou cœur/coquille suivant la composition étudiée [Parsina, 2010; Van Hoof, 2005].

L'objectif du travail de cette thèse a été d'étudier la stabilité de l'ordre chimique et structural de nanoparticules de CoAg obtenues par évaporation et dépôt sous ultravide. La taille des particules étant inférieure à 10nm, il a été nécessaire d'utiliser des techniques de caractérisation adaptées. Le couplage de techniques comme la microscopie électronique en transmission et de la diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles en incidence rasante nous a permis de combiner caractérisation morphologique, structurale et chimique, à l'échelle globale et locale. Lorsque cela a été possible des analyses in situ et en temps réel, au cours de la formation et des traitements thermiques post élaboration, ont été menées.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres. La première partie (chapitre 1) est consacrée à une revue bibliographique sur la structure et la thermodynamique des nanoparticules monométalliques et bimétalliques et plus particulièrement des systèmes étudiés : Co, Ag et CoAg. Le second chapitre (chapitre 2) aborde d'un point de vue expérimental et théorique, à la fois la description de la méthode d'élaboration des nanoparticules : Le dépôt d'atomes sous ultra vide, et la description des méthodes utilisées pour la caractérisation des nanoparticules. Ce chapitre fait aussi état des différents modèles utilisés permettant la simulation et l'interprétation des spectres de diffusion. Dans le chapitre 3 sont présentés les résultats obtenus pour les nanoparticules monométalliques d'argent permettant de définir les structures stables en fonction de la taille des particules mais aussi en fonction des paramètres d'élaboration comme la température. Enfin dans le chapitre 4 les résultats obtenus sur les nanoparticules de cobalt argent sont présentés. Différentes conditions de dépôt (dépôt séquentiel ou simultané des deux métaux, à température ambiante, en température ou avec des post traitements thermiques), différentes tailles et compositions chimiques ont été étudiées afin de corréler structure / propriétés thermodynamiques / environnement / cinétique de formation des nanoparticules.

Chapitre 1

Structure et thermodynamique des nanoparticules



Sommaire du chapitre I

<i>I – 1 Nano-objets mono-métalliques</i>	<i>9</i>
I – 1.1. Structure des nanoparticules mono-métalliques	9
I – 1.1.1 Polyèdres de Wulff	10
I – 1.1.2. L'icosaèdre (Ih)	11
I – 1.1.3. Le décaèdre (Dh)	13
I – 1.2. Propriétés thermodynamiques à l'échelle nanométrique : Température de fusion et stabilité structurale	14
<i>I – 2. Nano-objets bi-métalliques</i>	<i>16</i>
I – 2.1. Structure des nanoparticules bi-métalliques	16
I – 2.2. Diagramme de phase nanométrique	18
I – 2.3. Paramètres engendrant des transitions de structures et de configurations chimiques	20
<i>I – 3 Etat de l'art sur les nanoparticules d'Ag, de Co et d'AgCo</i>	<i>23</i>
I – 3.1 Les nanoparticules de cobalt	23
I – 3.2 Les nanoparticules d'argent	25
I – 3.3 Les nanoparticules de CoAg	28
I – 3.3.1 Travaux numériques	28
I – 3.3.2 Travaux expérimentaux	33

Les nanoparticules, espèces constituées de quelques dizaines à quelques centaines d'atomes, se caractérisent par leurs propriétés physico-chimiques spécifiques qui diffèrent à la fois de celles de l'atome et de celles du massif [Fournier, 2001]. Ces propriétés sont fortement liées à la taille, à la structure et à la morphologie des particules. Les recherches scientifiques dans le domaine de la synthèse des nanoparticules (NPs) métalliques, à la fois par la voie physique et par la voie chimique, se trouvent toujours motivées par la nécessité continue d'adapter de tels objets aux nouveaux besoins des nanotechnologies.

I – 1 Nano-objets mono-métalliques

I – 1.1. Structure des nanoparticules mono-métalliques

Les arrangements atomiques des matériaux métalliques massifs ont bien été décrits en termes de cristallographie structurale, une notion basée sur le concept d'un réseau parfait infini avec une symétrie de translation. Cependant par réduction de la taille d'un matériau, la fraction des atomes de surface par unité de volume augmente considérablement. Ces atomes répartis sur les différents sites des facettes, des arêtes et des sommets (figure I.1) qui présentent une brisure de symétrie (réduction de coordination) par rapport aux atomes du cœur rendent l'énergie libre de surface dominante dans le bilan énergétique de la particule.

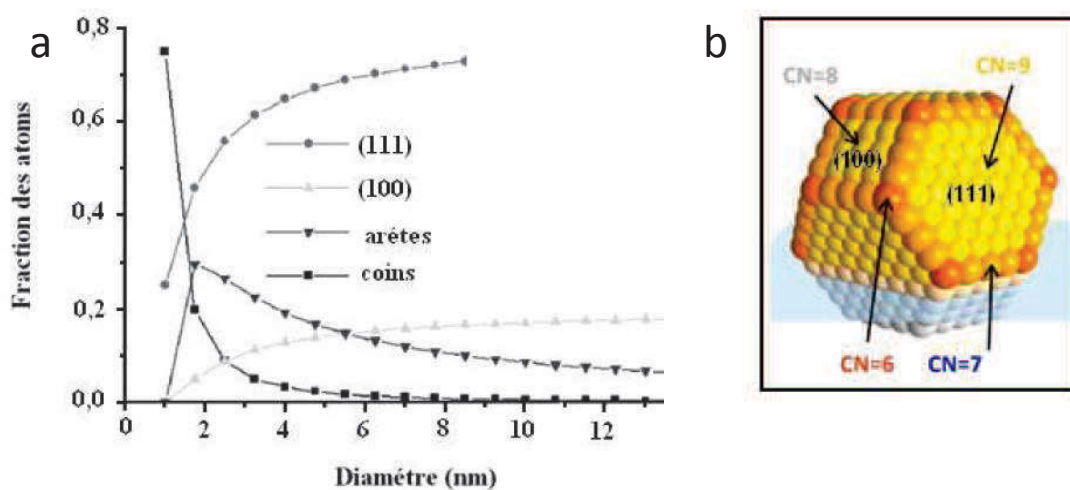


Fig I.1 a-Fractions des atomes d'or aux coins, arêtes et faces cristallines par rapport au nombre total d'atomes de surface des nanoparticules, modélisées par un cubo-octaèdre, en fonction de leur diamètre. b-un cubo-octaèdre tronqué par un substrat, avec les différents types de site et leur nombre de coordination correspondants. (Extrait de la thèse de Laoufi 2006)

Un nanoobjet issu d'un matériau massif de structure cristalline est donc métastable. Son évolution vers l'état d'équilibre thermodynamique est régie à la fois par une maximisation de

la coordination moyenne des atomes et une minimisation de l'énergie libre de surface. Cette dernière peut conduire à différents réarrangements atomiques : des relaxations (la distance interplan diminue et le plan de surface se rapproche du plan sous-jacent), des reconstructions (la structure atomique de la surface change),... Ainsi la structure finale de la nanoparticule peut être cristalline ou non cristalline. Pour un nombre d'atomes fixé, la morphologie sphérique isotrope est la morphologie de plus faible surface mais elle peut être plus coûteuse d'un point de vue énergétique qu'une structure légèrement anisotrope et qui assure plus de cohésion entre les atomes en présentant des facettes compactes (généralement les plans atomiques les plus denses ont les énergies les plus faibles). La minimisation de l'énergie de surface des petites particules tout en les rendant les plus sphériques possibles est l'idée de base du théorème de Wulff.

I – 1.1.1 Polyèdres de Wulff

Le théorème de Wulff permet de prévoir les formes d'équilibre (appelées polyèdres de Wulff) d'un cristal macroscopique de volume donné. Différents groupes [Cleveland, 1991; Baletto, 2002a] ont trouvé que les polyèdres de Wulff peuvent s'identifier aussi comme étant les structures d'équilibre stable des clusters nanométriques. Le principe de Wulff est de minimiser l'énergie libre de surface d'un cristal, tout en le rendant le plus sphérique possible. Les facettes d'un polyèdre de Wulff vérifient la relation dite de Miller : $\sigma_i \cdot S_i / h_i = \text{constante}$, avec σ_i , S_i et h_i qui sont respectivement la tension de surface d'une facette, l'aire de la facette i et la distance entre la facette i et le centre de la particule. L'énergie de surface des facettes est principalement liée à la compacité de la facette considérée. Pour un cristal de structure cubique à faces centrées, les facettes de surface seront les facettes (111), (100) ou (110). La réduction de la taille conduit à la modification du nombre et du type de facettes, ce sont les facettes d'énergie la plus élevée (donc les moins denses) qui auront tendance à disparaître. Ainsi les deux polyèdres de Wulff issus de la structure cubique à faces centrées (fcc) sont l'octaèdre tronqué (TOh) et le cuboctaèdre qui sont principalement constitués de facettes de type (111), (100) et (110).

L'octaèdre tronqué est une forme d'équilibre plus stable que l'octaèdre. En effet l'octaèdre est une bipyramide à base carrée, il possède 8 faces triangulaires de type (111), 12 arêtes et 6 sommets. Même si toutes ses facettes sont compactes, il est incapable d'optimiser l'énergie de surface globale à cause de sa forme qui est loin d'être sphérique. En tronquant ses 6 sommets

selon la direction $\langle 100 \rangle$, on obtient l'octaèdre tronqué laissant apparaître 6 facettes carrées (100) avec une morphologie plus isotrope et une structure plus stable.

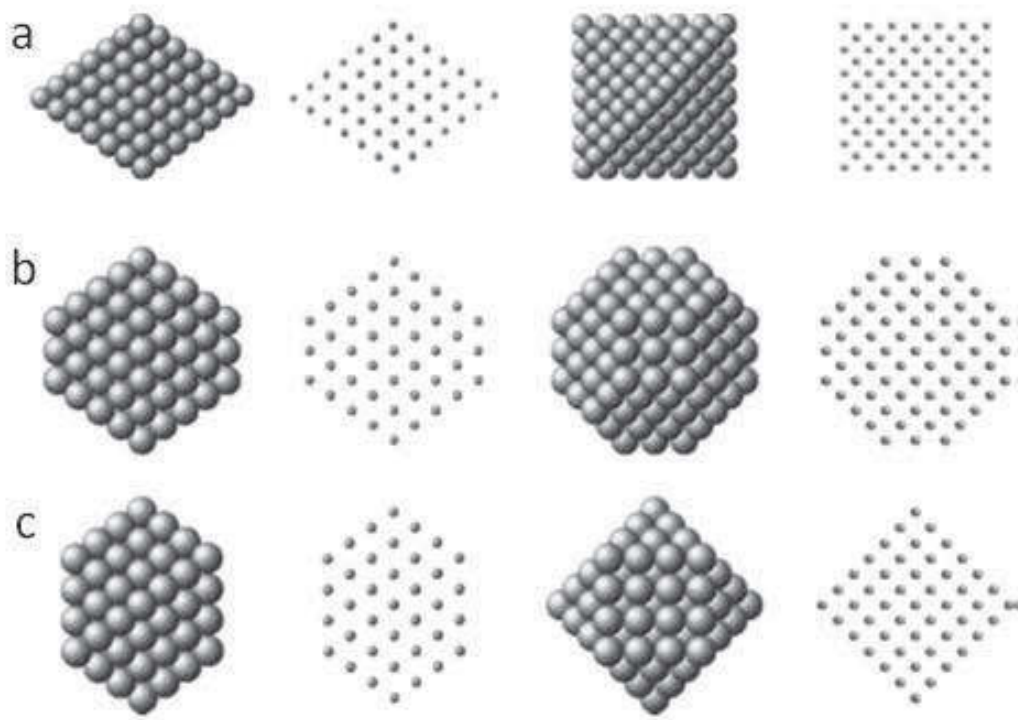


Figure I.2 Nanoparticules cubiques à faces centrées. (a) octaèdre, (b) octaèdre tronqué, (c) cuboctaèdre [Baletto, 2005]. Les structures sont montrées selon quatre vues : de face et sa projection correspondante, de côté et sa projection correspondante.

Le cuboctaèdre est construit par une autre troncature de l'octaèdre. De même que l'octaèdre tronqué, il est composé de six faces carrées (faces (100)) et de huit faces hexagonales (faces (111)). Cependant son rapport de nombre de surfaces (111)/(100) est plus faible que celui de l'octaèdre tronqué et donc énergétiquement moins stable.

I – 1.1.2. L'icosaèdre (Ih)

Pour des agrégats de très petite taille, le rapport surface/volume est très élevé et la contribution de chaque atome a son importance. La meilleure construction d'une structure quasi-sphérique a été proposée par Mackay (1962).

L'icosaèdre de Mackay, une structure de très haut ordre de symétrie, est formé par l'assemblage de 20 cristallites tétraédriques fcc indiscernables. Ils partagent tous un sommet commun au centre. Cette structure ne présente que des facettes de type (111) de plus faible

énergie de surface et chaque facette est la base d'un des 20 tétraèdres. Au total un icosaèdre possède 6 axes de symétrie d'ordre cinq, 10 axes d'ordre 3 et 15 axes d'ordre 2.

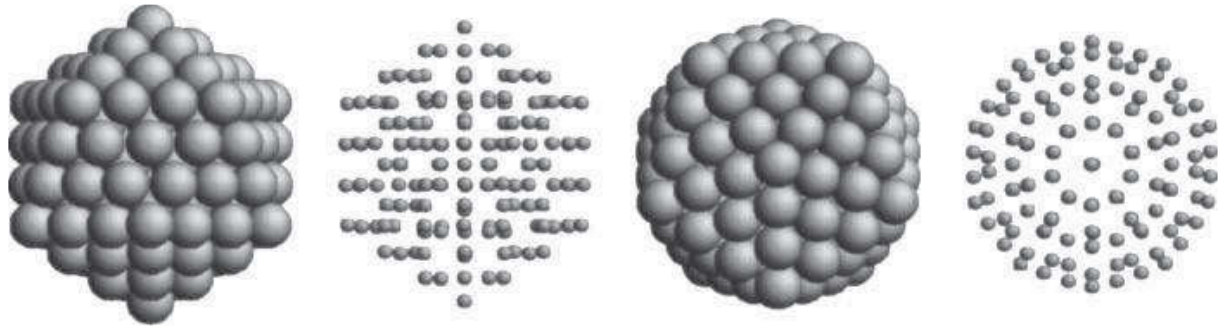


Figure I.3 Nanoparticules non périodiques. Icosaèdre de Mackay de 4 couches (309 atomes ou 1.86nm de diamètre) [Baleto, 2005]. Les structures sont montrées selon quatre vues : de face et la projection correspondante, de côté et la projection correspondante.

La symétrie d'ordre cinq est incompatible avec la périodicité translationnelle des cristaux. L'icosaèdre est donc non cristalline, il appartient à la famille des structures multi-maclées (MTP : Multiply-twinned Particles). Cette nomenclature MTP a pour origine les relations des macles joignant les petites pièces cristallines. En effet, du point de vue purement géométrique l'assemblage de 20 tétraèdres autour d'un même centre n'est possible que par la création de macles jointives. Les cristallites constitutives subissent alors des déformations importantes entraînant ainsi des relaxations plus ou moins homogènes des atomes. Selon Ino (1969) les tétraèdres de l'icosaèdre présentent des déformations élastiques homogènes qui se manifestent par une dilatation tangentielle d'environ 3% et une compression des arêtes radiales d'environ 2% par rapport aux arêtes de la base. Les liaisons atomiques inter couches sont donc compressées tandis que les distances interatomiques intra couches sont allongées. Le même type de déformation concernant les liaisons interatomiques inter et intra couches ont été décrits énergétiquement par des calculs *ab initio*. Ces déformations sont inhomogènes [Mottet, 1997a], la compression radiale est maximale au centre de l'icosaèdre et est décroissante de l'intérieur vers la surface. Cette structure n'est donc pas strictement compacte, sa compacité (0.688) est intermédiaire entre celle de la structure fcc (0.740) et celle de la structure cubique centrée (0.680) [Mackay, 1962]. Théoriquement, la stabilité de la structure icosaédrique est limitée aux nanoparticules de faible taille. En effet le coût énergétique des déformations de fermeture de l'icosaèdre est d'autant plus important que sa taille est grande [(Wiley, 2005); (Harris, 1986)].

Dans la littérature, on trouve des structures qui sont plus complexes sur la base d'un icosaèdre, comme celle d'un Anti-Mackay, double Mackay, Pseudo Mackay Ih [Kuo, 2002] ou la famille des poly-icosaèdres PIh_n [Rossi, 2004].

I – 1.1.3. Le décaèdre (Dh)

Le décaèdre est une autre structure multi maclée, sa structure de base peut être décrite comme une collection de 5 monocristaux tétraédriques ayant une arête en commun. Chacun d'entre eux partage deux faces internes et présente deux facettes à l'extérieur.

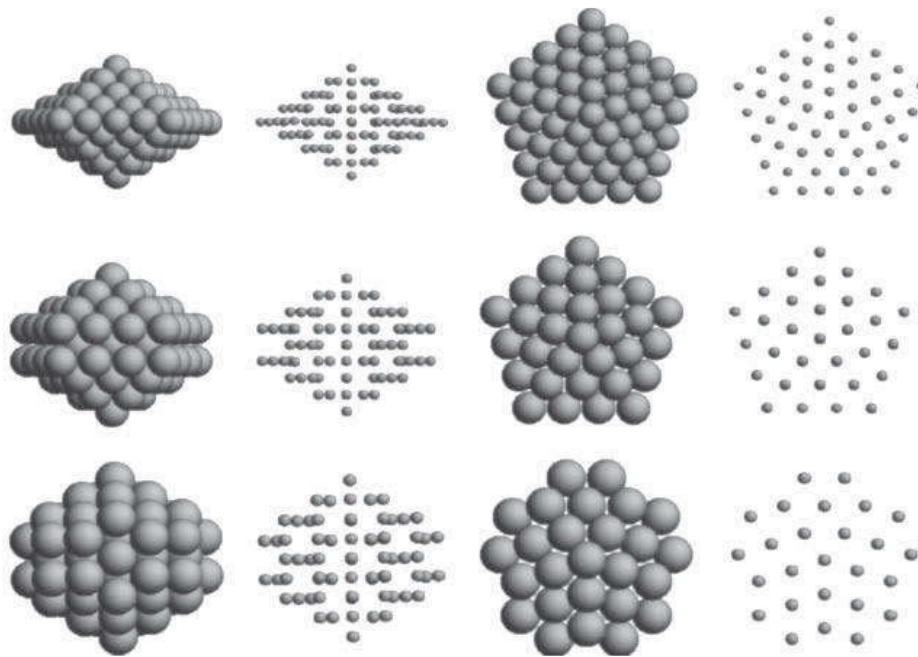


Figure I.4 Nanoparticules décaédriques. (a) décaèdre régulier, (b) décaèdre tronqué d'Ino [S.Ino 1969], (c) décaèdre tronqué de Marks [Baletto, 2005]. Les structures sont montrées selon quatre vues : de face et la projection correspondante, de côté et la projection correspondante.

Il est moins compact qu'un icosaèdre et est moins stable qu'un monocristal du fait de sa forme. En effet, pour un nombre d'atomes donné, l'énergie de surface totale a été trouvée dans l'ordre suivant $\mathcal{E}_{S(Dh)} > \mathcal{E}_{S(monocristd)} > \mathcal{E}_{S(Ih)}$. Cependant expérimentalement sa structure a été fréquemment identifiée pour des particules de petite taille (Au, Ag,...) [Marks. 1984]. Ino a proposé une forme plus isotrope du décaèdre, avec 5 facettes carrées de type (100) qui réduisent ses dix faces triangulaires (111). Il est encore difficile d'optimiser l'énergie totale car le cout énergétique de la fermeture d'une telle structure est plus important. Marks (1984) a ajouté au Dh de Ino des surfaces réentrantes : 10 faces de type(111), qui ont permis de

conduire à un ordre énergétique différent : $\varepsilon_{S(monocristd)} > \varepsilon_{S(Dh)} > \varepsilon_{S(Ih)}$ et par suite d'expliquer l'abondance expérimentale d'une telle structure.

Expérimentalement les premières observations et analyses détaillées des particules multi maclées icosaédrique et décaédrique, ont été faites par Ino (1966, 1967) et Allpress et al. (1967). Par ailleurs des structures multi-maclées de type bidécaèdre, polydécaèdre ont aussi été mises en évidence par des simulations par DM pour des particules de taille de 2-4 nm [Rossi, 2007]. Ces résultats ont confirmé des observations expérimentales par microscopie HRTEM faites sur des particules d'Au par Koga (2006).

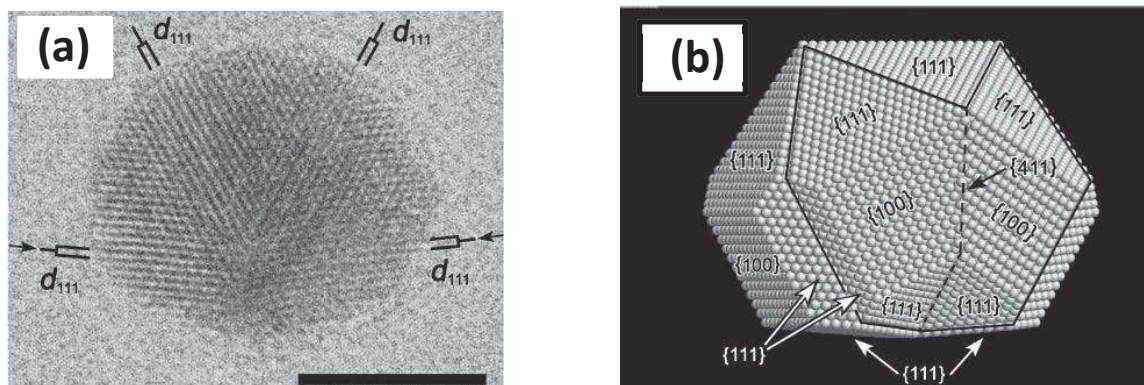


Figure 1.5 a-Image HRTEM d'une nanoparticule d'or (9nm) de structure bi-décaédrique, b-modèle du bi-décaèdre [Koga, 2006].

Malgré les résultats théoriques et leurs validations expérimentales qui indiquent que pour les métaux de transition les particules adopteront d'abord une structure Ih aux plus petites tailles, puis Dh aux tailles intermédiaires et enfin fcc aux plus grandes taille, il est possible de trouver des particules Ih et Dh même à l'échelle mésoscopique et il est également possible de trouver des particules cristallines de petites tailles <1.5 nm [Mayoral, 2009].

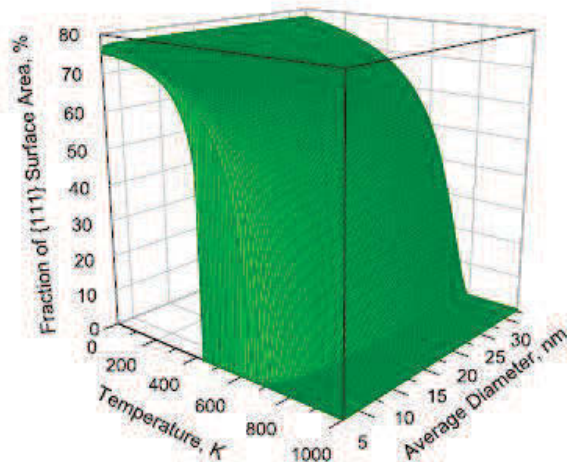
I – 1.2. Propriétés thermodynamiques à l'échelle nanométrique : Température de fusion et stabilité structurale

Le nombre relativement grand des atomes de surface est caractéristique des agrégats confinés à l'échelle nanométriques mais il est d'autant plus important pour ceux qui sont en dessous de 10 nm. De ce fait le bilan énergétique d'une nanoparticule est souvent dominé par le terme d'énergie de surface. Ainsi des propriétés caractéristiques des matériaux nanométriques diffèrent de celles inexistantes à l'échelle massive.

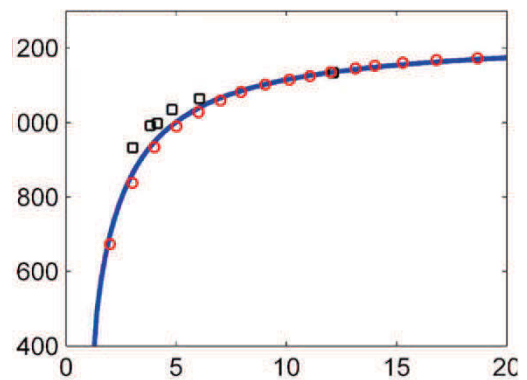
En conséquence de la proportion élevée des liaisons pendantes en surface, l'énergie de cohésion des atomes constituant les nano-objets diminue avec la taille, et la température de fusion devient une fonction du diamètre de la particule. La relation linéaire entre la température de fusion (T_m) et la taille (D) d'une nanoparticule a tout d'abord été décrite par Pawlow (1909). Son modèle thermodynamique assimile la particule à une nano sphère de surface homogène.

$$T_m = T_{mb}(1 - \frac{\beta}{D})$$

Où T_{mb} est la température de fusion du massif, β est un paramètre qui dépend des caractéristiques de l'élément chimique considéré. Luo et al. (2008) ont calculé le paramètre β pour l'argent en tenant compte des effets d'anisotropie de surface. La figure I.6b montre la loi d'évolution de la température de fusion de l'argent en fonction du diamètre trouvé par Xiong et al. (2011). Les données de Luo et al. (2008) mais également de Xiao et al. (2006) y sont reportées montrant l'évolution significative en dessous de 10nm.



(a)



(b)

Figure I.6 a- Variation de la surface spécifique des facettes (111) en fonction de la taille et de la température [Barnard, 2010], b-ligne bleu : loi de réduction de la température de fusion de l'Ag en fonction de taille [Xiong, 2011], les cercles représentent le résultat des simulations de Luo et al. (2008) et les carrés ceux de Xiao et al. (2006).

Expérimentalement, Takaji (1954) a découvert la diminution de la température de fusion en fonction de la taille pour des films minces métalliques de Sn, Pb et Bi. Buffat et al (1976), Castro et al. (1990) ont aussi mis en évidence cette dépendance sur des nanoparticules

d'or. Bien que cette relation ait été validée pour les nanoparticules mono élément, des calculs numériques ont montré que la présence d'un seul atome d'impureté dans une nanoparticule peut ré-augmenter considérablement sa température de fusion [Mottet, 2005]. Cette étude a montré qu'un atome de Nickel inséré au centre d'un icosaèdre d'argent de 55 atomes ou de 561 atomes diminue ses contraintes et augmente sa température de fusion respectivement de 70K et 20K.

Les objets nanométriques se caractérisent aussi par leurs isomères qui sont énergétiquement proches les uns des autres. Sachant que les agrégats formés par des nombres magiques adoptent des structures stables, plusieurs structures rentrent en forte compétition pour les agrégats formés de nombres d'atomes intermédiaires entre deux nombres magiques consécutifs [Baletto, 2005]. Expérimentalement, des pics d'abondance des agrégats aux nombres magiques (n) ont été mesurés par spectrométrie en masse, vérifiant ainsi la stabilité de tels agrégats et qui diminue brutalement lors du passage à des agrégats de $n \pm 1$ atomes [(Sakurai, 1999) ; (Pellarin, 1994)]. D'autre part des fluctuations structurales entre des structures cristallines (polyèdre de Wulff) et structures non cristallines multi-maclées, ont été vu par microscopie MET sur des particules d'or de 2nm [Ijima, 1986]. Selon Barnard (2010) l'optimisation de la morphologie d'une particule de taille donnée altère sa température de fusion qui à son tour altère la forme. La figure I.6a illustre l'interdépendance taille-température de fusion et morphologie (la variation de la proportion de facettes (111) dans un octaèdre tronqué) de particules d'or comme résultat de calculs de l'énergie libre de Gibbs tenant en compte des différents effets élastiques de surface [Barnard 2010].

I – 2. Nano-objets bi-métalliques

I – 2.1. Structure des nanoparticules bi-métalliques

De nouvelles propriétés peuvent être obtenues non seulement par minimisation de la taille des particules mais aussi par l'utilisation combinée de deux ou plusieurs éléments chimiques. Lorsque deux espèces chimiques sont associées, les particules peuvent présenter plusieurs configurations structurales qui conduisent à une grande diversité des propriétés que ce soit dans le domaine de la catalyse [Arrii, 2004], du magnétisme (FePt, Co-Au) [Sun, 2000; Boyer, 2010], de l'électronique, de l'optique [Shipway, 2000]... Ainsi des systèmes binaires qui se trouvent immiscibles à l'état massif peuvent former des phases miscibles à l'échelle

nanométrique. Des exemples de phases d'alliages de tels systèmes [Srevatsan, 2010; Istvan, 2003] ont été obtenus lors de leur épitaxie sur des substrats appropriés (CuAg sur Ru [Stevens, 1995], Ag sur Pt [Battzil, 2002], CoAg sur Ru [Thayer, 2001]). Dans le cadre des nanoparticules la configuration d'alliage ou de ségrégation va conditionner la propriété. Ceci a motivé les expérimentateurs à la fois physiciens et chimistes pour développer différentes méthodes de synthèse des particules nanométriques et profiter de la diversité des techniques de caractérisation pour en donner une description la plus précise possible. Les théoriciens/numériciens ont largement participé aussi au questionnement de la communauté scientifique sur la stabilité de nanoparticules multiéléments en développant des modèles afin de les étudier du point de vue énergétique et thermodynamique.

En général quelques paramètres spécifiques des deux métaux constituant le système bimétallique (AB) permettent de prévoir l'état final de l'arrangement des espèces au sein de la particule. Ces paramètres sont principalement la taille des atomes, l'énergie de surface de chacun des atomes et la tendance du système à former des liaisons hétéroatomiques.

Rayon atomique : Si les atomes de l'espèce minoritaire (B) ont le rayon atomique le plus grand, la tendance est à la ségrégation préférentielle des atomes (B) à la surface afin de minimiser les contraintes de la structure. En effet les nanoparticules métalliques présentent de larges contraintes au niveau de la structure. Les atomes du centre se trouvent souvent très contraints par rapport aux atomes de surface surtout dans une structure icosaédrique ou poly icosaédrique (PIh) [Rossi, 2004]. La présence d'un second métal approprié peut réduire ces déformations lors de l'arrangement des deux espèces en une structure cœur/coquille. Ainsi selon Doye et al. (2005) la structure peut perdre toutes ses déformations si l'atome de l'élément central a une taille de 9.79% plus petite que celui de l'élément superficiel. Par exemple, le désaccord de paramètres de maille des deux métaux constituant les systèmes bimétalliques Ag-Ni, Ag-Cu, Au-Ni,... est assez large, ce qui permet une stabilité des atomes les plus petits au centre (Ni, Cu...) et une ségrégation de l'espèce de plus faible énergie de surface à l'extérieur.

Energie de surface : Dans un système bimétallique, les atomes de l'espèce de plus faible énergie de surface tendent à se ségréger en surface en permettant ainsi une maximisation du nombre de liaisons entre les atomes de l'espèce de plus grande énergie de cohésion et donc une minimisation de l'énergie du système. Ce paramètre peut favoriser une structure de type

cœur/coquille. C'est le cas par exemple des systèmes : Ag-Ni, Ag-Cu qui ont une forte tendance à la ségrégation (Rossi, 2005).

Capacité du système à former des liaisons homo/hétéroatomiques : Cette tendance est directement influencée par l'énergie de mélange fonction des potentiels d'interaction. Si l'énergie de mélange est positive, les atomes ont tendance à s'entourer de voisins de même nature (démixtion) alors que dans le cas contraire, la formation de liaisons hétéroatomiques est favorisée (alliage). Ainsi par exemple, pour un système immiscible à l'échelle du massif, une ségrégation minimisant le nombre des liaisons mixtes, est attendu. Par contre un système qui forme un alliage en volume a tendance à ségréger l'élément majoritaire en surface afin d'avoir un arrangement avec un maximum de liaisons mixtes au cœur.

Ces règles ne sont pas toujours vérifiées mais donnent les tendances du comportement des espèces qui peut varier en fonction de la taille, du mode de préparation et de la capacité du système à former différentes phases. En effet, l'énergie de cohésion dépend des sites de surface ou plutôt de la coordination des différents sites. Plus l'agrégat est gros, moins il y a en proportion de sites de plus faible coordination (nœuds et arrêtes). D'autre part les conditions expérimentales d'élaboration du système ou de post élaboration jouent un rôle très important et peuvent permettre de figer les particules dans des états hors de l'équilibre thermodynamique qui peuvent être durablement stables. C'est le cas par exemple de la température qui peut parfois favoriser une ségrégation [Deng, 2011].

I – 2.2. Diagramme de phase nanométrique

Les diagrammes de phases sont souvent utilisés pour décrire l'équilibre chimique, les structures et les phases thermodynamiquement stables des systèmes mono-élément ou multi-éléments en fonction de la température T , de la composition C et/ou de la pression P . A l'échelle nanométrique un diagramme de phase décrit l'évolution des différentes propriétés thermodynamiques en fonction du nombre d'atomes ou du diamètre moyen.

La figure I.7 montre deux diagrammes de phase de l'or. (Figure I.7a [Barnard, 2009] et figure I.7.b [Kuo, 2005]. Barnard et al. (2009) ont généré le diagramme de phase en comparant l'énergie libre de Gibbs de formation des structures étudiées : icosaèdre, décaèdre, cristalline fcc (octaèdre tronqué et cuboctaèdre). L'énergie calculée prend en compte les contributions des propriétés de surface et de la morphologie (obtenues par des calculs *ab initio*) qui sont nécessaires pour comparer la stabilité des structures. Le diagramme prédit une stabilité

structurale à faible température avec l'icosaèdre aux faibles tailles puis le décaèdre et enfin les phases cristallines aux plus grandes tailles ce qui est en accord avec différentes études théoriques et expérimentales [(Baleto, 2002a) ; (Koga, 2004)]. A haute température et en dessous de la température de fusion apparaît une phase de quasi fusion. D'après l'auteur cette phase est définie par la différence entre la température de fusion de l'icosaèdre et celle du décaèdre. Dans cette gamme de température l'icosaèdre conserve sa structure alors que le décaèdre et la structure cristalline sont désordonnés (coexistences des phases solide et liquide). En revanche, le diagramme de phases de l'or de Kuo et al. (2005) obtenu par des simulations par dynamique moléculaire montre une région de quasi fusion où la structure de l'icosaèdre se désordonne à une température plus basse que celui de la structure du décaèdre qui est elle-même plus basse que celle de la structure cristalline, résultat similaire à celui d'Ajayan et al. (1988).

En dessous de la phase de quasi fusion apparaît dans le diagramme de Barnard et al. (2009) une phase où les particules cristallines possèdent un cœur cristallin et une surface désordonnée.

Les simulations (MC) concernant le système Co-Ag de Van Hoof et al. (2005) ont montré la possibilité de coexistence de deux phases solide et liquide de cobalt au sein du cœur enrobé par une phase d'argent liquide, l'épaisseur de la couche de cobalt liquide est fonction de la température appliquée au système. .

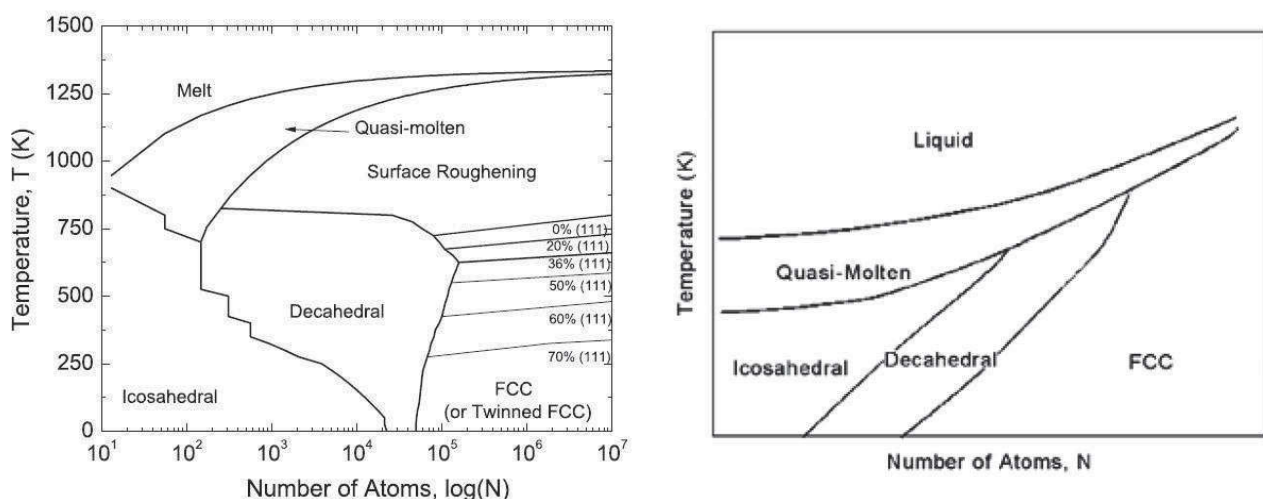


Figure I. 7 : diagramme de phase de nanoparticules d'or a- par calcul ab. initio [Barnard, 2009]. b- par dynamique moléculaire [Kuo, 2005].

I – 2.3. Paramètres engendrant des transitions de structures et de configurations chimiques

Effets de température : thermodynamiquement, à faible température un système se stabilise dans l'état qui minimise son énergie libre, des contributions thermiques supplémentaires modifient évidemment son énergie en augmentant le degré de désordre ou son entropie. Pour un apport énergétique suffisant, les modes vibrationnelles des atomes peuvent être changés en induisant ainsi des reconstructions structurales. À de très hautes températures $T > T_f$ le cluster se désordonne pour transiter vers une phase liquide totalement désordonnée. Mais d'autres transitions peuvent aussi se faire en phase solide ou dans la phase de quasi fusion. La température peut aussi affecter l'ordre chimique dans un nano-alliage, favoriser le mélange (pour les systèmes Au-Pt et Au-Ag) [Deng, 2010; Deng, 2011] ou permettre une transition en phase solide ordre-désordre (Au-Pd) [Atanasov, 2009]. Citons par exemple les résultats obtenus par simulation MC de Calvo et al. (2008), concernant le système immiscible $(Ag_{0.75}Ni_{0.25})_{309\text{atomes}}$: à 0K le minimum global correspond à une répartition du Ni limitée au cœur de l'agrégat, au voisinage de l'Ag, enrobé par une coquille d'Ag. Par thermalisation entre 200 et 660K le système conserve cette configuration mais tend vers une forme moins isotrope. A partir de 680K, les effets thermiques conduisent à une transition : le système perd sa géométrie sphérique pour adopter une forme aplatie avec une ségrégation plus importante des deux espèces. Les atomes de Ni deviennent plus cohésifs en formant un domaine plus compact au voisinage de l'Ag. A plus haute température ($T > 810K$), les auteurs mentionnent une autre transition où le système se dissocie pour être complètement miscible. Expérimentalement, une telle morphologie : cœur/coquille déformée et aplatie a été identifiée pour le système Cu-Ag par Cazayous et al. (2007).

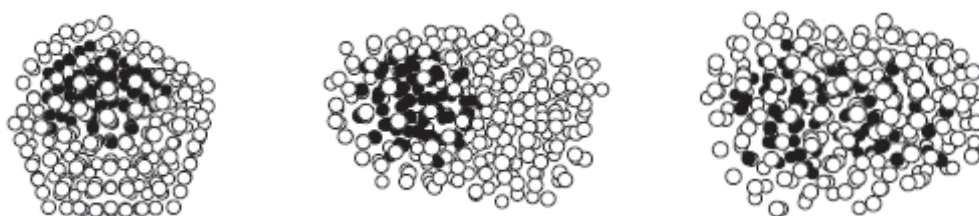


Figure I.8: Evolution de la configuration chimique du système bimétallique $(Ag_{0.75}Ni_{0.25})_{309\text{atomes}}$ en fonction de la température : a- à $T = 0K$, b- $200K < T < 660K$ et c- $T > 810K$. [Calvo, 2008]

D'autre part pour le système miscible $(Ag_{0.75}Pt_{0.25})_{309\text{atomes}}$ Calvo et al. (2008) ont trouvé une transition progressive avec la température de la configuration cœur/coquille : Pt@Ag vers une configuration de type cœur mixte / coquille pur Argent : (PtAg)@Ag. Des résultats expérimentaux similaires ont été reportés pour le système miscible PtCu (Zhou, 2005).

Garcia-Gutierrez et al. (2005) ont préparé par voie chimique des particules d'AuPt. En dessous de 120°C les particules obtenues sont monométalliques Au et Pt, il y a démixtion des deux systèmes. Pour des températures supérieures, une double population a été mise en évidence avec des particules bimétalliques d'équi-composition cœur/coquille Pt@Au identifiées par HAADF, EXAFS et XANES et des petites particules de Pt de plus petite taille.

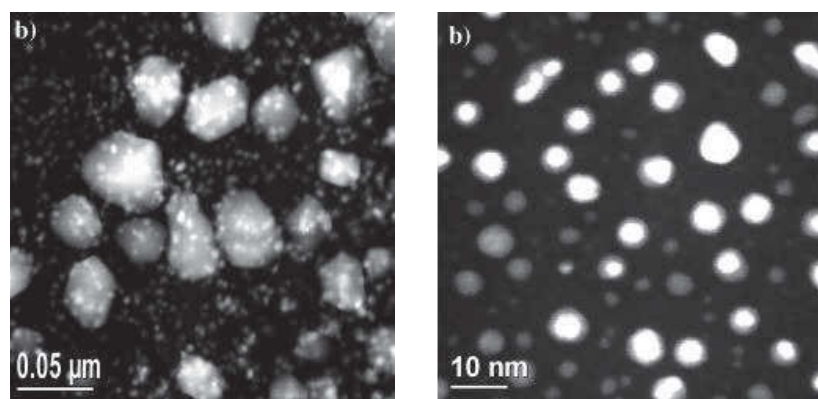


Figure 1.9 : Images HAADF du système AuPt, a-particules monométalliques Au et Pt pour une croissance à $T=110^{\circ}\text{C}$, b-particules bimétalliques Pt@Au et monométalliques Pt à $T=140^{\circ}\text{C}$ [Garcia-Gutierrez, 2005].

Effets de composition : La miscibilité d'un système peut changer totalement à l'échelle nanométrique. Ainsi les résultats de simulations de Mariscal et al. (2005) ont montré que le système immiscible AuPt peut former différentes phases en fonction de la proportion de chacun de deux métaux. Ils ont étudié la configuration du système bimétallique formé par coalescence dynamique de deux clusters initiaux monométalliques. Pour une équi-composition le système $Pt_{537}Au_{537}$ s'arrange en une parfaite configuration cœur/coquille Pt@Au. Cet arrangement est aussi le plus stable pour un cluster riche en Pt ($Pt_{537}Au_{95}$) mais la coquille en espèce minoritaire est incomplète. Par contre un cluster riche en Au, ($Pt_{95}Au_{537}$) favorise la formation d'une configuration Janus-Like où le cœur de Pt est positionné sous la surface de l'Au au lieu d'être au centre. Expérimentalement, Langlois et al. (2012) ont identifié par EFTEM des résultats similaires pour des particules de CuAg élaborées par

ablation laser. Les particules obtenues présentent deux types de ségrégation: des particules Cu@Ag avec une épaisseur de moins de 4nm et des particules de configuration Janus-Like pour une composition plus riche en argent.

Effet de taille : la contribution des atomes de volume évolue avec la taille d'une nanoparticule. Un apport supplémentaire d'atomes à une particule, qui tend toujours à minimiser son énergie, est donc un précurseur de réarrangements atomiques. Sachant qu'un icosaèdre minimise l'énergie de surface et que les polyèdres de Wulff minimisent l'énergie de volume, la stabilité structurale en fonction de la taille vérifie souvent l'ordre : icosaèdre à très faible taille puis le décaèdre qui possède moins de déformations, puis les structures cristallines au-delà d'une taille critique. La définition précise des intervalles de taille dépend de la nature chimique de la particule. Pour le Nickel il a été trouvé que sa structure stable est : Ih pour $N < 2300$ atomes, Dh pour $2300 < N < 17000$ et fcc ailleurs [Cleveland, 1991]. Pour le cuivre la structure Ih est stable jusqu'à 2000 atomes [Mottet, 1997b]. Des résultats expérimentaux ont vérifié ce résultat pour le cuivre [Reinhard, 1997a]. Cependant pour l'Au et le Pt la structure cristalline est favorable même à faible taille [Mottet, 2004]. L'effet de taille apparaît aussi en termes d'organisation chimique d'une particule bimétallique, selon Alloyeau et al. (2009), il est suffisant pour une nanoparticule CoPt d'avoir au moins une dimension inférieure à 3 nm pour lui permettre une importante réduction de l'énergie thermique nécessaire pour la mise en ordre chimique. En effet par des observations expérimentales confrontées avec des études théoriques par des simulations MC, ils ont trouvé que la phase ordonnée $L1_0$ d'une particule de 2.5 nm peut être atteinte à 600°C soit 225°C de moins que la température de transition désordre-ordre de l'état massif.

Une étude récente [Alloyeau, 2010] sur des nanoparticules CoPt, a mentionné l'interdépendance taille-composition et la difficulté de les contrôler séparément. A partir d'une assemblée de particules $Co_{50}Pt_{50}$ (D=3 nm) préparées à température ambiante, il a été trouvé qu'après un recuit pendant une heure à 750°C, les grosses particules (6-10nm) sont plus riches en cobalt $Co_{68}Pt_{32}$ que les petites particules (<3nm) $Co_{45}Pt_{55}$. L'auteur a expliqué cet effet par l'évolution du système thermiquement activée vers son équilibre thermodynamique. Une migration des atomes de cobalt des petites vers les grosses particules, favorisée par leur mobilité et leur coefficient d'évaporation plus importante a permis une minimisation de la différence de potentiel chimique entre particules de différentes tailles.

Toutefois la structure et la configuration chimique des particules sont toujours influencées par les conditions expérimentales de leur élaboration, de leur environnement, de la nature du substrat ou de la matrice pour les particules supportées ou enrobées. Baker et al. (2004) ont étudié l'effet de la nature de la matrice sur la structure des particules indépendamment de l'effet de taille. Les particules de fer (de 0.75 à 1.25 nm) étudiées ont été préparées par agrégation en vol et enrobées soit dans l'argent soit dans le carbone amorphe. La caractérisation par EXAFS a révélé une structure bcc pour les particules enrobées dans l'Ag et une coexistence de deux structures bcc et fcc pour celles enrobées dans le carbone amorphe. Le changement structural ici reflète l'effet de la nature chimique de l'environnement sur la structure des particules.

En conclusion, il apparaît donc que pour des nanoparticules multi-éléments, en plus des effets de taille, les effets de composition chimique, de température, d'environnement sont interdépendants et peuvent conduire à des morphologies et des structures parfois complexes mettant en jeu des phénomènes de ségrégation plus ou moins importants selon le système étudié et la proportion des différents métaux.

I – 3 Etat de l'art sur les nanoparticules d'Ag, de Co et d'AgCo

I – 3.1 Les nanoparticules de cobalt

Le Cobalt est un métal de transition dont les propriétés sont similaires à celles du Fer et du Nickel avec une forte tendance à l'oxydation. À température ambiante il cristallise dans une structure hexagonale compacte (phase α). A haute température, il présente une transformation allotropique et adopte une structure cubique à faces centrées (phase β), plus stable pour des températures au-dessus de 420°C. Cependant à l'échelle nanométrique, le cobalt a été identifié avec différentes structures, même parfois pour des particules dans une même gamme de taille, cette structure dépendant principalement de la méthode de préparation. Ainsi, des nanoparticules cristallines (phase α ou β) ont été synthétisées expérimentalement ainsi que d'autres particules non cristallines.

La phase cristalline β a été identifiée même à très petite taille. Chen et al. (1994) ont préparé des nanoparticules de Co de 3.3 nm par la méthode de microémulsion chimique et ont caractérisé la structure fcc par DRX. Cette structure a été identifiée aussi par diffraction électronique pour d'autres particules de cobalt de moins de 20 nm qui ont été préparées par

évaporation du métal dans une atmosphère d'argon [Granqvist, 1976]. Des études expérimentales sur des particules de Co, de 10 nm à 20 nm, obtenues par pulvérisation cathodique en présence d'Argon [Kitakami, 1996] ont révélé une structure cubique à faces centrées (phase β). Suivie de recuit à des températures supérieures à 420°C, et un lent refroidissement jusqu'à température ambiante, aucun changement de structure sur ces particules n'a été observé.

La structure hexagonale a également été observée pour des particules de cobalt entre 8 et 12nm élaborées par thermolyse de cobalt carbonyle en présence de surfactant [Sucha, 1999]. Respaud et al. (1998) ont observé par HRTEM la structure cristalline cubique centrée pour des particules de 1.5 à 2 nm. Dureuil et al. (2001b) ont mentionné la dépendance taille-structure pour des particules de Co préparées par dépôts d'atomes sur un substrat d'Alumine. Par diffraction électronique et HRTEM, ils ont trouvé que les particules au premier stade de la nucléation, pour des tailles inférieures à 4 nm ont une structure cubique centrée. Par croissance de taille la structure change pour être cubique à faces centrées et pour des particules de taille supérieure à 20nm la structure devient hexagonale. Dinega et al. (1999) ont identifié par DRX une nouvelle phase cristalline appelée ε -cobalt. D'après les auteurs c'est la méthode de préparation utilisée (décomposition thermique en solution d'un composé carbonyle de cobalt) qui a permis le piégeage et la croissance des particules ($D \approx 20\text{nm}$) dans une structure cubique ($a=6.097\text{\AA}$) métastable. Par recuit à 500°C, les particules se stabilisent dans la phase β (cubique face centrées) qui persiste même après retour à température ambiante. La structure icosaoédrique a aussi été observée pour des particules de cobalt d'environ 8nm. Ces particules ont été élaborées par pulvérisation et condensation en phase vapeur par Koch et al. (2005). Enfin Pellarine et al. (1994) ont identifié la structure icosaoédrique pour des particules de cobalt de 50 à 800 atomes élaborées par ablation laser. La figure I.10 montre un schéma récapitulatif des résultats cités ci-dessus, en notant que les différentes conditions cinétiques de croissance et d'environnement ne permettent pas de généraliser ce schéma qui reste représentatif de cas spécifiques étudiés.

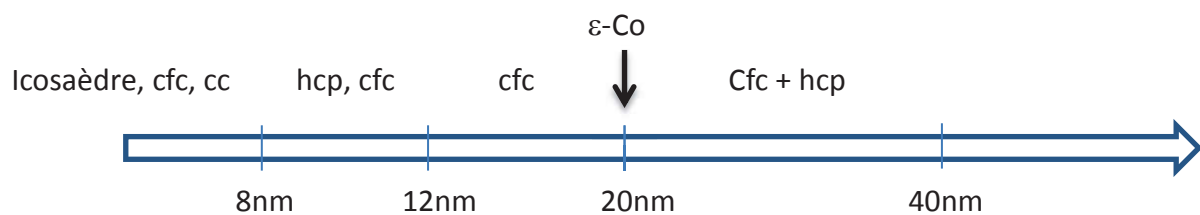


Figure I.10: Schéma récapitulatif des différentes structures expérimentalement observées pour le cobalt.

I – 3.2 Les nanoparticules d'argent

L'argent est un métal noble, il cristallise à l'état volumique en une structure cristalline fcc. Cependant à l'échelle nanométrique différentes structures (cristallines et non cristallines) ont été identifiées numériquement et expérimentalement, fonction de la taille, des conditions expérimentales de préparation et des méthodes de modélisation. Par simulation par DM, il a été trouvé qu'une nanoparticule d'Ag ($N < 1415$, $D \approx 3.6\text{nm}$) favorise une structure icosaédrique tandis qu'une structure cristalline (cuboctaédrique) est plus favorable au-delà de 2057 atomes (4.1nm) [Amano, 2009]. D'après une étude faite par Baletto et al. (2000), dans une large gamme de température et de flux d'atomes, les structures les plus stables sont les icosaèdres pour $N=55$ atomes, les décaèdres pour $N = 75$ atomes.

D'autre part, Doye et al. (2001) ont trouvé que dans le cas de cluster Lennard-Jones, la transition de l'Ih vers un Dh à 0K se fait autour d'une taille de 240 atomes et la transition du Dh vers une structure cristalline a lieu autour de 36600 atomes. En tenant compte des effets d'entropie liés à la température, ce groupe a trouvé que la transition de l'Ih vers le Dh au voisinage de la température de fusion se décale vers une taille plus importante de 3500 atomes et du Dh vers le fcc pour une taille de 253000 atomes.

Les expérimentateurs pour leur part ont souvent identifié des structures différentes de celles attendues énergétiquement [Mayoral, 2009], montrant ainsi l'importance des conditions cinétiques de croissance (température, vitesse de dépôt, effet de support...). Par évaporation, des particules d'Ag ont été préparées en épitaxie par pulvérisation cathodique sur un substrat de SrTiO_3 . Après recuit à 700 K, une morphologie icosaédrique a été mise en évidence pour des agrégats de 6nm de diamètre [Zhang, 2011]. Par différentes méthodes chimiques, des nanoparticules d'Ag de tailles comprises entre 1 et 10nm [Murali Mohan, 2010], ou entre 10 et 15nm [Shrivastava, 2007], présentent une structure fcc. D'autres particules libres d'Ag ont été préparées par agrégation sous gaz inerte [Reinhard, 1997b]. Les particules de taille inférieure à 3nm étaient essentiellement de types fcc et Dh, les particules de taille comprise entre 3 et 5nm sont Ih et Dh, les particules de plus grande taille, entre 7 et 10nm sont des particules multidomaines fcc ou alors Ih. L'auteur a attribué la présence de nanoparticules icosaédriques pour des tailles plus importantes à des cinétiques de formation rapides (fort taux de nucléation et baisse rapide de la température).

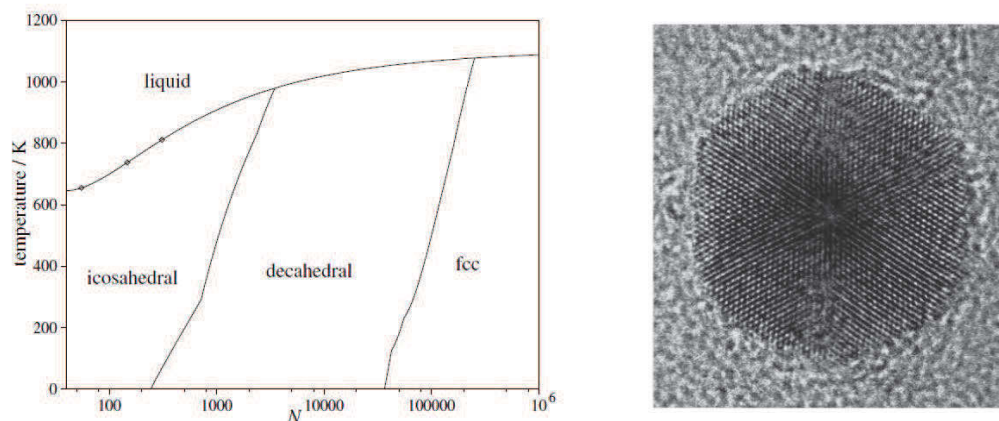


Figure 1.11 a-Diagramme de phase des particules d'Ag selon Doye et al (2001), images HRTEM de particules d'Ag obtenues par condensation en vol par Reinhard et al (1997b).

Théoriquement Baletto et al. (2001) ont étudié par simulation par DM la croissance de particules d'Ag en considérant des conditions proches de celles de Reinhard et al. (1997b) afin d'essayer d'apporter une explication au fait qu'une structure non cristalline peut être obtenue pour des grandes tailles. Les calculs ont été faits en considérant une croissance à cinétique rapide et pour des températures comprises entre 350K et 650K. Pour des particules de 150 atomes, la structure stable est l'Ih pour les basses et hautes températures. Il n'existe qu'une étroite gamme de température $400\text{K} < T < 550\text{K}$ pour laquelle la structure Dh est la structure stable. Au-delà de cette taille la nanoparticule croît vers une structure fcc si $T > 650\text{K}$. Pour $400\text{K} < T < 500\text{K}$ les nanoparticules vont croître selon la séquence $Ih \rightarrow Dh \rightarrow Ih$. La première transition a lieu entre 55 et 75 atomes alors que la seconde a lieu autour de 100 atomes si $T < 400\text{K}$ et autour de 200 atomes si $T > 400\text{K}$. La transition $Dh \rightarrow Ih$ peut se faire selon deux modes, tous deux initiés à la surface des nanoparticules avec la nucléation superficielle soit d'îlots soit d'une couche superficielle. Dans le premier cas, un nouvel axe de symétrie 5 apparaît entraînant la transformation interne de la particule ce qui conduit à la formation d'un icosaèdre métastable. Une fois la structure Ih métastable obtenue, elle pourra être conservée via une croissance de type couche par couche. Il n'y a qu'une très étroite gamme de température $550\text{K} < T < 600\text{K}$ pour laquelle le décaèdre est obtenu entre 170 et 550 atomes. Dans ce cas la transformation $Ih \rightarrow Dh$ (autour de 200 atomes), n'est possible qu'à haute température proche de la température de fusion du cluster. D'après les auteurs, ceci est dû au fait que pour $N > 150$ atomes, une telle transition nécessite le passage par une phase intermédiaire de quasi fusion du cluster. Enfin en dessous de 400K la structure Ih est conservée jusqu'aux plus grandes tailles et conduit à des icosaèdres présentant des défauts.

Ainsi, pour une grande vitesse de dépôt, Baletto et al. (2001) ont expliqué la prédominance possible d'une structure Ih pour des clusters de grande taille. Les mêmes auteurs ont observé la présence d'une structure cristalline mais dans de moindre proportions. Pour $T < 450\text{K}$, la croissance de la structure Dh est asymétrique, ceci entraîne le déplacement vers le bord de l'axe 5, allant jusqu'à sa disparition. Pour des températures supérieures à 650K, entre 200 et 300 atomes les structures Dh et fcc sont d'un point de vue énergétique en compétition. A haute température, la particule finit par passer dans la structure fcc.

Pour des particules d'Ag de même taille, mais qui sont issues d'un refroidissement après une croissance en phase liquide, les résultats obtenus dépendent de la vitesse de refroidissement. Les particules sont cristallines et non cristallines pour une taille de 2 à 3nm et sont seulement cristallines à grande taille [Balleto, 2002b]. Ce résultat est en opposition avec le résultat de Doye et al. (2001) qui favorise plus une structure non cristalline à haute température.

Par simulation par DM Qi et al. (2008) ont trouvé qu'indépendamment de la vitesse de refroidissement (2.10^{11}K/s , 2.10^{12}K/s , 2.10^{13}K/s) une particule amorphe d'Ag de 429 atomes en phase liquide, à $T = 1300\text{K} > T_{\text{fusion}}$ cristallise à 300K directement en une structure fcc, sans aucun passage par une structure intermédiaire icosaédrique. D'après eux, la vitesse de refroidissement affecte la relaxation de la structure finale plutôt que la structure elle-même. Par exemple plus la vitesse est élevée plus la particule amorphe met de temps pour se relaxer dans sa structure fcc. La particule est dans un état métastable dû à la cinétique, mais vu sa faible taille, l'énergie des atomes de surface est suffisante pour qu'une relaxation ultérieure mais spontanée se produise à 300K. Ils concluent donc qu'une particule d'Ag de 2.3 nm, de structure fcc pourra être obtenue à partir d'une phase liquide soit directement par un refroidissement relativement lent, soit après un temps suffisant permettant la relaxation après un rapide refroidissement.

D'autre part une autre étude [Labato 2009] par simulation par DM a montré qu'une nanoparticule d'Ag amorphe de 2869 atomes (4.4nm) se réorganise essentiellement en une structure cristalline compacte fcc ou hcp si la vitesse de refroidissement est de $\approx 1.5.10^{12}\text{K/s}$ mais elle conserve une structure amorphe instable si la vitesse est plus grande $\approx 1.5.10^{13}\text{K/s}$. Une vitesse de refroidissement plus rapide limite la diffusion atomique et par conséquent la réorganisation structurale de la particule est aussi limitée. Cette dépendance structure-vitesse de refroidissement a été mise en évidence aussi par Tian et al. (2008) pour des particules de

500 atomes d'Ag en phase liquide ($T=1973\text{K}$) refroidies par différentes manières jusqu'à 273K . Ils ont trouvé que la structure hcp est prédominante lors de vitesses comprises entre de 5.10^{12}K/s et 5.10^{11}K/s mais seule la structure fcc existe pour la vitesse de 1.3810^{11}K/s . A noter aussi que les phases hcp et fcc sont d'autant plus ordonnées que la vitesse est faible. Une projection stéréographique de la boîte de 500 atomes après refroidissement à la vitesse de 5.10^{11}K/s , a montré une succession ordonnée de plans de type ABCB qui n'est ni fcc (ABAB...) ni hcp (ABCABC...). Ils en déduisent donc la coexistence des phases fcc et hcp est au sein d'un même système conduisant à une succession des plans ABCB, ABCB.

I – 3.3 Les nanoparticules de CoAg

A l'échelle du massif le système cobalt-argent est complètement immiscible. Si l'on suppose que cette propriété se retrouve lorsque ces éléments composent une nanoparticule, une ségrégation de l'argent en surface est attendue du fait de son énergie de surface plus faible. Cette particularité placerait alors l'élément magnétique (le cobalt) au cœur, entouré par l'élément non magnétique (l'argent). Mais tout comme d'autres systèmes bimétalliques immiscibles (Ag-Ni, Ag-Cu, Au-Ni,...) différents degrés de miscibilité peuvent être obtenus par le confinement à l'échelle nanométrique. Le désaccord des paramètres de maille des deux métaux constituant ces systèmes est assez important, ce qui permet généralement une stabilité de la cohésion des atomes de plus petite taille au centre (Ni, Cu, Co...) de la particule et une ségrégation de l'espèce de plus grande taille à l'extérieur. Cependant la stabilité d'une telle configuration reste en forte dépendance avec la taille des NPs, leur composition, leur structure, et les différentes conditions d'élaboration.

I – 3.3.1 Travaux numériques

Plusieurs études numériques ont porté sur le système CoAg montrant des configurations chimiques et des structures différentes dépendant tout d'abord de la taille mais aussi de la composition. Ainsi le plus fréquemment on retrouve des configurations chimiques soit de type cœur coquille avec un cœur centré (configuration isotrope) ou décentré (configuration dite asymétrique) soit de type Janus avec une démixture totale des deux espèces au sein de la particule (configuration dite de Janus) ou avec une démixture des deux espèces mais présentant une fine coquille du métal A autour du métal B (configuration dite Janus-like). Il

apparaît aussi des configurations de type multicoquilles alternées ou encore des structures avec des ségrégations localisées.

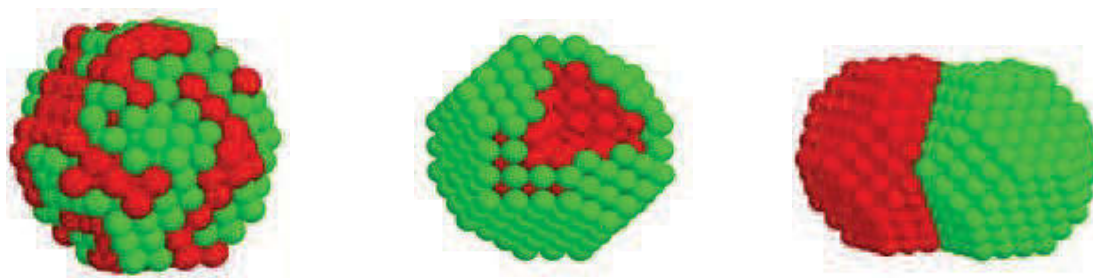


Figure I.12 : Schéma des différentes configurations chimiques a- alliée, b- cœur coquille et c- Janus

Croissance-coalescence

Basées sur des simulations par dynamique moléculaire en considérant soit une croissance de particules par apport d'atomes de Co sur une particule initiale d'argent dans une gamme de température entre 450K et 650 K, soit par solidification d'une goutte de CoAg Parsina et al. (2010) ont montré que la configuration chimique ne dépendait pas du mode de croissance mais uniquement de la concentration des métaux. Ainsi le minimum de concentration de cobalt nécessaire pour obtenir une configuration cœur Co – coquille Ag (Co@Ag) est de 40% pour une taille de particule allant de 201 à 309 atomes et de 15% pour une particule de plus petite taille. En dessous de ce seuil la configuration est de type Janus-Like ($(Co :: Ag)@Ag_{monocouche}$). De plus leurs résultats montrent que la configuration chimique d'une NP de CoAg peut être contrôlée par sa composition. Ainsi l'ajout d'atomes d'argent sur un cluster de configuration cœur/coquille aboutit à une transition vers une configuration Janus-Like et vice versa.

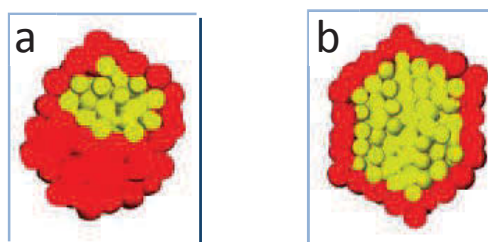


Figure I.13 : différentes configuration chimiques du système CoAg en fonction de la composition et de la taille des particules : a) Janus-Like d'un cluster de 201 atomes avec 25% de Co et b) cœur/coquille d'un cluster de 309 atomes avec 50% de Co. [Parsina, 2010]

La configuration atomique de systèmes bimétalliques générés par collisions de nanoparticules a également été étudiée. Ainsi Mariscal et al. (2008) ont montré qu'une particule $Co_{50}Ag_{50}$

formée lors de la collision de deux clusters primaires $Ih_{Co_{147}}$ et $Ih_{Ag_{147}}$ arrivait après diffusion atomique au sein de la particule à adopter une configuration de type cœur/coquille Co@Ag (figure I.17).

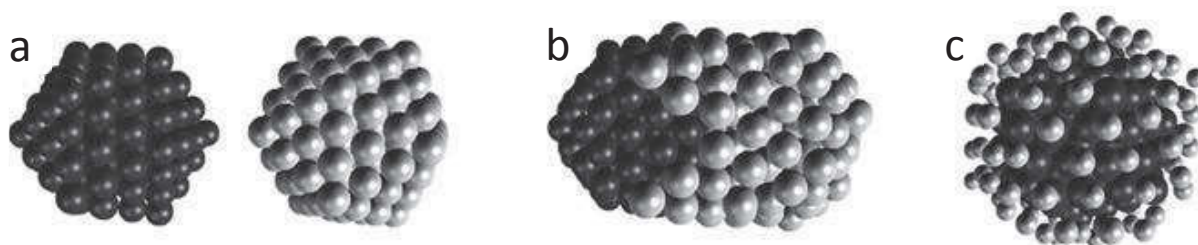


Figure I.17 : évolution du mécanisme de coalescence : a- étape initiale, b-étape de diffusion, c- configuration finale du cluster Co@Ag (sphère noire Co et sphère gris Ag) [Mariscal, 2008]

Structures d'équilibre

Van Houf et al. (2005) ont mentionné un seuil plus petit pour la stabilisation d'une configuration Co@Ag à température ambiante. Pour des clusters de 200 à 500 atomes, une concentration de cobalt de 25% est suffisante pour permettre une occupation du cobalt au centre du cluster. Par ailleurs une particule contenant plus de 1000 atomes préfère une configuration isotrope cœur/coquille au-delà de 10% Co. Dorfbauer et al. (2006) ont encore identifié une configuration Co@Ag pour un cluster de 864 atomes (2.8nm) en signalant qu'une concentration d'argent plus grande que 30% est nécessaire pour assurer une couverture complète du cœur de cobalt.

Ces résultats ont été expliqués par ces différents auteurs par deux effets énergétiques qui entrent en compétition : l'énergie de cohésion du cobalt et l'énergie de surface de l'argent qui conduit à une tendance pour l'argent à se ségréger à la surface. Un atome de Co inséré dans une particule d'Ag a tendance à se placer sur un site se situant sous la surface d'Ag, ce site forme un centre de nucléation pour les atomes entrants suivants. La tendance de l'argent à se ségréger favorise le phénomène de croissance asymétrique du cobalt sous la surface de type Janus Like. L'arrangement chimique tend vers une configuration plus isotrope de type cœur Co coquille Ag au-delà de la concentration seuil du cobalt. La forte différence de paramètres de maille entre les deux métaux est aussi invoquée induisant une forte relaxation à l'interface Co-Ag. Ces relaxations s'expriment en termes de contractions pour l'Ag qui sont déterminées en mesurant les distances Ag-Ag des premiers voisins. La distance Ag-Ag est plus proche de la valeur du massif (2.89 Å) dans la configuration asymétrique lorsque la concentration en Co

est faible (2.87 Å) que pour la configuration cœur-coquille (2.86 Å). La dilation des distances interatomiques du cœur est également observée avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche externe d'argent, de même une contraction des distances aux premiers voisins dans la coquille d'argent est corrélée à la concentration du cobalt dans la nanoparticule. La plus forte contraction de la distance aux premiers voisins (de l'ordre de 2% par rapport à la valeur du massif) est observée dans les petits clusters avec une forte concentration du cobalt. Ainsi si l'on considère des nanoparticules de 200 atomes Van Hoof et al. (2004) ont montré que pour 1 à 20 atomes de cobalt dans la particule d'argent, ces atomes se placent dans une position directement sous la première couche de surface d'Ag par groupe de moins de 5 atomes. La position centrale de la particule est occupée par de l'argent.

Parsina et al. (2010) ont aussi étudié l'effet de la structure. Leurs résultats montrent que la localisation de l'atome de Co en dessous de la surface d'Ag est énergétiquement la plus stable dans une structure cristalline TOh ou dans un Dh, tandis que dans un Ih la position centrale est plus favorable. Van Houf et al. (2004, 2005) ont aussi étudié le cas de 10 atomes de cobalt dans un cluster sphérique de 200 atomes et dans une structure cristalline TOh₂₀₁. Dans le cluster sphérique les atomes de Co forment un seul agglomérat sous la surface d'Ag alors qu'ils se partagent généralement en deux groupes sous deux facettes opposées {111} dans la structure cristalline TOh₂₀₁.

En réduisant la taille, une structure icosaédrique est généralement favorable. C'est dans ce contexte que Rossi et al. (2009) ont cherché par optimisation globale la structure et la configuration chimique qui minimisent l'énergie pour des clusters CoAg dans une large gamme de composition et pour un nombre d'atomes total N inférieur à 150 et dont la taille est proche des nombres magiques de l'Ih et de ses isomères. La configuration cœur (Co)/coquille(Ag) a été identifiée comme étant la plus stable pour toutes les nanoparticules étudiées. Pour N<55 atomes la structure polyicosaédrique est plus favorable alors que pour les plus grandes tailles deux structures icosaédriques (Mackay-Ih (M-Ih) et anti Mackay-Ih (aM-Ih)) entrent en compétition. Pour cette gamme de taille, les distances interatomiques Ag-Ag se trouvent très contractées dans un M-Ih, de valeur moyenne 2.81Å. Dans un aM-Ih (structure moins compacte), le désordre est plus important et la valeur moyenne est entre 2.85et 2.95Å (Fig I.14).

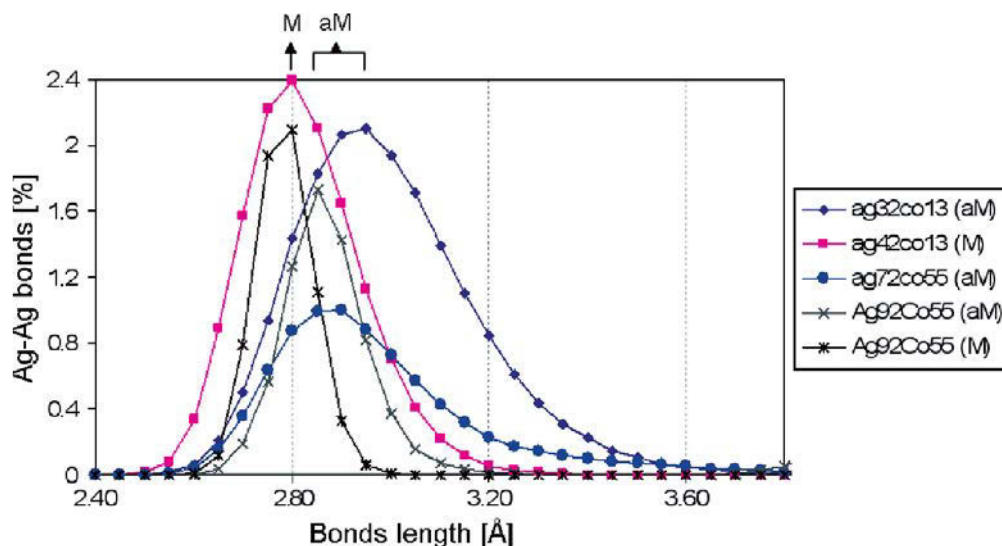


Figure I.14 : la distribution des liaisons Ag-Ag dans les structure M-Ih et aM-Ih (Rossi, 2009)

Des études en température ont aussi montré des changements de configuration chimique en température aussi très dépendante de la concentration des métaux.

Qiang et al. (2009) ont montré que des contributions entropiques sont nécessaires pour stabiliser une configuration cœur/coquille de composition intermédiaire pour un cluster de 201 atomes. En effet, après relaxation à 200K de configurations initiales chimiquement désordonnées, il n'y a pas d'effets remarquables de la température pour les deux cas extrêmes de fortes et faibles concentrations en Co (10, 20, 70, 80 et 90%) (figure I.15).

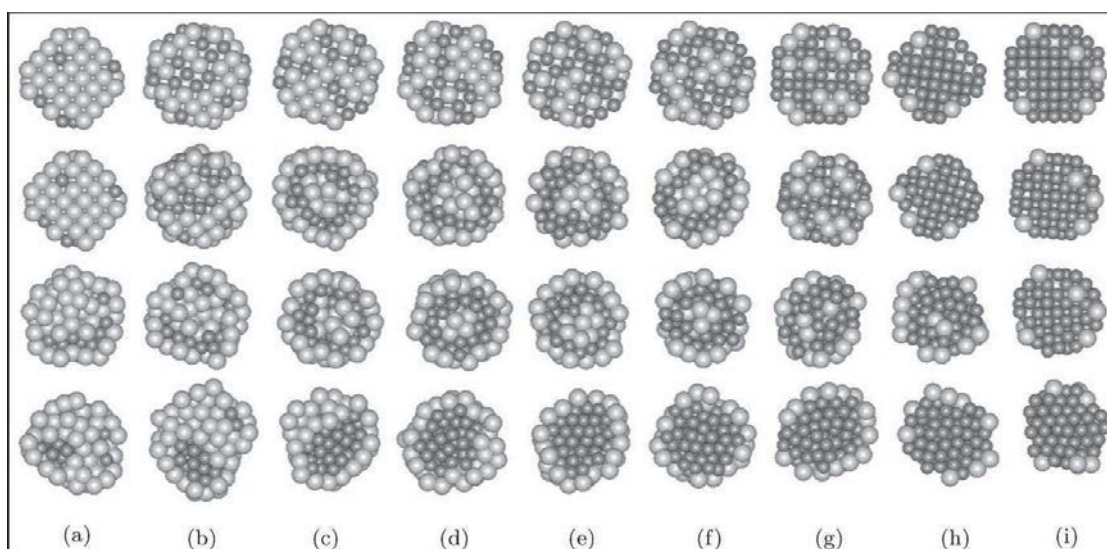


Figure (I.15) : Nanoparticules de CoAg de 201 atomes pour différentes concentrations de cobalt : la première colonne d'agrégats est à 10%Co et les autres sont obtenues par pas de 10%Co. La première ligne représente la configuration de départ. La deuxième, la troisième et la quatrième ligne représentent respectivement les configurations d'équilibre obtenues après simulations aux températures 200, 500 et 1000 K. Les atomes de cobalt sont en gris foncé, ceux d'argent en gris clair [Qiang, 2009].

Cependant pour une concentration de Co intermédiaire entre 30 et 60% Qiang et al. (2009) montrent le passage à des configurations de types multicoques Ag-Co-Ag. Dans une telle configuration le cobalt en position intermédiaire couvre complètement le cœur d'argent. Ces configurations sont stables même à 500K. Entre 500 et 1000K, l'énergie thermique gagnée par le cobalt est suffisante pour permettre une transition vers une configuration cœur coquille Co@Ag pour des concentrations comprises entre 40 et 70% de Co. Pour une équi-composition ($Ag_{50}Co_{50}$)₂₀₁ la structure multicoque est maintenue stable jusqu'à 700K (Figure I.16a) puis la transition vers une configuration cœur/coquille apparaît pour une température de 800K.

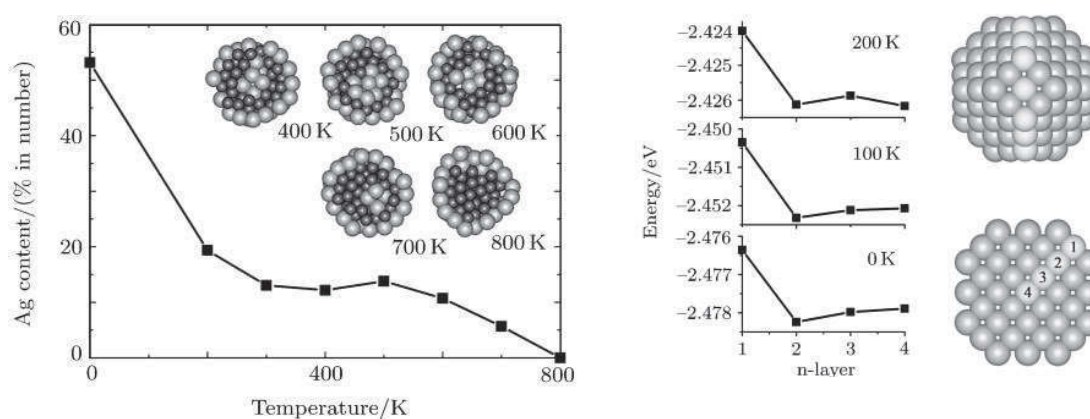


Figure I.16 : a-Variation de la concentration d'Ag dans le cœur de la nanoparticule après relaxation à différentes température. b- variation de l'énergie par atome pour $Ag_{200}Co_1$ en fonction de la position de la couche contenant l'atome Co (en couleur claire) : 1, 2, 3 et 4 respectivement à la surface, sous la surface, première couche au-dessus de l'atome centrale et au centre du cluster (Qiang et al. 2009)

Pour une concentration de 30% de cobalt, il y a stabilisation à 1000K en une configuration de type Janus-like. A 1000K, entre 10—20 %Co la formation d'amas par les atomes du cobalt est beaucoup plus prononcée qu'à 500K. A noter que pour les mêmes tailles, jusqu'à 201 atomes, et pour des compositions allant jusqu'à 10% Co, Van Hoof et al. (2004) ont observé des amas de cobalt près de la surface dont la taille augmente avec la température. Ces amas se fragmentent pour occuper plus d'espace dans la structure mais restent proches de la surface. Ces agglomérations d'atomes de cobalt occupent des sites au-dessous des facettes de faibles coordinations, de type carré, où l'énergie nécessaire pour déplacer les atomes d'argent est plus faible comparée aux atomes des facettes de type hexagonal.

I – 3.3.2 Travaux expérimentaux

D'un point de vue expérimental, selon les conditions d'élaboration les nanoparticules peuvent se figer dans des états métastables et des traitements thermiques peuvent parfois permettre la relaxation vers l'équilibre thermodynamique. Principalement les modes de synthèse utilisés par les expérimentateurs peuvent être classés en deux catégories. L'une permet une synthèse simultanée des deux espèces chimiques sans aucune préférence et l'autre présente un décalage temporel, où l'un des deux métaux sera formé avant l'autre. Ce mode de formation dépendra par exemple des cinétiques de réaction lors de l'élaboration par voie chimique ou alors du mode de dépôt, dépôt séquentiel ou co-dépôt lors de l'élaboration par voie physique. Dans la bibliographie certains résultats peuvent parfois paraître différents pour des particules synthétisées par la même méthode. Les techniques de caractérisation utilisées pour interpréter les résultats peuvent être à l'origine de telles différences. La détermination des structures est souvent effectuée à partir de résultats de diffraction des rayons X ou microscopie électronique, parfois elles sont issues d'interprétation de propriétés optiques de l'argent, magnétiques du cobalt ou magnéto-optiques.

Techniques en phase vapeur

Parent et al. 1996 et Négrier et al. 2001 ont préparé deux séries de particules de cobalt par vaporisation laser (condensation en vol dans une atmosphère He+Ar) avec les mêmes conditions expérimentales. L'une des deux a été insérée dans une matrice d'argent et l'autre déposée sur des grilles MET (a-c/Cu) et recouverte par une couche d'oxyde de silicium SiO_x . Le diamètre (3nm) trouvé par MET pour cette dernière série est en excellent accord avec le diamètre déduit par mesure GISAXD sur les particules de Co dans la matrice d'Ag. De plus la taille des domaines magnétiques a été estimée à 2.7nm. Par ce résultat les auteurs concluent à une forte immiscibilité du Co dans la matrice d'argent. Par GIXD une structure fcc a été identifiée pour des particules de Co de 2.8 nm qui présente la morphologie d'un TOh. Les analyses par mesures EXAFS ($\text{Co}_{2.8\text{nm}}$ dans une matrice Ag) donnent un nombre de 11 plus proches voisins de liaisons de types Co-Co et 1.4 plus proches voisins de liaisons de types Co-Ag. Ces résultats ont été interprétés par une ségrégation de type $\text{Co}_{\text{TOh}(128\text{atomes})} @ \text{Ag}$. L'hypothèse a été renforcée par mesure in-situ XPS pour des clusters Co/Si, Ag/Si et $\text{Co}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{Si}$ (obtenus par évaporation laser d'une cible $\text{Co}_{50}\text{Ag}_{50}$). Les pics de photoémission d'Ag pur et de Co pur sont comparables à ceux du $\text{Co}_{50}\text{Ag}_{50}$ (2.3nm) ce qui caractérise une

phase de non miscibilité Co-Ag [Tuillon-Combes, 2004]. La structure fcc des deux métaux a été identifiée par diffraction électronique et la composition $\text{Co}_{57}\text{Ag}_{43}$ par RBS et EDX. Selon les auteurs, l'hypothèse d'une telle configuration doit aboutir à une coquille de plus d'une monocouche où le cobalt est complètement enrobé. Par ailleurs les analyses EXAFS de tels clusters insérés dans une matrice MgO ont montré une forte contribution de liaisons Co-O et les mesures magnétiques révèlent aussi la présence de ce type de liaison. Mais cette configuration est mise en doute dans un autre article de ce groupe [Favre, 2004]. Plus récemment des mesures XPS sur des particules $\text{Co}_{50}\text{Ag}_{50}$ (2.6 nm) insérées dans une matrice de SiO_2 montrent des pics de photoémissions caractéristiques de liaisons de type Co-Si et d'un alliage ternaire CoAgSi mais sans contribution de cobalt métallique. Ces résultats ont été interprétés par une instabilité complète d'une configuration cœur/coquille dans une matrice SiO_2 [Tuillon-Combes, 2013]. Des particules $\text{Co}_{50}\text{Ag}_{50}$ de 1.9-3.3 nm de diamètre, insérées dans une matrice d'alumine ont été élaborées par ablation laser par Gaudry et al. (2003). Les mesures optiques montrent un élargissement et un décalage du pic de résonance plasmon de surface vers les petites valeurs énergétiques par rapport à l'Ag pur. L'auteur suggère la configuration chimique $\text{Co}_{0.5}@\text{Ag}_{0.5}$ en se basant sur un modèle de calcul théorique, qui a pu reproduire avec cette configuration les comportements optiques mesurés expérimentalement.

Techniques chimiques

Par réduction chimique dans une solution aqueuse, des particules de $\text{Co}@\text{Ag}$ d'une taille de 7.1 nm ont été préparé par Garcia-Bastida et al. (2005). Le cœur de cobalt a été formé par une première étape suivie par l'addition de l'argent. Par des analyses EXAFS le nombre d'atomes de cobalt dans le cluster a été trouvé d'approximativement 10 atomes, majoritairement oxydés (Co_3O_4). La structure identifiée par diffraction des rayons X est cristalline fcc pour l'argent et amorphe pour le cobalt. Après un traitement thermique de 100°C jusqu'à 500°C le cobalt s'est cristallisé et la taille a évolué jusqu'à 23 nm. Des liaisons de l'ordre de 3 Å déterminées par EXAFS ont été attribuées à des liaisons de type Co-Ag. Par ailleurs par formation séquentielle de cobalt puis d'argent des particules $\text{Co}@\text{Ag}$ ont été préparées par dispersion de deux liquides immiscibles (microemulsion method) [Garcia-Torres, 2010]. L'existence de cobalt métallique et d'une phase d'oxyde cobalt a été mise en évidence par analyse XPS. Les particules Co : Ag (1 : 1.5) et Co : Ag (1 : 2.5) ont respectivement des tailles moyennes de 3 nm et 5 nm. Par imagerie HRTEM la structure multi-maclée ou poly cristalline des NPs a été mise en évidence. Ces images montrent la localisation du cobalt au centre des particules et de

l'argent aux interfaces. Des anneaux de diffraction électronique montrent une structure fcc pour l'argent et la structure hcp pour le cobalt. Le diffractogramme ne montre pas de pics de diffraction caractéristique du cobalt, les auteurs utilisent ceci comme argument pour renforcer son hypothèse de la configuration Co@Ag.

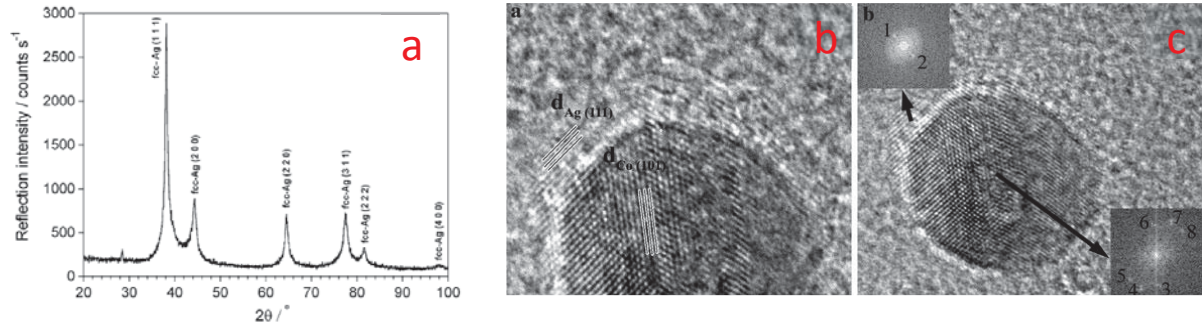


Figure (I.18) : caractérisation des nanoparticules Co : Ag (1 :1.5) : a) par DRX. B et c) image HRTEM : détermination des distances inter-plan par :b) mesure directe de distance entre les franges du réseau, c)-par FFT. [Garcia-Torres, 2010]

Des particules $Ag_{55}@Co_{45}$ polycristallines ont été synthétisées par Sobal et al. (2002) par une technique utilisée en chimie des colloïdes. Le cœur d'argent est de 8 nm de diamètre et la taille totale moyenne des particules est de 11.5 nm. La structure fcc de l'argent a été déterminée par diffraction X et la structure fcc du cobalt par analyse par diffraction électronique. La répartition des éléments chimiques au sein des particules a été analysée par EELS au seuil $M_{4,5}$ de l'Ag (a) et $L_{2,3}$ du cobalt (b). Les cartes élémentaires montrent une configuration de type cœur d'argent avec une coquille plutôt incomplète de cobalt. Les auteurs attribuent la structure de type Ag@Co à la cinétique de réaction qui permet l'agglomération de l'argent avant la formation du cobalt. D'après les auteurs l'analyse au seuil du cobalt montre l'absence d'une phase oxydée de cobalt.

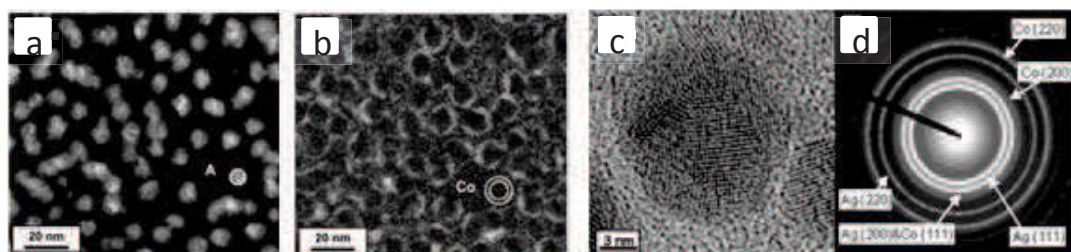


Figure 1.19 : les cartographies EELS : a- au seuil $M_{4,5}$ de l'Ag et b- au seuil $L_{2,3}$, c- image HRTEM d'une particule bimétallique (CoAg) polycristalline avec d-son diagramme de diffraction électronique [Sobal, 2002].

Par la même méthode d'autres particules $Ag_{30}@Co_{70}$ de 18nm de diamètre ont été étudiées. Les résultats des analyses HRTEM et de diffraction des rayons X permettent d'identifier la structure fcc de l'Ag et hcp du Co. Des mesures magnétiques ont montré une diminution de l'aimantation à saturation significative d'une augmentation de l'anisotropie de surface. D'après les auteurs une couche d'oxyde de cobalt peut être à l'origine de l'anisotropie additionnelle mais la structure en facettes engendre également un désordre directionnel des spins de surface. [Crisan, 2003]

La même équipe [Crisan, 2006] a aussi montré que pour des particules $Ag_{30}@Co_{70}$ et $Ag_{55}@Co_{45}$ respectivement de taille moyenne de 15.2nm et 13.1 nm, les tailles des domaines cristallins déterminés par diffraction des rayons X étaient de 4.5 et 4.2nm respectivement pour $Ag_{30}@Co_{70}$ et $Ag_{55}@Co_{45}$. Par analyse des images HRTEM ils ont déterminé une structure fcc de l'Ag au centre des particules multidomaines et une structure hexagonale du cobalt qui occupe les zones périphériques.

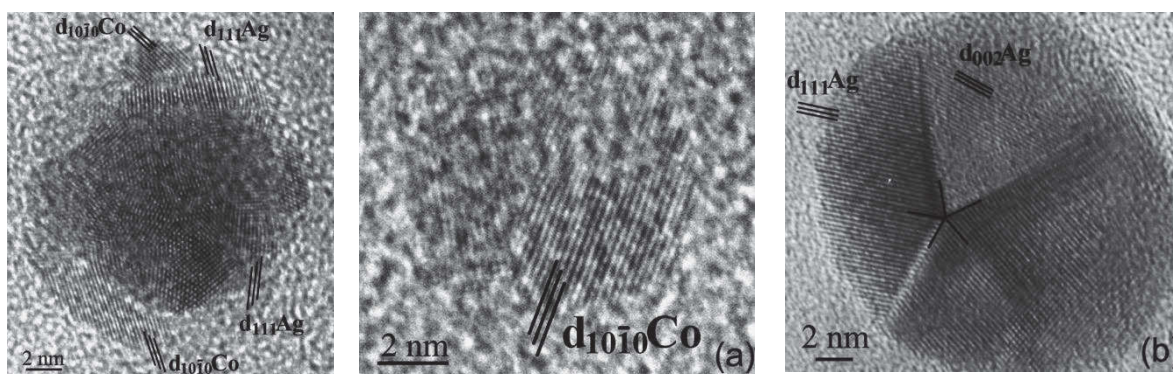


Figure (I.16) : images HRTEM : a- particule poly-cristalline bimétallique $Ag_{55}Co_{45}$ où le Co apparaît en périphérie autour de l'Ag, b- particule mono-cristalline de Co pur, c-particule d'Ag pur présentant une structure possédant une symétrie cinq [Crisan, 2006].

Les mesures magnétiques des particules indiquent la présence d'une phase antiferromagnétique CoO isolée ou en interface avec la phase ferromagnétique du cobalt métallique. De plus ils font l'hypothèse que la forte anisotropie de surface provient d'une part de la présence de petites particules non visible par MET, d'autre part d'une répartition dominante des atomes magnétiques en surface ($Ag@Co$). Ils suggèrent que l'anisotropie de surface est à l'origine d'une orientation radiale des spins des atomes magnétiques en surface provenant de la réduction du nombre de coordination et de la rupture de la symétrie

structurale. L'autre contribution à l'anisotropie provient de l'existence de polydomaines magnétiques, conséquence d'une structure polycristalline. Les comportements magnétiques après un recuit des particules pour 1h à 420°C montrent les caractéristiques d'une phase ferromagnétique et une réduction de l'anisotropie magnétique. D'après les auteurs ceci est directement lié à l'augmentation de la taille des particules. Dans cette dernière interprétation ils n'ont pas tenu compte d'une probabilité de transition de la configuration chimique des particules [Crisan, 2006].

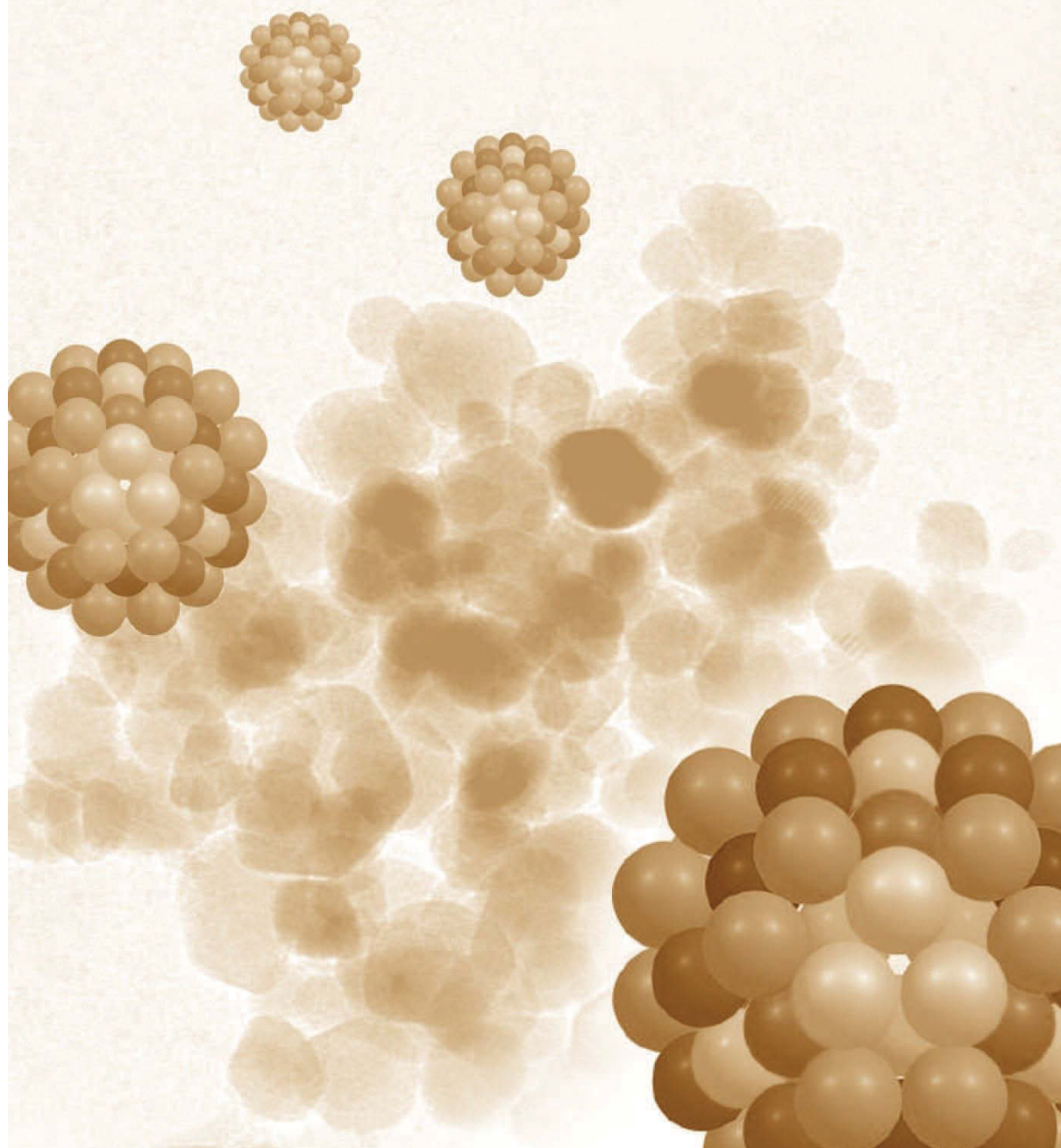
Par mesure magnétique (SQUID) Kalska-Szostko et al. (2012) ont identifié un champ d'échange bias H_{EB} caractéristique d'une interface entre les phases ferro- et antiferromagnétiques dans des particules Co_xAg_{1-x} de composition riche en cobalt (% Co > 70%). La phase antiferromagnétique est attribuée au monoxyde de cobalt. Pour une composition du métal magnétique plus faible, les particules sont chimiquement stables et les mesures magnétiques ne révèlent aucune phase d'oxyde.

Enfin Z. Parang. et al. (2012) ont préparé deux séries de particules Ag@Co. Le cœur d'Ag a été enrobé par une coquille de cobalt par réduction chimique dans une deuxième étape. La taille moyenne trouvée par MET est de 13.5nm et 27.5 nm. Une structure fcc du cœur et une structure hexagonale de la coquille ont été mises en évidence par diffraction des rayons X. La configuration chimique a été déterminée en se basant sur des mesures électrochimiques et thermiques.

Cette partie bibliographique sur le système nanométriques CoAg met en évidence l'apparente contradiction entre les résultats des études numériques, qui indiquent une stabilité de la configuration Co@Ag ou Janus et ceux des études expérimentales, qui montrent une diversité des configurations et souvent dans le sens Ag@Co sans toujours expliquer pourquoi.

Chapitre 2

Théorie et méthodes expérimentales



Sommaire du chapitre II

II – 1 Elaboration de nanoparticules **41**

II – 1.1 Méthodes par voie chimique **42**

II – 1.2 Méthodes par voie physique **42**

II – 1.2.1 Dépôt d'agrégats 43

II – 1.2.2 Dépôt d'atomes 43

II – 1.2.2.1 Evaporation thermique sous ultravide 44

II – 1.2.2.2 Thermodynamique de croissance en mode de dépôt d'atomes 44

II – 1.2.2.3 Cinétique de croissance : processus atomiques. 46

II – 1.2.2.4 Dispositif de dépôt sous ultravide 49

II – 2 Diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles en incidence rasante **54**

II - 2.1 Contexte et intérêts pour les nanoparticules supportées **54**

II – 2.1.1 Intérêt de la diffusion en incidence rasante 54

II – 2.1.2 Amplitude diffusée dans l'approximation cinématique 56

II – 2.1.3 Particularités de l'incidence rasante 57

II- 2.2 Diffusion aux petits angles en incidence rasante **59**

II – 2.2.1 Géométrie et Théorie DWBA 59

II – 2.2.2 Intensité diffusée par une assemblée de nanoparticules 62

II – 2.2.2.1 Cadre général 62

II – 2.2.2.2 L'approximation de monodispersité locale LMA: 64

II – 2.2.3 Facteur de forme 65

II – 2.2.4 Fonction d'interférence 72

II – 2.2.5 Procédure d'analyse des spectres GISAXS 74

II – 2.3 Diffusion des rayons X aux grands angles **75**

II – 2.3.1 Poudres nanocristallines et Fonction de Debye 76

II – 2.3.3 Simulation de la structure des nanoparticules et des spectres de diffusion 79

II- 2.4 Dispositifs expérimentaux **82**

II – 2.4.1 Caractéristiques des instruments : Chambres UHV et Détections 83

II – 2.4.1 Conditions d'optimisation de la détection et traitement de données 85

II – 3 Microscopie électronique **87**

II – 3.1 Morphologie et structure des nanoparticules : Microscopie en mode conventionnel **89**

II – 3.2 Configuration chimique des nanoparticules. **90**

II – 3.2.1 Analyse chimique par EDS 90

II – 3.2.2 Imagerie filtrée en énergie (EFTEM) 91

II – 3.2.3 Imagerie en champ sombre annulaire à grands angles (HAADF): 92

Ce chapitre décrit les méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse. Dans une première partie, après l'énoncé des grandes voies d'élaboration utilisées pour la fabrication des nanoparticules, l'élaboration par évaporation sous ultravide, méthode utilisée pour ce travail, sera décrite. La description sera faite d'un point de vue des mécanismes cinétiques et thermodynamiques mis en jeu et d'un point de vue expérimental avec la description du dispositif mis en œuvre.

Dans la deuxième et troisième partie les techniques expérimentales permettant la description structurale, chimique et morphologique des nanoparticules seront décrites. Compte tenu de la taille des particules, du nombre de particules sur le support, il est nécessaire de mettre en œuvre des techniques appropriées à la taille et à la dilution des systèmes. Ces techniques ont pu être mises en œuvre dans différents laboratoires et sur différentes lignes de lumière en rayonnement synchrotron. Ainsi seront principalement décrites les techniques de diffusion des rayons X : GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering), GIWAXS (Grazing Incidence Wide Angle X-Ray Scattering) nommé aussi GIXD (Grazing Incidence X-Ray Diffraction) dans le texte et de microscopie électronique : METHR (Haute Résolution), EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy), HAADF (High Angular Annular Dark Field). Dans ce chapitre seront aussi présentées différentes simulations de spectres de diffusion des rayons X permettant d'appréhender l'effet de certains paramètres morphologiques ou structuraux. Nous ne décrirons pas la technique XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) car elle n'a été utilisée que ponctuellement pour ce travail.

II – 1 Elaboration de nanoparticules

Les techniques permettant la fabrication de nanomatériaux sont nombreuses et sont généralement regroupées en deux grandes catégories : « top down » et « bottom up ».

L'approche top down consiste en une succession de réduction de taille ou une miniaturisation de microsystèmes jusqu'à l'échelle nanométrique. Comme technique utilisant cette approche on peut trouver la métallurgie des poudres qui regroupe des procédés mécaniques, la lithographie issue de la microélectronique...

Les méthodes dites « bottom up » permettent la création de structures à l'échelle atomique ou moléculaire en assemblant la matière atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. Ces méthodes sont classées en deux catégories : Les méthodes d'élaboration par voie chimique et celles par voie physique.

II – 1.1 Méthodes par voie chimique

Les méthodes chimiques sont simples à manipuler et permettent souvent d'obtenir des nanomatériaux en grande quantité. Elles permettent d'obtenir des nanoparticules libres à l'état de poudres relativement faciles à disperser dans un liquide. Les plus couramment utilisées sont : la réduction chimique de sels métalliques, la décomposition thermique ou photochimique, la réduction électrochimique... . Principalement elles consistent en une décomposition de précurseurs moléculaires ou une réduction d'un sel métallique contenant les éléments composants les futures particules. Les éléments libérés lors d'une réduction, d'une décomposition thermique ou d'une irradiation ne sont pas stables au sein de la phase où se produit la réaction chimique et vont alors précipiter, en formant un solide poly-cristallin de petite taille. Pour limiter la taille des nanoparticules, il faut inhiber leur coalescence, et donc utiliser des stabilisants séparant les particules entre elles, qui peuvent être des matrices poreuses, des micelles ou des ligands. Généralement les méthodes de synthèse chimique sont peu coûteuses et permettent d'obtenir des particules avec une distribution de tailles relativement étroite et de morphologies variées. Il faut noter que leurs propriétés sont souvent influencées par leur environnement (type de matrice) ou par des post traitements d'extraction des particules en solution.

II – 1.2 Méthodes par voie physique

A l'inverse des méthodes par voie chimique, les méthodes physiques nécessitent des appareillages plus lourds ainsi que des matériels coûteux pour un rendement en nanoparticules souvent très limité. En principe les diverses méthodes physiques consistent à générer en première étape une vapeur métallique du matériau à étudier, qui peut se faire soit par un chauffage à l'aide d'un four d'un barreau métallique placé dans un creuset (source à jet ensemencé, source de Sattler (source thermique à condensation),..., soit par bombardement de la surface d'un matériau métallique par un faisceau de gaz inerte ou des impulsions laser (source à pulvérisation et source à évaporation laser). Ensuite l'agglomération en nanoparticules se fait en régime de sursaturation par un refroidissement adéquat de vapeurs chaudes. Cette étape de condensation peut se faire en vol ou sur un support, ce qui permet de distinguer deux approches : le dépôt d'agrégats préalablement formés et le dépôt d'atomes sur un support.

Les propriétés structurales et morphologiques des nanoparticules formées sont fortement influencées par le mode de refroidissement choisi et la nature des particules (libres ou déposées) [Baletto, 2005].

II – 1.2.1 Dépôt d'agrégats

Il existe plusieurs techniques qui permettent l'agglomération des nanoparticules en vol, chacune a son mécanisme propre. Mais d'une manière générale elles consistent à tremper la vapeur métallique de façon à initier la croissance d'agrégats par collisions d'atomes avec un gaz inerte. La croissance s'arrête par évacuation des particules de la région où la croissance prend place. Ainsi pour la technique à jetensemencé, la vapeur métallique sera mélangée avec un gaz inerte à haute pression (quelques atmosphères). Les nanoparticules s'agglomèrent à haute température (~température d'évaporation du métal) suite à des collisions atomiques avec le gaz inerte, et le mélange subit une détente supersonique et quasi-adiabatique. Les nanoparticules obtenues sont faiblement dispersées en taille. Par contre la technique à source de Sattler consiste à mélanger la vapeur métallique avec un gaz inerte à faible pression et refroidi à la température de l'azote liquide. Les nanoparticules obtenues à basse température ont une large distribution en taille (de quelques centaines à plusieurs dizaines de milliers d'atomes). Ces techniques sont souvent équipées d'un spectromètre en masse qui permet de sélectionner les particules en masse (en taille) et de les trier, ce qui permet de réduire la distribution en taille.

II – 1.2.2 Dépôt d'atomes

C'est un mode qui permet une agglomération des atomes directement sur un support. Le flux d'atomes généré par la source atteint la surface du substrat où différents mécanismes notamment de diffusion sur la surface activent des phénomènes de nucléation et de croissance des nanoparticules. Il existe plusieurs méthodes de dépôts d'atomes à savoir l'évaporation thermique, la décharge électrique, la pulvérisation cathodique et l'ablation laser. On peut se rapporter au livre de Rao [Rao, 2007] et à la thèse de V. Dureuil [Dureuil, 2001b)] pour plus de détails concernant ces différentes méthodes. Nous décrivons ici la méthode d'évaporation thermique que nous avons utilisée pour élaborer nos échantillons.

II – 1.2.2.1 Evaporation thermique sous ultravide

La technique d'évaporation thermique utilisée dans ce travail, consiste à évaporer des atomes à partir d'une source solide déposée dans un creuset ou sous forme d'un barreau [Bessot, 1985]. Ce type de préparation nécessite l'utilisation d'une enceinte sous ultravide. L'évaporation est réalisée soit par chauffage résistif de la cellule comportant le matériau à évaporer (mode utilisé pour évaporer les atomes de cobalt) soit par bombardement électronique notamment dans le cas où les températures de sublimation sont très hautes (mode utilisé pour évaporer les atomes d'argent). Les atomes issus de la source se déposent ensuite sur le substrat placé en vis-à-vis. Le flux d'atomes arrivant à la surface est lié à la température imposée à la source et à la pression résiduelle dans l'enceinte mais également à la distance source-substrat. Cette technique offre un bon contrôle de la vitesse de dépôt et permet de conserver une faible pression résiduelle au sein de l'enceinte de dépôt. Les vitesses de dépôt sont beaucoup plus faibles par rapport à celles que l'on peut avoir dans le cas de l'ablation laser ou de la pulvérisation cathodique [Langlois, 2008]. L'un des avantages de cette technique d'élaboration est de pouvoir contrôler séparément les flux de différentes sources d'atomes et donc la composition du dépôt. De plus, il est possible de faire des dépôts simultanés (plusieurs sources activées à la fois pour réaliser des nanostructures bi ou tri métalliques) ou des dépôts successifs de métaux pour obtenir des nanoparticules ségréguées sous certaines conditions expérimentales. La technique d'évaporation s'adapte facilement sur des lignes de lumière en rayonnement synchrotron, et permet ainsi de faire des expériences in-situ pendant la croissance ou le post traitement thermique des nanoparticules. La densité des nanoparticules, qui dépend de la température de croissance et du type de substrat, peut être contrôlée dans une certaine gamme mais cependant elle reste relativement élevée comparée aux techniques de condensation en vol. Cette forte densité peut également être un avantage pour ce qui concerne les applications comme par exemple dans le domaine de l'enregistrement magnétique puisque l'on cherche à obtenir une densité de stockage la plus élevée possible.

II – 1.2.2.2 Thermodynamique de croissance en mode de dépôt d'atomes

La croissance d'un film ou de particules par dépôt d'atomes sur un substrat est un phénomène cinétique qui n'a lieu qu'en dehors de l'équilibre thermodynamique soit dans des conditions de sursaturation d'une vapeur d'atomes métalliques. Le phénomène de croissance peut se faire selon un des trois modes illustrés par la figure II.1 :

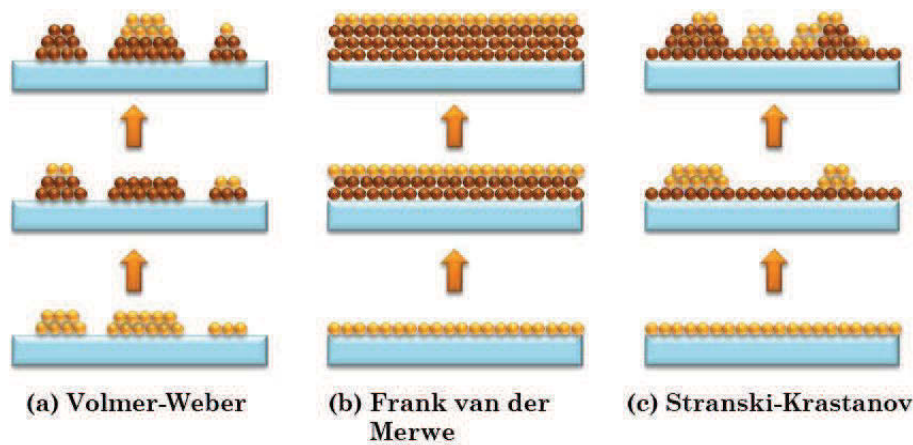


Figure (II.1) : Représentation schématique des différents modes de croissance. A gauche : en îlots (Volmer-Weber), au milieu : couche par couche (Frank-Van der Merwe) et à droite : couche plus îlots (Stranski-Krastanov)[Lantiat-Baillargue, 2006].

La nature du mode de croissance qui a lieu lors de la condensation de la phase vapeur sur une surface dépend des propriétés thermodynamiques du système substrat-adsorbat et de l'atmosphère. Plus spécifiquement c'est l'énergie libre totale du système qui favorise une croissance : bidimensionnelle de type Frank-van Der Merwe [Frank, 1949], tridimensionnelle, en îlots de type Volmer weber [Volmer, 1926] ou une croissance mixte couches et îlots de type Stranski-Krastanov [Stranski, 1938]. Cette énergie est la contribution de : l'énergie d'interface adsorbat/vide γ_0 , l'énergie d'interface substrat/vide γ_s et l'énergie d'interface substrat/adsorbat γ_i [Bauer, 1986].

Croissance 2D de Frank-van Der Merwe : L'énergie libre du système est négative lorsque les énergies d'interfaces de l'adsorbat sont petites par rapport à l'énergie d'interface du substrat avec le vide. Dans ce cas le système minimise son énergie par un mouillage complet du substrat aboutissant à une croissance bidimensionnelle en couche.

Croissance 3D de Volmer-Weber : Lorsque l'énergie du substrat non recouvert (γ_s) est inférieure à celles des interfaces de l'adsorbat (γ_0, γ_i), l'énergie libre totale est positive. Dans ce cas les atomes déposés sont plus liés entre eux qu'avec le substrat et ils le mouillent partiellement en formant des îlots tridimensionnels.

Croissance mixte de Stranski-Krastanov : C'est un mode intermédiaire entre les deux premiers modes. La croissance commence par un mouillage complet du substrat qui s'accompagne par la formation de contraintes lors de l'augmentation de l'épaisseur, à ce stade la formation d'îlots devient plus favorable énergétiquement et la croissance continue en 3D.

II – 1.2.2.3 Cinétique de croissance : processus atomiques.

Les nanoparticules étant formées de quelques atomes, la description macroscopique décrite ci-dessus par l'approche thermodynamique est insuffisante pour comprendre les processus microscopiques qui interviennent lors de leur croissance. Les nanostructures qui croissent à une température qui ne leur permet pas d'atteindre leur équilibre thermodynamique, adoptent plutôt des formes et des structures définies par les paramètres cinétiques de leur élaboration. Une description cinétique complète des étapes de nucléation et de croissance a été décrite par Venables (1973). La figure (II.2) montre quelques processus atomiques responsables de l'évolution du système vapeur métallique-substrat lors des différentes étapes de croissance.

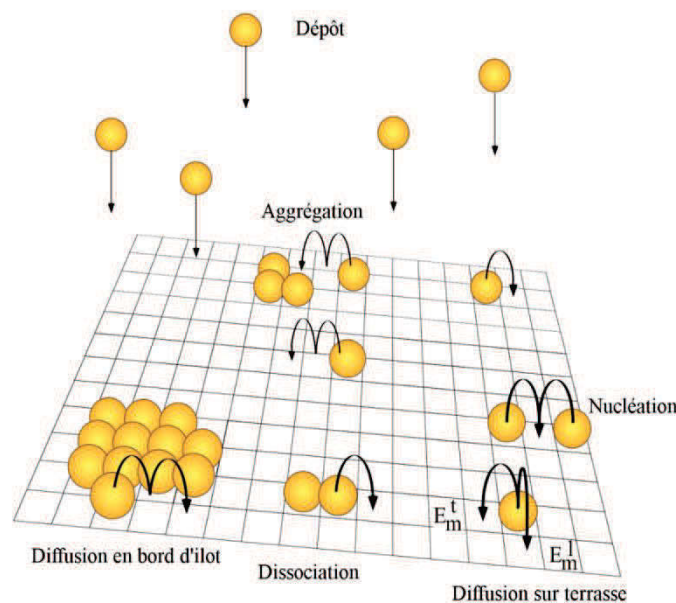


Figure (II.2) : Représentation schématique des différents processus atomiques lors de la croissance par dépôt d'atomes.

Le vapeur métallique arrive au voisinage du substrat avec un flux F (nombre d'atomes par unité de surface et de temps). Après adsorption sur la surface avec une énergie d'adsorption E_a , l'adatome peut se ré-évaporer mais généralement les désorptions d'atomes sont négligeables pour les métaux à température ambiante [Tranchant, 2007]. Les entités adsorbées étant peu liées au substrat, elles diffusent d'un site à un autre avec un coefficient de diffusion D (processus thermiquement activé) : $D = D_0 \exp(-E_d / k_B T)$, où D_0 est une constante qui dépend de la nature chimique du métal, E_d est la barrière énergétique qu'il doit franchir pour

se déplacer sur la surface, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température du substrat. Une rencontre adatome-adatome piège les deux unités atomiques et initie une agrégation d'un nouveau nucleus métastable. Un adatome peut aussi être capturé par un agrégat stable qui continue alors de s'agrandir tridimensionnellement. Les adatoms peuvent aussi être piégés par des défauts de surface ou des marches atomiques.

Ces différents processus s'effectuent avec des taux différents en fonction de la nature des adsorbats, du substrat et de la température.

Pendant son évolution au cours du temps, le système passe par différentes étapes de croissance qui peuvent être classifiées en fonction de la quantité de matière déposée (ou le taux de couverture du substrat) dans l'ordre : nucléation, croissance et puis une phase de coalescence.

La première phase s'opère tant que le taux de couverture du substrat est faible. La croissance est alors dominée par la diffusion des adatoms qui se rencontrent et forment des dimères. C'est la phase de nucléation caractérisée par une densité d'agrégats croissante où la probabilité de formation de nouveaux nucleus est plus grande que celle de la capture des adatoms par des nucleus stables (germes).

La seconde phase est caractérisée par une densité en croissance plus lente, la diffusion des adatoms sert plus au grossissement des germes existants qu'à la formation des nouveaux nucleus. A la fin de cette phase le substrat sera saturé et la distance inter-particules moyenne devient de même ordre de grandeur que le libre parcours moyen de l'adatome.

La coalescence : c'est un phénomène précédé par une étape d'agrégation entre particules où deux particules s'agrègent puis fusionnent pour former une seule particule plus grande. Ce type de croissance peut se faire selon deux mécanismes :

Coalescence statique : les particules considérées immobiles à faible température sont suffisamment proches lors de la saturation du substrat. Chaque couple de particules en contact peut s'agréger et fusionner en une seule particule en créant entre elles un pont d'inter-diffusion. Ce mécanisme aboutit alors à une réduction de la densité des particules et une légère augmentation de la taille moyenne. La forme des particules devient plutôt ramifiée.

Coalescence dynamique : ce type de croissance s'opère à une température qui peut activer la diffusion des particules. En effet, la présence de l'énergie thermique favorise leur mobilité, les

particules rentrent par la suite en collision, s'agrègent et coalescent. En effet, la mobilité d'une nanoparticule sur une surface dépend de sa taille (nombre d'atomes N) et de la diffusion d'atomes sur la surface (D_{at}), le coefficient de diffusion des particules est généralement défini par :

$$D_{Np} \propto D_{at} / N^\alpha \quad (2)$$

Où α est un coefficient positif qui dépend de la nature de l'état de la surface et de l'interaction métal-substrat [Steyer, 1991].

Les petites particules diffusent alors plus facilement que les grosses, ce qui permet une réduction de la distribution en taille. Évidemment la densité des particules diminue et la taille moyenne augmente. Par activation thermique, la croissance peut se faire aussi en régime d'Ostwald : où des atomes s'évaporent des petites particules, diffusent sur le substrat et puis se condense sur une autre particule plus grande. Ce flux d'atomes a pour origine la différence de potentiel chimique entre les petites et grosses particules.

Contrairement à la coalescence statique, la coalescence par collision aboutit plutôt à une morphologie sphérique de la particule résultante. La différence de forme provient normalement de la différence de temps caractéristique de chacun des deux mécanismes : de coalescence τ_C et de rencontre τ_R (temps nécessaire pour qu'une nanoparticule rencontre une autre particule)

$$\tau_C = \frac{k_B T}{C \cdot D_s \cdot \gamma} \left(\frac{R}{a}\right)^4$$

Où R est le rayon de la nanoparticule, γ l'énergie de surface, C une constante numérique, D_s le coefficient de diffusion de surface, et a la taille d'un atome [(Mullins, 1957) ; (Nichols, 1965)].

A haute température, la diffusion et par suite la coalescence est très rapide ($\tau_C \propto e^{-\frac{k_B T}{E_d}}$), la particule résultante est plutôt sphérique. Cependant à température plus basse, mobilité des particules est très limitée ainsi τ_C est plus faible, il en résulte un rapport $\tau_C / \tau_R > 1$ et des particules ramifiées.

II – 1.2.2.4 Dispositif de dépôt sous ultraviole

Le dispositif, décrit de façon détaillée dans la thèse de N. Bouet [Bouet, 2006], utilisé pour élaborer les échantillons dans cette thèse est montré sur la figure (II.3), il comprend 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 le 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 (voir le paragraphe suivant) est celle où sont élaborés les échantillons.
- La chambre de préparation est utilisée pour préparer les surfaces avant dépôt ou pour faire des tests de dépôts ou bien de recuits à haute température.

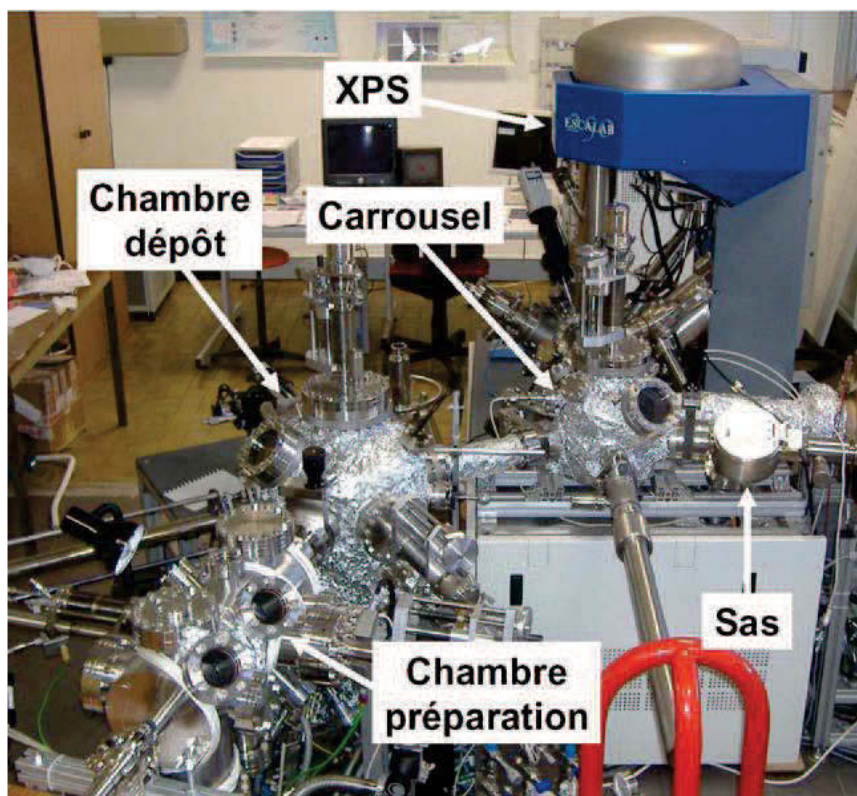


Figure (II.3) : Photographie des différents modules du dispositif ultraviole utilisé dans cette thèse.

La pression est mesurée par des jauges de type cathode froide ou Bayer-Alper et est comprise entre 10^{-6} mbar pour le sas et 10^{-10} mbar pour les chambres de dépôts, XPS et de préparation. Un étuvage des chambres UHV à 150 °C est régulièrement réalisé pendant une

durée de 24 à 72 heures. Le dispositif de croissance des nanostructures est une chambre d'évaporation sous ultravide, la pression dans cette chambre de dépôt est de l'ordre de 10^{-10} mbar qui est nécessaire pour l'élaboration des échantillons afin d'éviter les phénomènes d'oxydation ou d'autres contaminations, qui pourraient avoir des conséquences importantes sur la structure et les propriétés des nanoparticules. Cette chambre comprend (voir figure (II.4)) :

- Deux bras manipulateurs, l'un a deux degrés de liberté (une rotation et une translation) et l'autre à quatre degrés de liberté (une rotation et trois translations). Le premier manipulateur est équipé d'un four résistif qui permet d'atteindre environ 800 °C. Le four du deuxième manipulateur fonctionne par bombardement électronique et permet d'atteindre 1100 °C.
- Trois évaporateurs omicron EFM3, permettant de faire les dépôts de différentes natures notamment d'argent. Chacun des évaporateurs est équipé d'un cache à son extrémité qui permet un contrôle précis de la durée de dépôt.

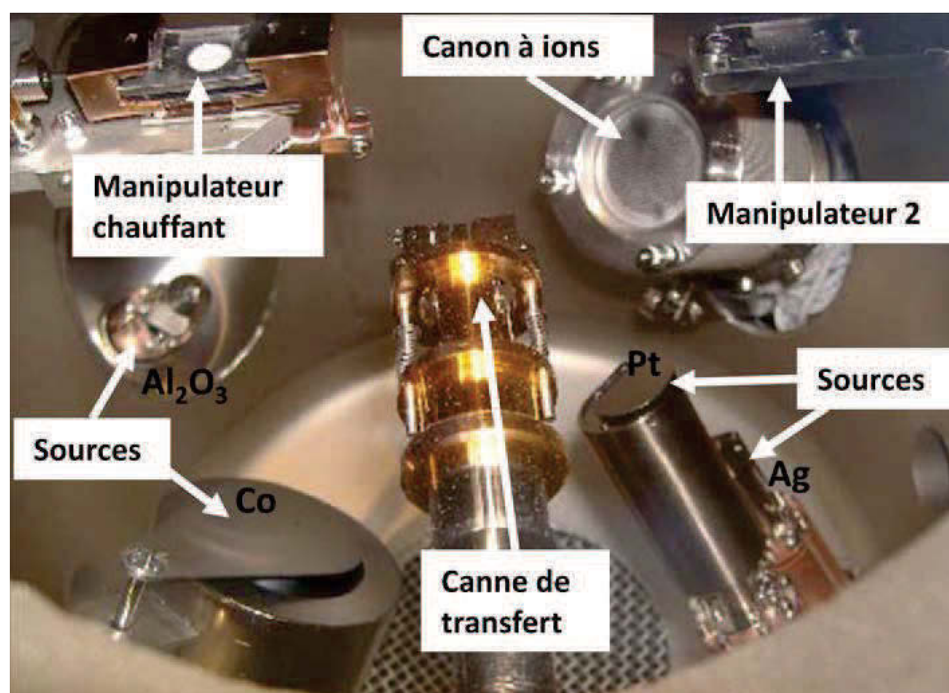


Figure (II.4) : Photographie de l'enceinte de dépôt.

- Une source de type Knudsen RIBER 110L servant à l'évaporation du cobalt. La température de la source fixe le flux d'atomes de cobalt. Un cache permet de contrôler la durée du dépôt. La chambre de préparation comprend un manipulateur chauffant par bombardement électronique.

Les substrats utilisés dans cette étude sont des grilles de microscopie de cuivre recouvertes d'une membrane de carbone amorphe et, des wafers de Si (111) ou (100) couverts d'une couche d'oxyde natif (5 nm ou plusieurs centaines de nm). Pour l'étude des nanoparticules, présentée dans cette thèse, les substrats utilisés à partir de wafers de Si ont été recouverts par un dépôt de carbone amorphe identique à celui des grilles de Cu pour la microscopie électronique. Cela permet de comparer directement les résultats de microscopie électronique (sur grille de Cu + carbone amorphe) à ceux obtenus par d'autres techniques de caractérisation (sur substrat de Si + carbone amorphe). Le choix du carbone amorphe sur silicium est double, en effet non seulement il permet une comparaison avec les échantillons élaborés pour la microscopie électronique, mais de plus le carbone agit comme une barrière de diffusion des métaux qui les empêche de migrer vers le silicium pour former des composés de type siliciure qui peuvent se former lors de dépôts en température ou lors de recuits [Penuelas, 2008]. L'intérêt du silicium est de disposer d'une bonne planéité et d'une rugosité très faible permettant d'utiliser les techniques d'analyses de surface.

Les substrats de Si sont nettoyés dans plusieurs bains successifs (acétone, éthanol, eau distillée) sous ultrasons avant d'être séchés à l'azote, recouverts de carbone amorphe et introduits dans le dispositif. Avant d'effectuer les dépôts, les substrats sont dégazés à 200 °C afin d'évaporer les molécules adsorbées en surface.

Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford :

Il est nécessaire de calibrer les sources et connaître les vitesses de dépôt des différents métaux afin de connaître la composition des échantillons et la quantité de matière déposée. Pour cela la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS) et la spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X (EDS décrite plus loin dans ce chapitre) sont utilisées. La technique RBS est une technique non destructive, permettant une analyse quantitative des éléments chimiques au voisinage de la surface (environ 1 μm) d'un échantillon, soit une détermination de sa composition chimique. Il s'agit d'irradier l'échantillon à analyser par un faisceau de particules α d'énergie connue ($^4\text{He}^+$)(2MeV) et de mesurer l'énergie des ions rétrodiffusés par l'échantillon.

En effet lorsque des particules chargées énergétiques de masse individuelle m et d'énergie incidente E_0 , pénètrent dans un échantillon, elles interagissent avec les électrons et les noyaux des atomes (de masse M et de numéro atomique Z) constitutifs de la cible. Vu l'énergie élevée des particules incidentes, la profondeur de pénétration peut atteindre quelques dizaines

de micromètres et les particules seront piégées en grande partie à l'intérieur de la cible. Certaines de ces particules interagissent avec la matière en surface (figure II.5).

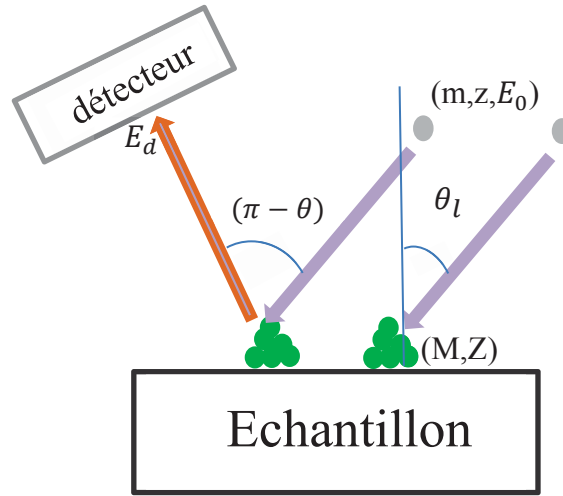


Figure (II.5) : Représentation schématique de la collision

Une particule qui subit une interaction avec le potentiel coulombien d'un noyau se rétrodiffuse suivant un angle θ par rapport à sa direction incidente avec une énergie E_d .

$$E_d = E_0 \left[\frac{\sqrt{(M^2 - m^2 \sin^2 \theta)} + m \cos \theta}{M + m} \right]^2$$

La RBS consiste à fixer un détecteur à un certain angle θ permettant une mesure du nombre d'ions rétrodiffusées et de leur énergie. Connaissant ainsi la masse m et l'énergie E_0 de la particule incidente, l'accès à la masse M de la cible est possible grâce aux valeurs mesurées de E_d .

La section efficace de diffusion différentielle s'écrit :

$$\sigma_i(E_0, \theta) = \frac{z^2 Z^2 e^4 \left(\cos \theta + \sqrt{1 - \left(\frac{m}{M} \sin \theta \right)^2} \right)^2}{4 E_0^2 \sin^4 \theta \sqrt{1 - \left(\frac{m}{M} \sin \theta \right)^2}}$$

Elle est proportionnelle à Z^2 , la sensibilité est donc meilleure pour les atomes lourds que pour les atomes légers. La densité d'atomes par unité de surface $(Nt)_i$ de l'élément i est donnée par:

$$(Nt)_i = \frac{A_i \cos \theta_l}{Q w \sigma_i(E_0, \theta)}$$

Où A_i est l'aire du pic, θ_i l'angle entre le faisceau incident et la normale à l'échantillon, Q le nombre d'ions incidents et ω est l'angle solide de détection.

Les échantillons élaborés ont été analysés ex-situ au laboratoire CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Hautes Températures et Irradiation) d'Orléans sur l'accélérateur Van De Graaf. L'irradiation est effectuée avec un faisceau de particules α de 2 MeV et un courant moyen de 25 nA. La zone irradiée est d'environ 3 mm². La résolution du détecteur est de l'ordre de 11 keV.

On montre sur la figure II.6 un exemple d'un spectre RBS obtenu sur un échantillon de nanoparticules de CoAg. Le traitement des données a été effectué à l'aide du logiciel SIMNRA version 6.04 [(Mayer 1997)]. Ce logiciel permet de simuler un spectre RBS en lui indiquant la nature et la quantité des éléments chimiques présents dans l'échantillon. En recherchant l'ajustement entre le spectre simulé et le spectre expérimental, il est possible de déterminer la quantité d'atomes de chaque espèce constituant l'échantillon.

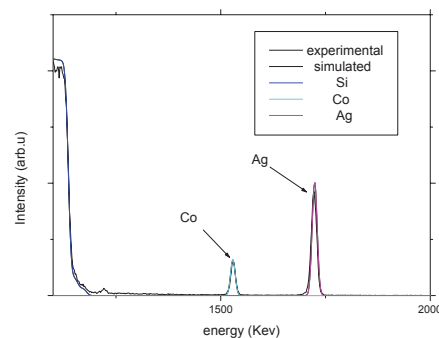


Figure (II.6) : spectre RBS et simulation correspondante obtenu sur un échantillon CoAg.

Pratiquement, le spectre expérimental est récolté en fonction d'un canal de collection. L'utilisation de quatre étalons (Carbone, Or, Silicium et Nickel) permet de remonter à l'échelle des énergies. Dans le cas d'une interaction à une profondeur x en volume, l'énergie de rétrodiffusion est modifiée par les pertes d'énergie du faisceau incident sur ses trajets aller et retour dans la cible. La connaissance de la différence d'énergie entre les particules rétrodiffusées à la surface et celles rétrodiffusées à une profondeur x permet la conversion de l'échelle des profondeurs en échelle des énergies.

L'épaisseur du substrat C/(SiO₂)/Si est importante (entre 300 et 500 μ m) ce qui se traduit par un signal large aux faibles énergies. (voir figure (II.6)). Pour les atomes métalliques déposés en surface, en l'occurrence le cobalt et l'argent des pics étroits aux plus fortes énergies sont

observés. Les aires des pics dépendent de la quantité d'atomes mais aussi des sections efficaces de chaque type d'atomes qui est proportionnelle au carré du numéro atomique Z .

Les incertitudes sur l'évaluation des quantités d'atomes déposés varient suivant le métal déposé car elles dépendent des sections efficaces et des quantités d'atomes déposés. Elles sont estimées entre 10 et 20% pour les échantillons étudiés au cours de cette thèse.

II – 2 Diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles en incidence rasante

La diffusion des rayons X est une technique d'analyse qui permet d'avoir accès à des informations structurales d'un échantillon à différentes échelles: une échelle subnanométrique (échelle des atomes et des distances interatomiques), dans ce cas il s'agit de la « diffraction » ou « diffusion aux grands angles » ; jusqu'à une échelle submicrométrique (échelle du nanomètre à quelques centaines de nanomètres), dans ce cas, on parle de « diffusion aux petits angles ». Une grande partie du formalisme ne dépend pas de la nature du rayonnement utilisé (il peut s'agir de lumière, de rayons X ou de neutrons), cependant les objets que nous avons étudiés ayant des tailles inférieures à une dizaine de nanomètres, c'est dans le domaine des rayons X et uniquement sur des installations de rayonnement synchrotron que ces techniques ont été utilisées et dont les résultats sont présentés tout au long de ce manuscrit.

II - 2.1 Contexte et intérêts pour les nanoparticules supportées

II – 2.1.1 Intérêt de la diffusion en incidence rasante

Lorsqu'un faisceau de rayons X irradie un matériau, l'interaction se fait essentiellement entre le champ électrique ($\vec{E}$) de l'onde incidente et les porteurs de charges, c.a.d. les électrons (les protons sont comparativement négligeables, du fait de leur rapport de masse). C'est cette sensibilité aux électrons et notamment à la densité électronique dans le matériau qui va être à la base des techniques de diffusion des rayons X.

Les trois principaux phénomènes d'interaction sont en fait : l'absorption photoélectrique (transitions des niveaux d'énergie des électrons par absorption complète du photon incident), les phénomènes optiques de réflexion/ réfraction (transmission) et la diffusion (essentiellement la diffusion élastique). La probabilité de chacune des interactions dépend de la nature chimique des diffuseurs élémentaires ainsi que de l'énergie des rayonnements

incidents. Les techniques GISAXS et GIXD que nous avons utilisées (diffusions des rayons X aux petits angles et aux grands angles en incidence rasante) s'appuient sur les phénomènes de réflexion/réfraction et de diffusion.

L'atome (ou plutôt les électrons de l'atome) forme un centre diffuseur. Sa capacité à diffuser les rayonnements (pouvoir diffusant d'un atome) évolue avec le nombre d'électrons Z et dépend de leur distribution spatiale dans l'atome (densité électronique), on l'appelle le « facteur de diffusion atomique » ou « facteur de forme » d'un atome. À plus grande échelle, un agrégat constitué d'un assemblage d'atomes liés entre eux par des liaisons ($d_{\text{atome-atome}}$) de l'ordre de l'Å, peut aussi être considéré comme un centre diffuseur. Dans ce cas, le pouvoir diffusant d'un agrégat est défini par le « facteur de forme » de l'agrégat, qui dépend de la distribution de densité électronique à l'échelle de l'agrégat.

Si l'on reprend ces deux échelles, les ondes diffusées par ces objets (atomes ou agrégats) peuvent interférer entre-elles si l'arrangement entre ces objets diffusants est organisé (réseau d'objets ou simplement distance mono-disperse entre objets). Cet effet de corrélation spatiale ou effet de structure entre objets se traduit par un « facteur de structure ». L'intensité diffusée (section efficace) dans une direction $\vec{k}_f$ (fig. II-7) qui évolue plutôt en fonction du vecteur de transfert de moment ou vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ ($\vec{k}_i$ et $\vec{k}_f$ sont les vecteurs d'ondes des ondes incident et diffusées, $|\vec{q}| = 4\pi \sin \theta / \lambda$ avec λ longueur d'onde du faisceau incident et θ l'angle de diffusion) est donc le produit de ce facteur de forme et de ce facteur de structure.

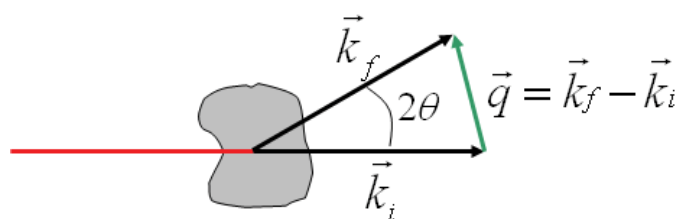


Figure (II.7) : Définition du vecteur de diffusion (petits et grands angles) et de l'angle de diffusion θ .

A l'échelle de l'arrangement entre atomes (par exemple dans l'agrégat), les ondes interfèrent dans l'espace réciproque (TF de l'espace réel) à des grandes valeurs de q (car $q = 2\pi / d_{\text{atome-atome}}$) ou aux grands angles θ , c'est la diffusion aux grands angles. A l'échelle de l'assemblée d'agrégats par exemple sur un support ($d_{\text{particule-particule}}$ de l'ordre de quelques nm) les ondes interfèrent au voisinage du centre de l'espace réciproque à de plus petits angles ($q = 2\pi / d_{\text{particule-particule}}$), c'est la diffusion aux petits angles. La

cartographie de cette intensité dépend de la forme et de la distribution spatiale des centres diffuseurs, c.a.d. des agrégats (fig. II.8).

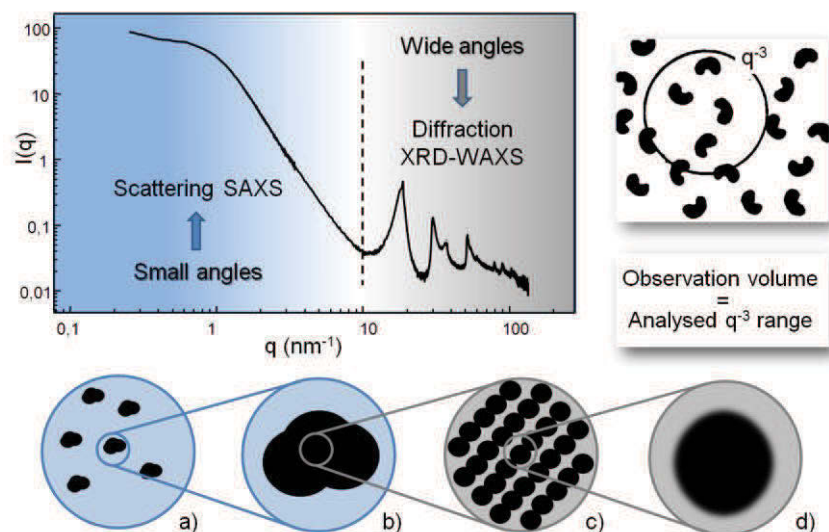


Figure (II-8) : Echelles d'observation en diffusion et en diffraction en fonction du vecteur de diffusion (petits et grands angles) de (a) d'assemblée de particules à (d) l'échelle de l'atome. de Ref. [Andreazza, 2012a].

Enfin comme en optique visible, il est possible d'utiliser les phénomènes de réflexion/réfraction des ondes par un matériau. En effet, lorsque l'angle d'incidence est rasant ($\alpha_i < \alpha_c$, voir détail plus loin) on observe une très faible pénétration (qq nm) des rayons X dans la matière ce qui permet de sonder plus efficacement des couches superficielles d'un échantillon, comme dans le cas d'agrégats déposés à la surface d'un substrat (diminuant la contribution du volume et donc maximisant le signal de surface). Cependant, dans ce cas on observe également l'apparition d'une onde réfléchiée très intense dont on devra tenir compte aussi bien expérimentalement que pour l'analyse des données.

II – 2.1.2 Amplitude diffusée dans l'approximation cinématique

Dans le cadre général de l'approximation de Born, on considère qu'il n'y a pas d'interaction entre le faisceau incident et le faisceau diffusé ou entre le faisceau réfléchi et le faisceau diffusé. Cette approximation de la « théorie cinématique de diffusion » consiste donc à négliger les diffusions multiples secondaires par des faisceaux diffusés ou réfléchis, ce qui veut dire que seul le champ électrique de l'onde incidente interagit avec les diffuseurs unitaires (les électrons). Cette approximation n'est valide que si l'amplitude diffusée est négligeable comparativement avec l'amplitude incidente, ce qui peut être considéré lorsque le volume diffuseur est petit comme celui d'un agrégat (assemblage compact d'atomes). Dans ce

cadre, l'amplitude de l'onde diffusée dans la direction $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ ($\vec{k}_i$ et $\vec{k}_f$ sont les vecteurs d'ondes des ondes incidentes et diffusées) par un volume V de densité électronique ρ est la somme des ondes diffusées par un volume élémentaire $d\vec{r}$.

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r}$$

L'approximation de Born (c.a.d. de diffusion simple) n'est cependant pas valable dans le cas où la réflexion de l'onde incidente est suffisamment importante pour que cette onde réfléchie vienne également interagir avec des agrégats supportés. C'est le cas lorsque l'incidence est rasante.

II – 2.1.3 Particularités de l'incidence rasante

Dans le domaine de longueur d'onde des rayons X, l'indice optique d'un matériau est complexe:

$$n = 1 - \delta - i\beta$$

Les deux termes δ et β dépendent respectivement de la densité de diffusion électronique du matériau et du coefficient d'absorption μ , grandeurs qui sont décrites par le facteur de diffusion atomique f_j :

$$f_j = f_{0j}(E, q) + \Delta f_j'(E) + i\Delta f_j''(E)$$

Dans la direction incidente, le facteur de diffusion atomique f_{0j} est constant (égale à Z_j nombre d'électrons de l'espèce j). Par contre, les termes de dispersion $\Delta f_j'$ et $\Delta f_j''$ qui décrivent les variations en amplitude et en phase du facteur de diffusion f_j par rapport à f_{0j} , sont dépendants de l'énergie et varient fortement au voisinage d'un seuil d'absorption des atomes (c'est l'origine de la diffusion dite "anormale").

La partie réelle, décrite par son écart δ (10^{-5} à 10^{-6}) à l'indice du vide ($n_0 = 1$), est un terme caractéristique de la densité électronique du matériau :

$$\delta = \frac{\rho \lambda^2 N_A r_e}{2\pi} \cdot \frac{\sum_j n_j (Z_j + \Delta f_j')}{\sum_j n_j A_j}.$$

La partie imaginaire β (10^{-6} à 10^{-8}) est un terme caractéristique de l'absorption du matériau qui peut s'écrire :

$$\beta = \frac{\rho \lambda^2 \cdot N_A r_e}{2\pi} \sum_j n_j \Delta f_j'' \text{ .ou } \beta = \frac{\lambda \mu}{4\pi}$$

Dans les deux termes δ et β , la somme sur j est une somme sur toute les espèces atomiques qui sont présentes dans une maille unitaire du matériau, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité du matériau, r_e est la longueur de diffusion de l'électron, n_j , A_j et Z_j sont la fraction atomique, la masse molaire et le numéro atomique de l'espèce j .

Étant donné que l'indice de réfraction des matériaux dans la gamme des rayons X est légèrement inférieur à 1, l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la surface (α_i) est donc supérieur à l'angle de transmission du faisceau (α_t), impliquant ainsi l'existence d'un angle critique ($\alpha_c \approx \sqrt{2\delta}$, de l'ordre de quelques dixièmes de degrés lorsque l'énergie se situe entre 5 et 20KeV) en dessous duquel le faisceau n'est plus transmis mais se propage sous la forme d'une onde évanescente parallèlement à la surface sur une profondeur de quelques nanomètres (fig. III-9a). Les relations de Fresnel permettent d'obtenir les coefficients de transmission et de réflexion :

$$R(\alpha_i) = \frac{I_r}{I_i} = \frac{(\alpha_i - a)^2 + b^2}{(\alpha_i + a)^2 + b^2} \quad \text{et} \quad T(\alpha_i) = \frac{I_t}{I_i} = \frac{4\alpha_i^2}{(\alpha_i + a)^2 + b^2}$$

Où a et b dépendent des composantes réelles et imaginaires de l'indice n :

$$a^2(\alpha_i) = \frac{1}{2}((\alpha_i^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2)^{1/2} + \alpha_i^2 - 2\delta, \quad b^2(\alpha_i) = \frac{1}{2}(((\alpha_i^2 - 2\delta)^2 + 4\alpha_f^2)^{1/2} - \alpha_i^2 + 2\delta)$$

Ainsi, pour $\alpha_i < \alpha_c$ $R \cong 1$, l'onde se réfléchit totalement avec une faible pénétration et T est très faible (fig. II-9). En dépassant l'angle critique $\alpha_i > \alpha_c$, le coefficient de réflexion diminue lentement, alors que le coefficient de transmission présente un maximum à $\alpha_i = \alpha_c$ du fait de la propagation de l'onde évanescente transmise parallèlement à la surface. Enfin, pour une incidence plus élevée $\alpha_i \gg \alpha_c$, l'intensité incidente est intégralement transmise ce qui permet une analyse du volume.

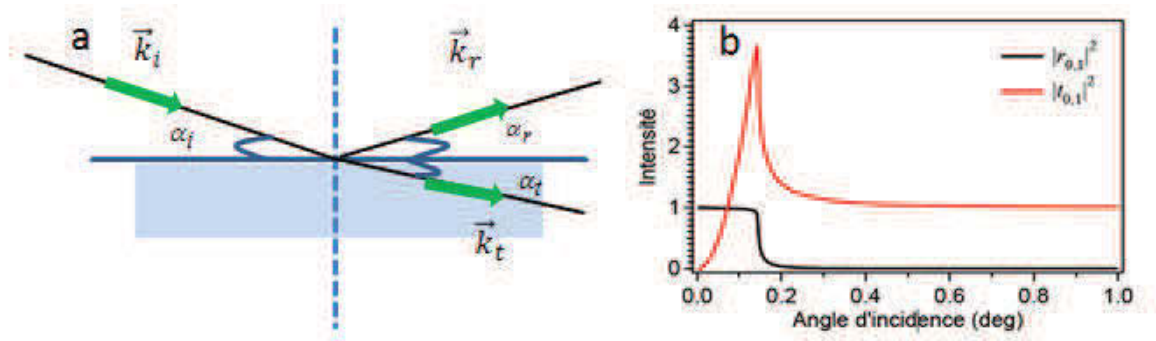


Figure (II.9) : a- Schéma montrant les faisceaux incident I_i , transmis I_t et réfléchi I_r pour un angle d'incidence α_i . b- Profils de variation d'intensités réfléchie et transmise en fonction de l'angle d'incidence calculées pour le silicium à 12.4 KeV [Babonneau, 2009].

La figure II-10 montre la variation de la profondeur de pénétration $Z_{1/e}(\alpha_i)$ en fonction de l'angle d'incidence, à l'angle critique $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$, la pénétration augmente de plusieurs

décades.

$$\frac{1}{Z_{1/e}(\alpha_i)} = -\frac{4\pi b(\alpha_i)}{\lambda}$$

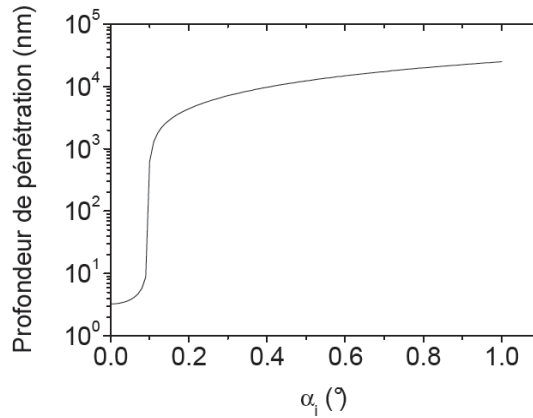


Figure (II-10) : Profondeur de pénétration en fonction de α_i à une énergie de 8KeV [Penuelas, 2008b]

II- 2.2 Diffusion aux petits angles en incidence rasante

II – 2.2.1 Géométrie et Théorie DWBA

Expérimentalement, l'analyse des agrégats se fait par irradiation de l'échantillon avec un faisceau de rayons X ($k_0 = 2\pi / \lambda$) en incidence rasante ($\alpha_i < \alpha_c$). Le vecteur est k_i tel que

$$\vec{k}_i = k_0 \begin{pmatrix} \cos(\alpha_i) \\ 0 \\ -\sin(\alpha_i) \end{pmatrix}$$

Le signal résultant est récupéré par un détecteur bidimensionnel (caméra CCD), placé à une distance (d) de l'échantillon et positionné perpendiculairement à son plan (Fig. II-11). Le signal enregistré par le détecteur est celui diffusé par les hétérogénéités de densité électronique à l'échelle nanométrique : la rugosité du substrat et les agrégats. Il est collecté au voisinage de l'origine du réseau réciproque sur un espace angulaire de quelques degrés.

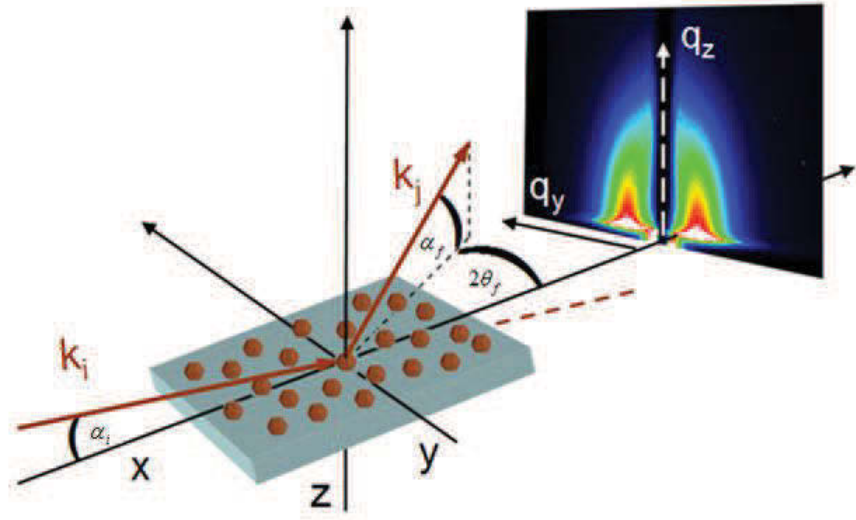


Figure (II-11) : Représentation schématique de la géométrie de l'expérience de diffusion des rayons X en incidence rasante.

L'analyse de la distribution de cette intensité diffusée en fonction des angles : d'émergence α_f par rapport à la surface et de l'angle $2\theta_f$ dans le plan (ou en fonction du vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$) permet d'accéder aux paramètres morphologiques des agrégats, principalement, dans notre cas : la taille (D), la hauteur (H), la forme et leur distribution spatiale (ou plus simplement la distance de corrélation entre particules Λ).

$$k_f = k_0 \begin{pmatrix} \cos(\alpha_f) \cos(2\theta_f) \\ \cos(\alpha_f) \sin(2\theta_f) \\ \sin(\alpha_f) \end{pmatrix} \text{ et donc } q = k_0 \begin{pmatrix} \cos(\alpha_f) \cos(2\theta_f) - \cos(\alpha_i) \\ \cos(\alpha_f) \sin(2\theta_f) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{pmatrix}$$

La validité de l'approximation de Born est limitée à des grandes valeurs de l'angle d'incidence, elle est ainsi inadéquate pour interpréter le signal GISAXS des particules nanométriques supportées.

En effet, le phénomène de réflexion totale (phénomène de nature dynamique) est immédiat lors de l'irradiation de l'échantillon avec un faisceau en incidence rasante. Donc pour le

traitement des images GISAXS des agrégats supportés, on ne peut pas considérer uniquement la diffusion simple qui a pour référence (ou état initial) le faisceau incident k_i mais il faut tenir compte de différents processus de diffusion multiple par le substrat.

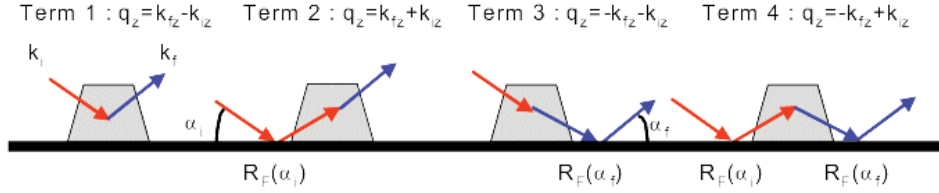


Figure (II-12) : Représentation schématique de la diffusion multiple d'une nanoparticule pour un rayonnement X en incidence rasante [Rauscher 1999, Lazzari 2002].

L'approximation de Born de l'onde distordue (Distorted-Wave Born Approximation : DWBA) une théorie semi-dynamique, a pris compte de tous les effets de diffusion issus de différentes réflexions (Fig. II-12). Ainsi, un faisceau incident peut diffuser directement par un agrégat/îlot selon $\vec{q}_1 = (q_{//}, k_{f,z} - k_{i,z})$, peut être réfléchi par le substrat avant d'être diffusé par un agrégat selon $\vec{q}_2 = (q_{//}, k_{f,z} + k_{i,z})$, peut être diffusé par un agrégat puis subir une réflexion par le substrat selon $\vec{q}_3 = (q_{//}, -k_{f,z} - k_{i,z})$ et enfin peut se réfléchir en premier lieu sur le substrat, puis être diffusé par un agrégat et se réfléchir une autre fois sur le substrat (selon $\vec{q}_4 = (q_{//}, -k_{f,z} + k_{i,z})$) avec $\vec{q}_{//} = \vec{q}_x + \vec{q}_y$.

Ainsi l'intensité diffusée en théorie DWBA est fortement altérée (Figure II-13) essentiellement dans le plan optique (plan xz contenant le vecteur d'onde du faisceau incident et celui du faisceau réfléchi) donc perpendiculairement à la surface en q_z . En plus d'une augmentation globale de l'intensité diffusée, la principale différence est l'apparition d'un maximum piqué en $\alpha_f = \alpha_c$, appelé pic de Yoneda (Yoneda 1963), qui a pour cause des effets d'interférences constructives entre les quatre processus de diffusion de la théorie DWBA. La seconde est la différence de position angulaire de minima de diffusion. Ce décalage angulaire est d'autant plus fort que la valeur de l'angle d'incidence α_i est proche de l'angle critique. On peut remarquer qu'il n'y a pas de décalage de la position des oscillations : hors du plan de l'échantillon (xy) si l'angle d'incidence est supérieure à $2\alpha_c$ et dans le plan $q_{//}$ quelque soit l'angle d'incidence.

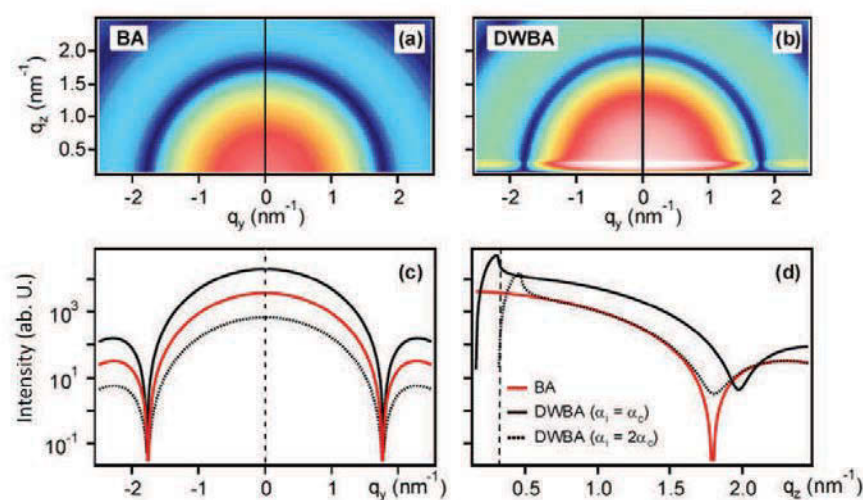


Figure (II-13) : Spectres GISAXS d'une particule sphérique sur un substrat de silicium ($R=2.5\text{nm}$) (a) dans la théorie de Born (BA), (b) dans le théorie DWBA à $\alpha_i = \alpha_c$; et les profils : (c) $I(q_y)$ dans la direction parallèle, (d) $I(q_z)$ dans la direction perpendiculaire par rapport au plan du substrat [Andreazza 2012a, courtesy of D. Babonneau].

Ainsi l'interprétation des figures de diffusion GISAXS ne peut donc se faire qu'en prenant en compte ces effets. Ceci a pu être réalisé grâce au programme IsGISAXS de simulation et d'ajustement de données GISAXS (Lazzari 2002) disponible sur le site internet de l'ESRF ou de l'INSP (Lazzari IsGisaxs). Un autre programme équivalent avec des fonctionnalités différentes (notamment pour les systèmes hétérogènes (particules, cavités...) en multicouches est également disponible [(Babonneau, 2010); (Babonneau FitGisaxs)]

II – 2.2.2 Intensité diffusée par une assemblée de nanoparticules

II – 2.2.2.1 Cadre général

L'amplitude diffusée par chaque particule (centre diffuseur nanométrique) appelée « le facteur de forme » est la transformée de Fourier de sa forme, elle contient toutes les informations concernant sa taille, sa forme, et son orientation. L'amplitude diffusée totale par l'ensemble des particules est la somme des amplitudes diffusées par chacune d'elles multipliées par un facteur de phase qui tient compte de leur distribution spatiale. L'intensité de diffusion $I(\mathbf{q})$ peut se décomposer en un produit d'un facteur de structure au carré par une fonction d'interférence (Figure II-14).

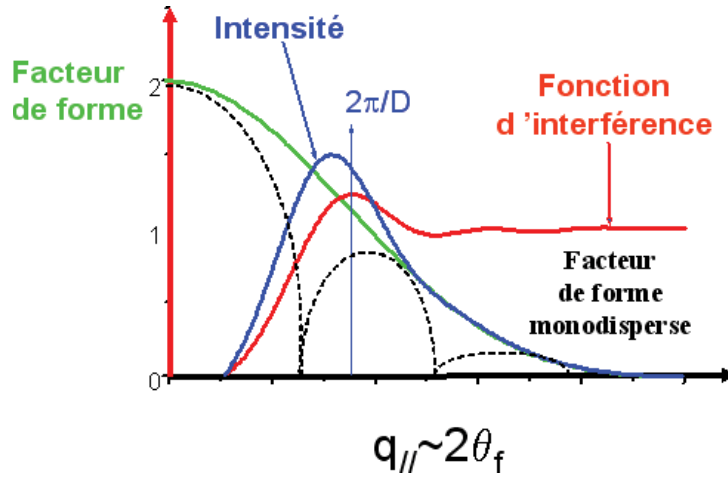


Figure (II-14) : Schématisation d'une coupe d'intensité pour un transfert de moment parallèle à la surface. La fonction d'interférence est celle d'un système désordonné. Est représenté le comportement typique du facteur de forme dans le cas monodisperse (pointillés) et dans le cas polydisperse (ligne continue) [Lazzari, 2004].

La longueur de cohérence du faisceau (de l'ordre du μm) étant très inférieure aux dimensions de la zone éclairée ($1\text{ cm} \times q_{||} 100\text{ }\mu\text{m}$), l'intensité totale est la somme des intensités diffusées par des zones distinctes de l'échantillon (figure II-16). Il est donc impossible d'obtenir une caractérisation exacte de chacune des particules par une interprétation de l'intensité diffusée mais par contre une description statistique de l'assemblée des particules dans le vide en tenant compte des corrélations entre la forme, l'orientation et la taille est possible et suffisante. En fait, l'intensité diffusée $I(q)$ est la somme de deux termes : l'un cohérent, l'autre incohérent [(Guinier, 1955); (Porod, 1982); (Renaud, 2009)] :

$$I(q) = \frac{k_0^4}{16\pi^2} |n_{part}^2 - 1| \langle F(\vec{q}) \rangle^2 S(\vec{q}) + I_{incoh}(\vec{q})$$

Où $F(\vec{q})$ représente le facteur de forme (forme et orientation des nanoparticules) moyenné sur la distribution en taille, $S(\vec{q})$ une fonction d'interférence qui est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation spatiale des nanoparticules, dépendante de leurs positions et $n_{part}^2 - 1$ le contraste diélectrique équivalent à un contraste de densité de longueur de diffusion entre la particule et le vide.

I_{incoh} est le terme incohérent ou diffus qui rend compte de nombreux effets (d'incohérence spatiale ou temporelle, de désordre à différentes échelles) et notamment des différentes fluctuations de forme, de taille et d'orientation des nanoparticules. Dans le cas des systèmes polydisperses, comme ceux obtenus par évaporation sous-ultravide le terme diffus (très

difficile à calculer) ne peut être négligé. Des simplifications doivent être faites pour calculer la diffusion.

II – 2.2.2.2 L'approximation de monodispersité locale LMA:

Cette approximation suppose l'existence d'une corrélation entre les tailles et les séparations des particules voisines qui est vérifiée expérimentalement dans le cas de nucléation-croissance dans le mode Volmer-Weber piloté par la diffusion de surface des atomes (voir partie II – 1). Selon Perdersen *et al.* (1997), un système poly-disperse peut être considéré comme une assemblée de domaines/ensembles élémentaires monodisperses. La morphologie des nanoparticules voisines ainsi que leur séparation spatiale dans chaque ensemble sont supposées les mêmes, de façon qu'un ensemble (des particules mono-disperses) forme un domaine dont la taille est au moins égale à la longueur de cohérence du faisceau des rayons X incident.

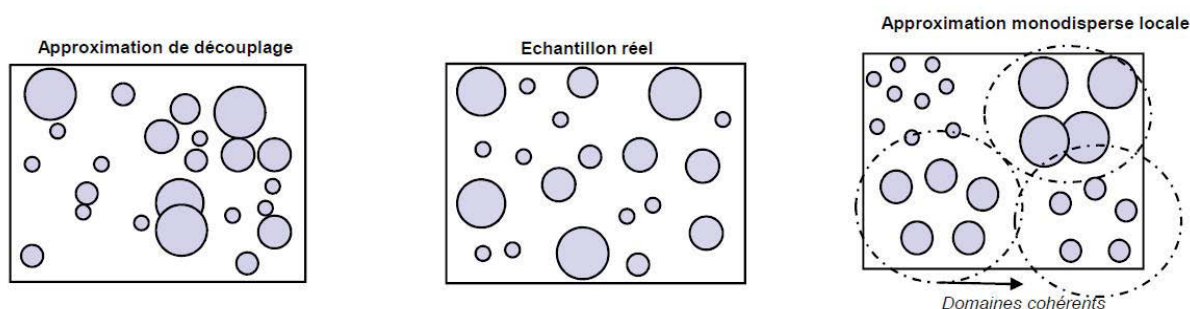


Figure (II-15) : Schéma comparant l'approximation de monodispersité locale LMA par rapport au découplage totale (DA) entre distance et taille, face à l'échantillon réel [Lazzari, 2004].

Globalement, elle consiste à ignorer dans l'équation précédente le terme incohérent et élargir la moyenne statistique à la fonction d'interférence qui peut dépendre de la taille des nanoparticules dans chaque domaine [Renaud, 2009]. L'intensité est donc considérée comme la somme incohérente sur des domaines monodisperses, ce qui revient à prendre en compte la forte corrélation taille-distance qui existe dans une assemblée réelle : $\langle |F(\vec{q})|^2 . S(\vec{q}) \rangle$

La simulation de l'intensité diffusée est basée sur cette dernière équation en calculant le produit du facteur de forme par la fonction d'interférence [Lazzari, 2002].

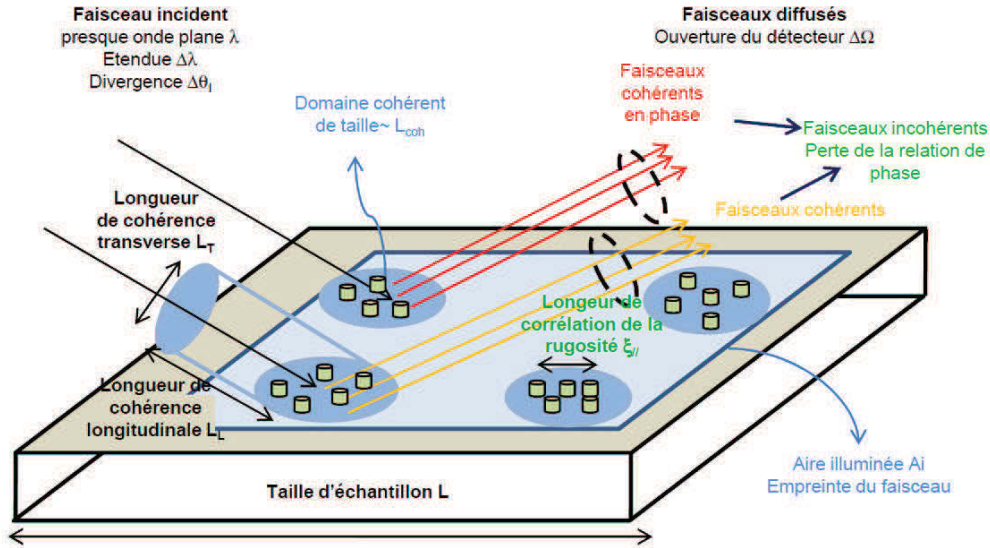


Figure (II-16) : Schéma validant l'approximation de monodispersité locale en visualisant les interactions entre particules qui sont limitées à l'intérieur de domaines de cohérence des ondes [courtesy, R. Lazzar].

II – 2.2.3 Facteur de forme

Mathématiquement, le facteur de forme qui est la transformée de Fourier de la densité électronique d'un agrégat, est une fonction qui décrit la décroissance de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion. Pour des agrégats supportés, la forme est normalement tronquée par le substrat par un mécanisme de nucléation hétérogène (voir partie II – 1) où la hauteur H de l'agrégat est plus petite que sa dimension latérale (le diamètre : $D=2R$). Dans le cas d'une sphère tronquée de rapport d'aspect : $A_f = H/D$, cette fonction est donnée par :

$$F(\vec{q}, R, H) = e^{iq_z(H-R)} \int_{R-H}^H 2\pi R_z^2 \frac{J_1(q_{||}R_z)}{q_{||}R_z} e^{iq_z z} dz$$

avec le volume $V = \pi R^3 \left[2.A_f - \frac{1}{3} - \frac{1}{3}(2.A_f - 1)^3 \right]$

J_1 étant la fonction de Bessel au premier ordre, $R_z^2 = R^2 - z^2$ et $\vec{q}_{||} = \vec{q}_x + \vec{q}_y$, $\langle R \rangle_z$ est le rayon moyen de l'agrégat intégré sur sa hauteur ($0 < H/R < 2$).

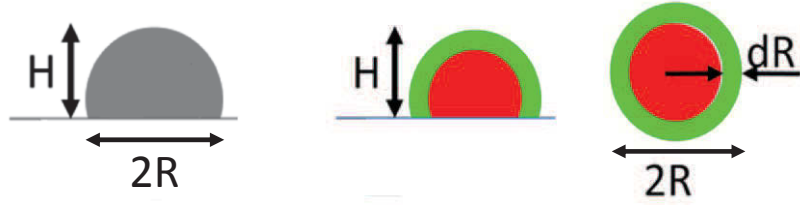


Figure (II-17) : Vue perpendiculaire d'une nanoparticule de forme sphérique tronquée par un plan et vues dans le plan et hors du plan du substrat d'une nanoparticule cœur-coquille.

La figure II-18 (a, b et c) montre respectivement des figures 2D de diffusion dans le plan q_y, q_z d'une sphère complète de 5nm de diamètre, une sphère complète de 2.5nm de diamètre et une sphère tronquée de 2.5nm de diamètre et d'un rapport d'aspect $A_f = H/D = 0.75$.

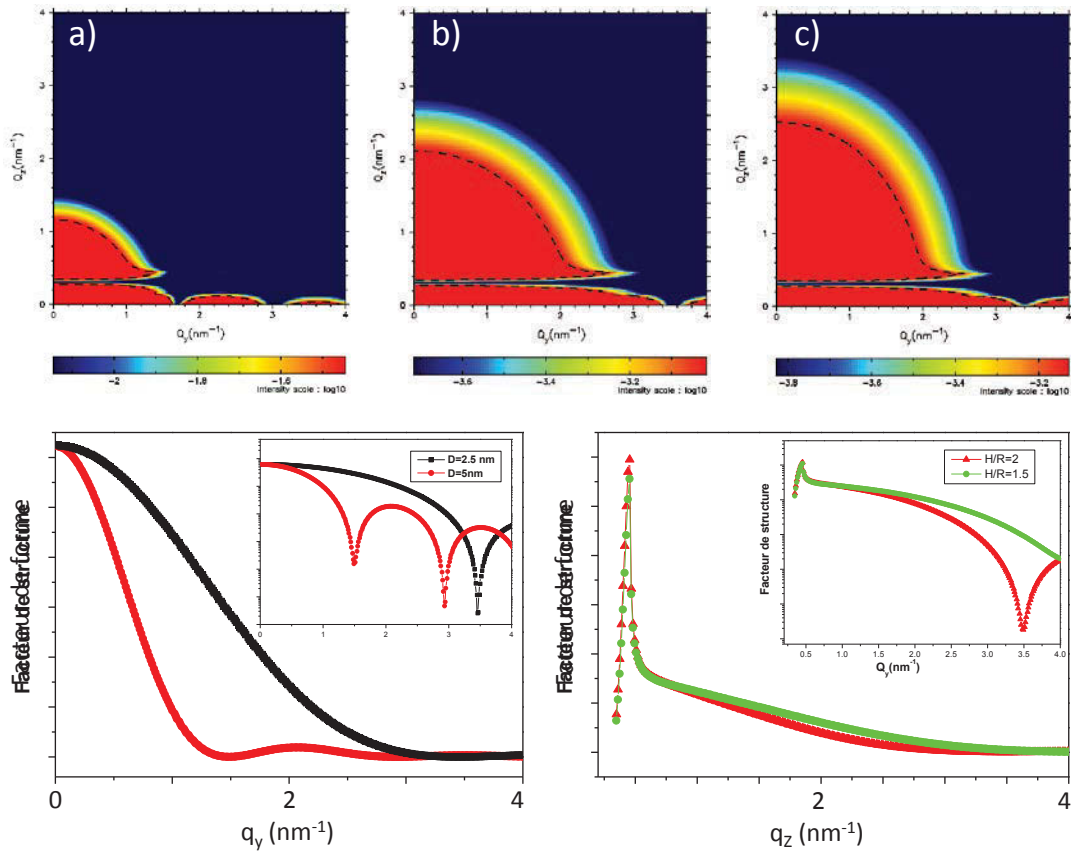


Figure (II-18) : Simulation GISAXS dans le cadre de DWBA du facteur de forme, (a) d'une sphère de diamètre 5nm, (b) d'une sphère de diamètre 2.5nm et (c) une sphère tronquée de diamètre 2.5nm et de rapport d'aspect $H/D=0.75$. Les coupes en q_y sont issues des figures de simulation de deux sphères complètes de 2.5 et 5nm et les coupes en q_z sont issues des figures de diffusion de sphères de 2.5nm complètes et tronquées.

La symétrie sphérique des particules se reflète par la forme en arc des intensités diffusées. Les rebonds en position des pics d'Yoneda ($\alpha_f = \alpha_c$) dans chacune des figures montrent les surintensités résultantes des interférences constructives des quatre processus de diffusion prévus par la théorie DWBA. Tenant compte de l'équation de Bessel décrivant le facteur de forme d'une particule sphérique, le premier minima est localisé en $q_y < R >_z \approx 3.3$. L'étalement de l'intensité diffusée dans un plan est donc inversement proportionnel à la dimension de la particule dans ce plan. Ceci apparaît clairement en comparant tout d'abord les sphères complètes de 5 et 2.5 nm où l'étalement de l'intensité selon les deux axes q_z et q_y respectivement dans les plans perpendiculaire et parallèle au substrat est plus faible pour la sphère la plus grande. La figure (II.18 d) montre les coupes des intensités selon q_y . Pour bien voir l'effet de taille, on a appliqué un facteur multiplicatif au spectre de la sphère la plus petite. Comme il est attendu, la décroissance de l'intensité diffusée est plus rapide par la sphère de 5nm et fait plus de deux oscillations avant que l'intensité de la petite sphère atteigne son premier minima. Il est remarquable que les minima relatifs à la taille la plus petite soient plus prononcés. Ainsi pour la sphère complète de 2.5 nm et la sphère tronquée de 2.5nm de diamètre et 1.875 de hauteur, l'intensité s'étale plus loin dans l'espace réciproque selon q_z pour la sphère tronquée que celle diffusée par la sphère complète de hauteur plus grande.

Pour une nanoparticule cœur-coquille supportée (voir figure II-19), le facteur de forme total F_{c-sh} est une combinaison de deux facteurs de forme : du cœur F_c de rayon $(R - dR)$ et de la particule F_{sh} de rayon R , considérés sphériques, tel que [Lazzari, 2002] :

$$F_{c-sh} = \tau \cdot F_{sh} - \tau \cdot F_c + F_c$$

Figure (II-19) : représentation schématique du facteur de forme d'une nanoparticule cœur/coquille.

$$F_{c-sh} = F_c + \tau(F_{sh} - F_c)$$

Avec $\tau = \frac{n_{sh}^2 - 1}{n_c^2 - 1}$, n_{sh} et n_c sont respectivement les indices de la coquille et du cœur.

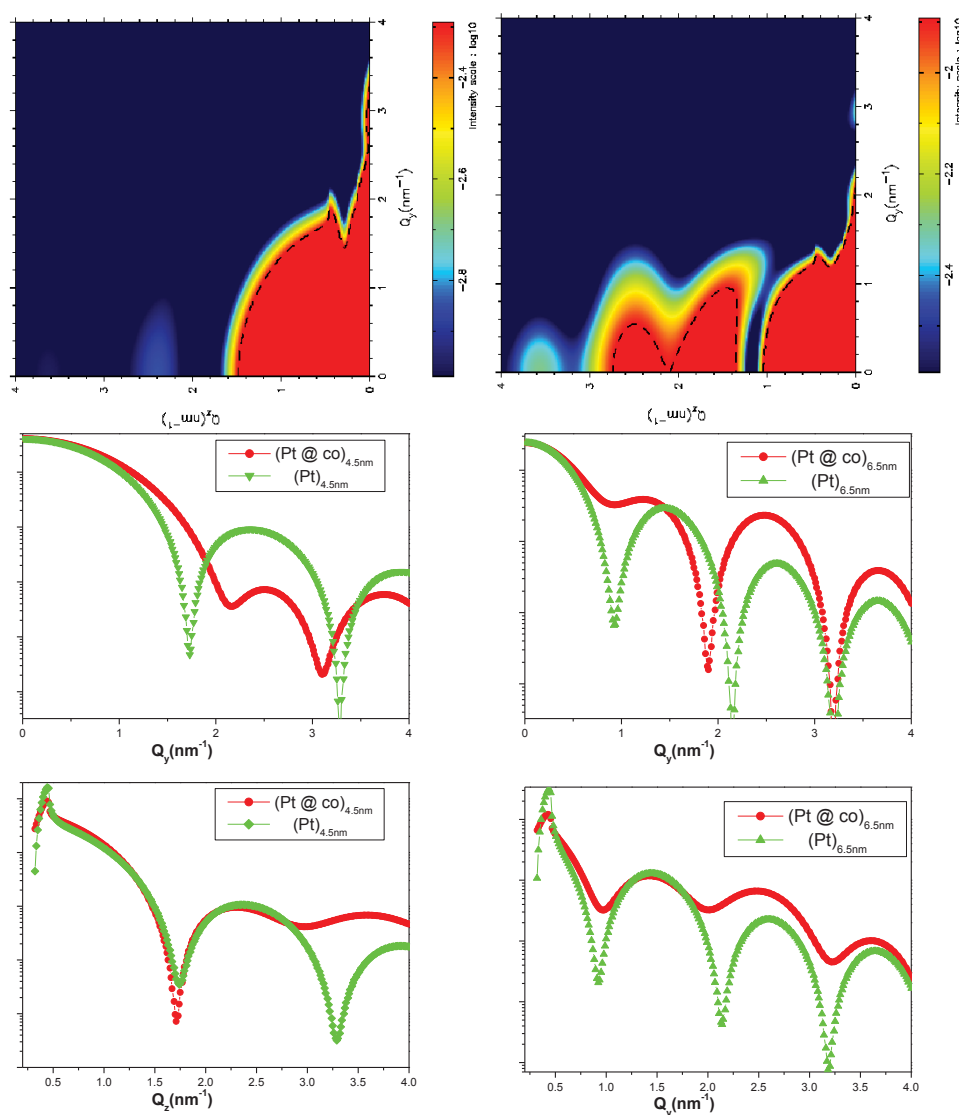


Figure (II-20) : Simulations GISAXS du facteur de forme, (a) d'une nanoparticule Pt@Co de taille totale de 4.5nm et dont le diamètre de cœur est 2.5nm. (b) une nanoparticule Pt@Co de taille totale 6.5nm et dont le diamètre de cœur est 2.5nm. Des coupes en q_y et q_z issues de ces deux figures sont superposées avec des coupes issues des images de simulation des nanoparticules de platine pur de même taille totale.

La figure (II-20) montre deux figures d'intensité diffusée simulée par une particule cœur/coquille et une particule homogène. Le choix du système Pt@Co permet d'illustrer cette différence d'autant plus que le Platine a une forte densité électronique par rapport au Cobalt. Les particules ont été choisies de même diamètre du cœur $D_c = 2.5\text{nm}$, mais l'épaisseur de la coquille de cobalt varie de $dR = 1\text{nm}$, $(\text{Pt}@Co)_{4.5\text{nm}}$, et jusqu'à $dR = 2\text{nm}$, $(\text{Pt}@Co)_{6.5\text{nm}}$. Entre ces deux types de particules, il y a deux effets : l'effet de la taille totale de la particule (diamètre total 4.5 nm et 6.5nm) et l'effet de l'épaisseur de la coquille. Pour avoir des informations plus claires concernant la structure cœur/coquille, il vaut mieux comparer

chacune d'elles avec une particule d'un élément chimique pur de même taille à travers des coupes en q_y et q_z . Pour la particule Pt pure le signal obtenu provient du contraste de la densité électronique entre la sphère de Pt et la vide : $\Delta\rho = \rho_{Pt} - \rho_0$, alors que dans le cas d'une structure cœur/coquille, les contrastes de densité électronique entre cœur, coquille et vide interviennent : $\Delta\rho_a = \rho_{Pt} - \rho_{Co}$ et $\Delta\rho_b = \rho_{Co} - \rho_0$. La nouvelle combinaison de deux facteurs de formes se traduit essentiellement par une pente de décroissance des maximums plus ou moins prononcée selon l'épaisseur de la coquille et un décalage des positions des minimums. Ces effets ont été mis en évidence expérimentalement [(Andreazza, 2012a), (Andreazza, 2012b)] pour des coquilles d'au moins 0.5nm de Co. L'effet de la structure cœur/coquille est d'autant plus visible que le contraste électronique entre les deux phases chimiques en présence est plus grand.

Dans le cas du système Co-Ag, la figure (II-21) montre des coupes issues respectivement des figures GISAXS de particules : $(Ag@Co)_{3.5nm}$, $(Ag@Co)_{4.5nm}$, $(Ag@Co)_{5.5nm}$ et $(Ag@Co)_{6.5nm}$, ayant toutes le même diamètre de cœur $D_c = 2.5nm$, en superposition avec des particules d'Ag pure de même taille totale. L'évolution de la morphologie du système Ag@Co suit l'évolution de la taille totale de la particule. De plus l'évolution de l'épaisseur de la coquille de $dR = 0.5nm$ jusqu'à $dR = 2nm$ n'est significative que loin de l'origine du réseau réciproque ($q \geq 1.5nm^{-1}$). Le contraste de densité électronique entre l'Ag et le Co est plus faible que celui entre le Pt et le Co ($\tau_{(Ag@Co)} / \tau_{(Pt@Co)} \approx 0.56$). La figure de diffusion dans ce cas est engendrée par la forme du volume total de la particule. Tout se passe comme si la densité électronique est homogène dans tout le volume. Cependant au niveau du pic de Yoneda, on constate une forte différence d'intensité qui est dans le cas du cœur-coquille atténuée d'un facteur 2 à 3.

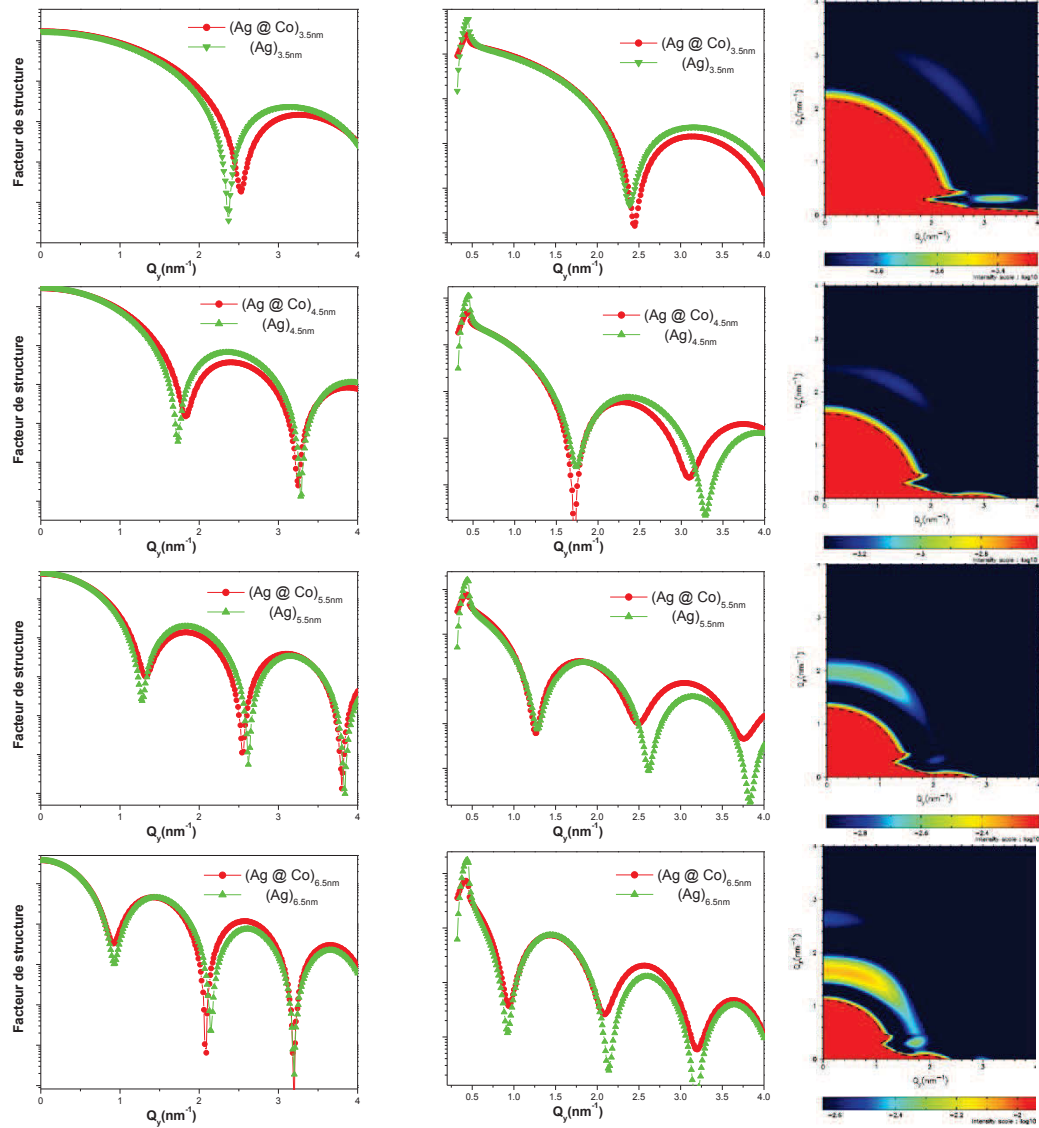


Figure (II-21) : évolution du facteur de forme des nanoparticules Ag@Co pour différentes épaisseurs de la coquille, le diamètre de cœur est fixe et est de 2.5nm. A gauche les images de simulations et à droite les coupes en Q_y et Q_z en superposition avec celles issues des images de simulation des particules pure d'argent de même taille totale. L'épaisseur de la coquille est (a) : $dR=0.5\text{nm}$, (b) $dR=1\text{nm}$, (c) : $dR=1.5\text{nm}$ et (d) : $dR=2\text{nm}$.

Même si on inverse l'ordre chimique de la structure, c'est-à-dire pour deux particules de même structure géométrique (soit un cœur de 2.5nm de diamètre avec une coquille d'épaisseur de 2nm): Ag@Co_{6.5nm} et Co@Ag_{6.5nm}, une différence notable de leurs facteurs de forme ne se voit que loin de l'origine du réseau réciproque (figure II-22), mais elle est beaucoup plus marquée que par rapport à une particule homogène bimétallique de type d'alliage CoAg.

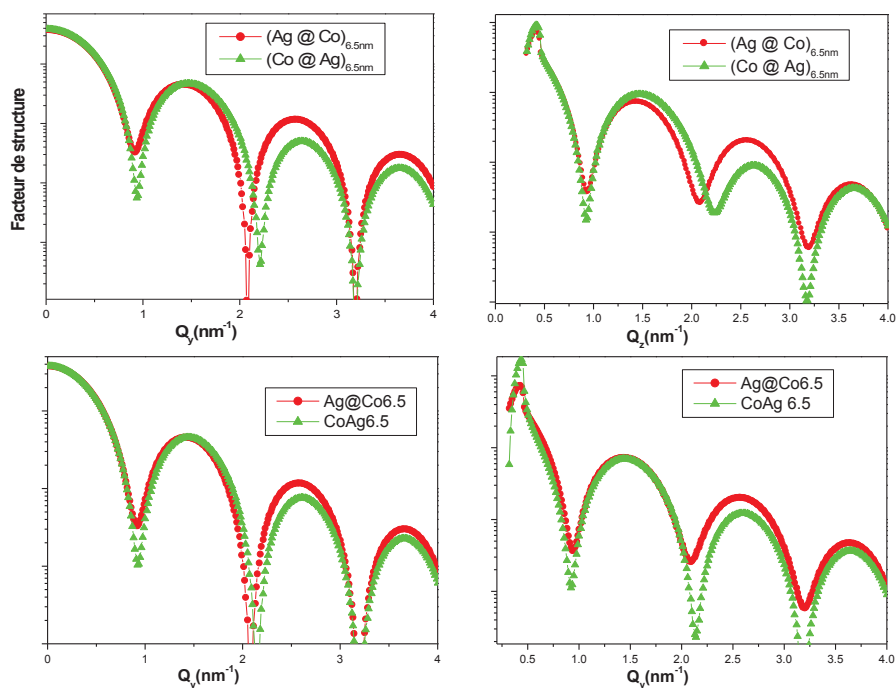


Figure (II-22) : (a) coupes en Q_y et Q_z issues des images de simulation de deux nanoparticules de même structure géométrique et $(Ag_4 @ Co_{96})_{6.5nm}$ et $(Ag_8 @ Co_{92})_{6.5nm}$. (b) coupes en Q_y et Q_z issues des images de simulation de deux nanoparticules de même taille totale $D=6.5nm$: $Ag@Co$ (cœur/coquille) et $AgCo$ (mixte).

Les conditions de croissance expérimentales font que les systèmes sont poly-disperses, les ondes qui sont diffusées par une distribution de taille des agrégats s'interfèrent, ce qui brouille les informations morphologique. La figure (II.23) montre les spectres résultant de simulations de l'intensité diffusée par un système des particules sphériques $Ag@Co$ présentant chacun une distribution de taille gaussienne de tel que $\sigma_D / D = 0.3$. Ces particules de diamètre moyen de 3.5 et 5.5 nm ($dR=dH=0.5nm$ et $1nm$ respectivement) sont comparées avec des particules homogènes $CoAg$ ayant même taille moyenne, même composition. Les effets visibles sur les facteurs de forme seuls sont plus nets avec des distributions de tailles qui lissent les oscillations mais rendent plus remarquables les différences de pentes de décroissance du signal avec q .

Malgré tout, il apparait que retirer des informations concernant la répartition de deux phases de contraste électronique limité comme Co et Ag est difficile. Il sera donc nécessaire de s'appuyer sur d'autres techniques comme la diffraction ou la microscopie électronique. Même l'estimation de l'épaisseur de la coquille reste difficile pour de tel système. Néanmoins pour une ségrégation de type cœur/coquille, la surintensité de la position du pic de Yoneda pour

$\alpha_f = \alpha_c$ se trouve réduite par rapport à celle d'une particule mixte, ce qui fera une caractéristique supplémentaire pour tenter de distinguer ces deux configurations.

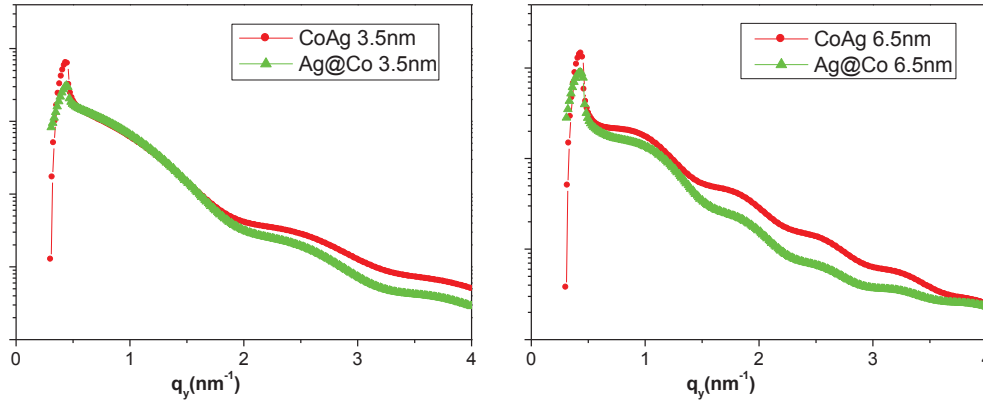


Figure (II-23) : coupes en Q_z issues des images de simulation de deux systèmes de nanoparticules : Ag@Co et CoAg ayant même taille moyenne, même hauteur, et même distribution en taille $\sigma_D / D = 0.3$. Ag@Co: particules de 3.5nm, cœur de 2.5nm de diamètre et coquille de 0.5nm et particules de 6.5nm, cœur de 5.5nm et coquille de 1nm.

II – 2.2.4 Fonction d'interférence

La modélisation de la fonction d'interférence dépend du degré d'ordre spatial du système étudié. Pour un ordre à longue portée (particules préparées par épitaxie), le modèle d'un réseau à 2D est justifiable. Par contre, lorsque l'ordre dans le système est de courte portée, il est conseillé d'utiliser la fonction de corrélation de paires de la position des particules. Enfin pour un système d'ordre partiel (système intermédiaire entre un réseau régulier et un système complètement désordonné), Hosemann a développé le modèle du paracristal à 1D [Hosemann, 1962]. Dans le cadre de ce modèle, le désordre est cumulatif et la fonction d'interférence est la transformée de Fourier d'une autocorrélation de paires construite de proche en proche par des considérations statistiques [Guinier, 1963].

Pour un désordre de type gaussien :
$$p(x) = \frac{1}{w\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\Lambda)^2}{2w^2}}$$

La fonction d'interférence $S(q)$ est telle que :

$$S(q) = \frac{1 - e^{-q^2 w^2}}{1 + e^{-q^2 w^2} - 2e^{-\frac{q^2 w^2}{2}} \cos(q\Lambda)}$$

Où Λ est la distance inter-particules moyenne et w est la largeur de la distribution des distances entre deux particules. La figure II-24 montre l'évolution de la fonction d'interférence obtenue par cette loi pour différents degrés de désordres de type gaussien. L'élargissement des pics de diffraction avec le rapport w/Λ reflète la transition d'un réseau régulier à un réseau désordonné.

Pour un système dilué, il n'y a pas d'interférences notables entre les ondes diffusées par les particules ($S(q) \rightarrow 1$). Dans ce cas l'intensité totale ne dépend principalement que du facteur de forme des particules. Par contre pour un système dense, les distances inter-particules étant plus faibles, il y a plus de corrélations entre les particules dans le plan et plus d'effets d'interférence. Cependant si en même temps le désordre spatial est important comme dans le cas de nos échantillons, la fonction d'interférence tend rapidement ($q \gg 2\pi/\Lambda$) vers 1 et l'intensité est alors gouvernée par le facteur de forme des particules. Toutefois l'extraction des informations morphologiques à grandes valeurs de q n'est pas évidente du fait du faible rapport de signal/bruit.

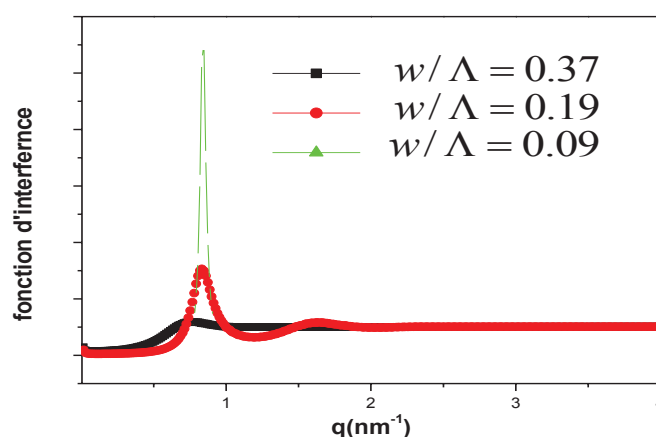


Figure (II-24): fonction d'interférence pour un paracristal 1D gaussien pour différentes valeurs du rapport w/Λ .

Comme l'intensité totale diffusée est le produit du facteur de forme par le facteur d'interférence (fig. II-11), il en résulte un léger décalage vers la gauche (vers les plus valeurs de q) de la position du pic d'intensité totale GISAXS (q_m) par rapport au 1^{er} pic de la fonction d'interférence ($q_{I_{\max}} = 2\pi/\Lambda$), ce décalage augmente avec la taille des particules figure (II.14).

II – 2.2.5 Procédure d'analyse des spectres GISAXS

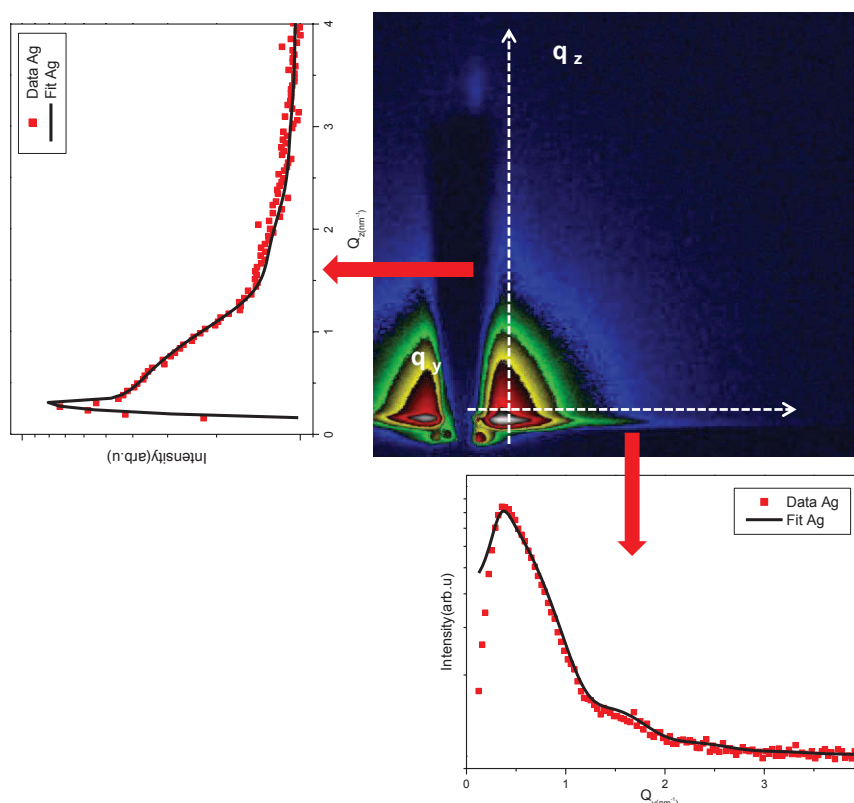


Figure (II.25) : Spectres GISAXS obtenus pour un dépôt d'Ag à RT. Spectre expérimental 2D. et coupes expérimentales effectuées parallèlement à la surface et correspondant à la ligne horizontale en (q_y) avec le meilleur ajustement simulé perpendiculairement à la surface correspondant à la ligne verticale en (q_z).

L'analyse des données de GISAXS se fait en deux étapes (i.e. figure II.25). Les paramètres morphologiques du dépôt (formes, tailles, distances. . .) sont ajustés simultanément sur deux coupes expérimentales grâce au programme IsGisaxs. L'une est effectuée selon la direction parallèle à la surface (q_y), juste après le maximum d'intensité en q_z (à l'angle d'émergence critique) et l'autre est effectuée perpendiculairement à la surface à la position du pic d'interférence en q_y . Ensuite une image GISAXS 2D peut être simulée avec les paramètres ajustés et confrontée au cliché expérimental.

Après de nombreux ajustements, avec l'aide de la microscopie, nous avons utilisé des facteurs de forme de type sphère tronquée ou sphéroïde soit homogènes soit de morphologie cœur-coquille avec comme paramètre R pour le rayon moyen, H la hauteur, dR et dH épaisseurs de coquille, avec une distribution de taille gaussienne de largeur $\sigma(R)$. Une fonction

d'interférence de type paracristal 1D avec Λ la distance moyenne entre particules et w la largeur de la distribution des distances [Penuelas, 2008a].

II – 2.3 Diffusion des rayons X aux grands angles

La notion de « diffusion aux grands angles » [Furukawa, 1962] utilisée initialement pour les liquides ou les amorphes est plus adaptée aux objets de taille nanométrique que celle de la diffraction. En effet, la définition classique de la diffraction résulte d'une interférence constructive des ondes diffusées par un matériau organisé, or dans le cas des nanomatériaux et en plus de l'effet de taille finie, les coordonnées des atomes sont relaxées et l'interférence des signaux diffusés par un arrangement atomique donné aboutit à des élargissements et des atténuations fortes de l'intensité au lieu de pics de Bragg caractéristiques des cristaux [(Reinhard, 1997b); (Rodriguez, 1996); (Vogel, 1993)]. Malgré cela la dénomination de phénomène de « diffraction » reste valable.

Pour l'analyse de l'intensité diffusée aux grands angles, l'approximation de Born (la théorie cinématique de la diffusion) est applicable. En effet, dans ce cas un volume unitaire diffusant est un assemblage d'atomes formant un petit agrégat compact, pour lequel l'intensité du faisceau diffusée est très inférieure à celle du faisceau incident donc on peut considérer qu'il n'y a pas d'interactions entre les rayonnements incident et diffusé. De plus l'atténuation du faisceau incident dans l'objet lui-même est négligeable ce qui permet de considérer que l'amplitude incidente est identique pour tous les atomes. Par ailleurs le volume unitaire diffusant (l'agrégat) est continu et par conséquent il n'y a pas de diffusion secondaire ou multiple. Cependant, les expériences ont été réalisées également en incidence rasante. Donc il faut s'intéresser aux interactions du faisceau réfléchi avec les agrégats (comme dans le cas du GISAXS). Nous avons constaté dans la partie II – 2.2.1 (figure II-13) que ces effets modifiaient le spectre de diffusion dans le plan du substrat ($\vec{q}_{//} = \vec{q}_x + \vec{q}_y$) uniquement par un facteur d'échelle (figure II-19c) sans modifier la position des maxima d'intensité. C'est également vrai en diffusion aux grands angles où l'intensité $I(q)$ est collectée pour de grandes valeurs de $q_{//}$ (grands angles $2\theta_f$) et de faibles valeurs de $q_{\perp} = q_z$ (faible angle d'émergence α_f). Donc la position des fluctuations d'intensité en q n'est que très faiblement altérée par ces effets d'autant moins que l'angle $2\theta_f$ est grand (voir la géométrie sur la figure II-11).

Enfin nous avons choisi d'utiliser des supports recouverts par du carbone amorphe, dans le but d'éviter toute relation d'épitaxie (toute orientation cristallographique imposée par le substrat). Considérant cela dans des conditions d'approximation cinématique (Born), la configuration expérimentale et l'exploitation des résultats peuvent s'apparenter à la méthode de la « diffraction des poudres ».

II – 2.3.1 Poudres nanocristallines et Fonction de Debye

Les structures cristallines parfaites utilisées pour décrire des arrangements atomiques, moléculaires ou des ions dans les matériaux ordonnés n'existent pas réellement. En effet, une telle structure est constituée d'une copie identique infinie et triplement périodique de la même unité physique appelée motif ou maille élémentaire. Chaque point de ces motifs a une infinité d'homologues définis par la translation $u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ avec u , v et w des entiers quelconques et $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ les vecteurs de base du réseau cristallin constitué par l'ensemble de ces points. Cependant les structures de nombreux matériaux existants dans la nature sont plutôt régulières sans être totalement périodiques. Une modélisation convenable de tels matériaux est la structure mosaïque. Elle décrit un cristal idéalement imparfait constitué des petits blocs cristallins (des cristallites ou grains) dont l'arrangement est complètement aléatoire. C'est-à-dire que l'ordre de la structure cristalline est fini ou limité par les dimensions des cristallites légèrement désorientés ou déplacés. En plus, les blocs cristallins présentent un désordre intérieur plus faible où les atomes subissent de légers déplacements hors de leurs positions théoriques (les nœuds du réseau). Ce désordre est d'autant plus intense que la taille du matériau est faible. Cette modélisation est plus réaliste et aussi plus convenable pour le traitement des spectres de caractérisation expérimentale où l'impact du désordre et de la taille finie sur l'intensité diffractée apparaît clairement. Afin de modéliser ces imperfections, on part d'un cristal à structure régulière parfaite et on le perturbe en déplaçant les atomes hors de leur position correspondant à un réseau parfait, ces déplacements restants faibles par rapport aux distances interatomiques. L'intensité diffractée par un cristal fini et imparfait est donc traitée comme celle d'un cristal infini et parfait auquel on applique une fonction de forme (cristal fini) et une fonction due au désordre moyen (cristal imparfait).

Ce n'est pas le cas pour des assemblages nanométriques d'atomes, tels que les nanoparticules. Lors du traitement de l'intensité diffractée, il faut tenir compte des effets non négligeables de confinement de la matière, de fortes contributions d'interfaces et de surface qui altèrent la

cristallinité de ces nanoobjets. En effet à l'échelle nanométrique, le désordre et les déformations sont généralement plus importants ou avec des gradients très élevés, conduisant ces nanoparticules à s'arranger selon des structures de symétrie cinq (icosaèdre, décaèdre) en perdant la symétrie translationnelle cristalline. Dans un tel cas chaque atome a des coordonnées spécifiques et leurs positions atomiques ne sont plus périodiques. Le traitement n'est plus celui d'un cristal parfait dans lequel on introduit des imperfections très limitées (désordre statistique, déformation moyenne). Il faut donc prendre en compte dans le traitement de l'intensité la position réelle de tous les atomes des nanoparticules, et pour cela on a besoin de comparer les données expérimentales à des modèles calculés de structure d'agrégats pour pouvoir identifier telle ou telle structure. La méthode (fig. II-26) est soit d'extraire une fonction de distribution de paires atomiques $G(r)$, sorte de probabilité de présence d'atomes j autour d'un atome origine i en fonction de la distance $r = r_{ij}$ et de la comparer avec celles des modèles [(Dinnebier, 2008); (Farrow, 2009)], soit de simuler directement des spectres de diffusion à partir de modèles atomistiques [(Koga, 1998); (Kaszkur, 2000); (Penuelas, 2009)].

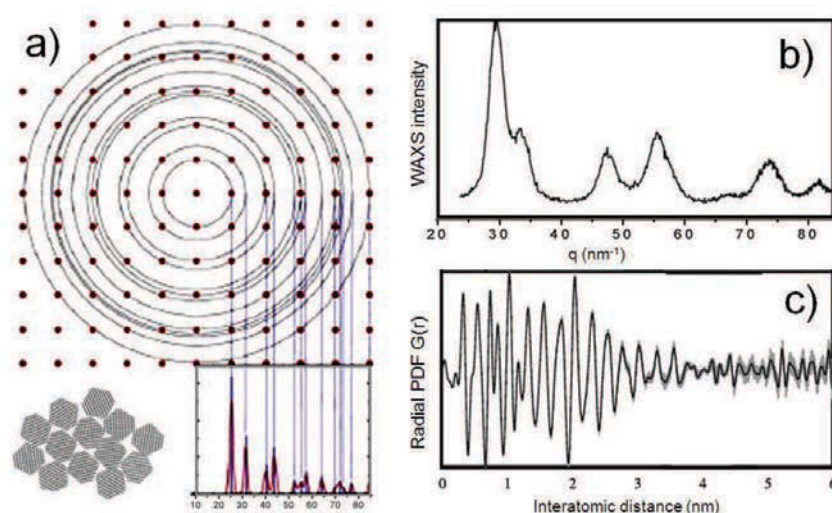


Figure (II-26) : (a) Effet d'orientation aléatoire des particules qui induit la formation d'un halo concentrique (effet de poudre). (b) spectre WAXS d'une assemblée de nanoparticules d'Au cristalline dans une orientation isotrope. (c) la fonction de distribution de paires atomiques correspondante (pair distribution function PDF [(Hall, 2000a); (Andreazza, 2012a)]).

Avant cela, il s'agit de définir l'intensité diffusée issue d'une assemblée d'agrégats orientés aléatoirement. Le parallèle avec une poudre de particules devient pertinent. En effet, une "poudre" cristalline est en fait constituée de cristaux dont les orientations sont aléatoires. Ainsi les rayons X ne seront plus diffractés suivant une direction mais suivant un cône de diffraction dont l'axe est le faisceau incident (figure II-25a). Le signal observé selon l'angle

de collection ou le vecteur de diffusion correspond à l'interception de ces halos concentriques avec un détecteur. Il est donc clair que le signal ne correspond pas au volume diffractant qui est différent du volume total de l'échantillon puisque seuls les cristaux orientés suivant la direction d'observation contribuent au signal. De plus, le détecteur ponctuel fréquemment utilisé aux grands angles ne collecte les photons diffusés que sur une ouverture de largeur finie. Ceci diminue encore la proportion de particules (déjà faible) contribuant à l'intensité détectée. Dans notre cas, les considérations d'orientation et de détection sont les mêmes que dans le cas de poudres. Cependant, il faut tenir compte de la géométrie en incidence rasante, l'aire irradiée évoluant en fonction de l'angle de balayage $2\theta_f$ du détecteur [Robach, 2000].

Nous avons utilisé la « fonction de Debye » qui est particulièrement bien adaptée pour modéliser l'intensité diffusée par des assemblages d'atomes, comme les nanoparticules. Ceci nécessite la connaissance des positions atomiques. On considère un objet constitué de N atomes, dont les coordonnées dans le repère associé à l'objet sont définies par leur vecteur position $\vec{r}_i$. Soient f_i leur facteur de diffusion atomique on définit le vecteur de diffusion par $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{q}_x + \vec{q}_y + \vec{q}_z$ (figure II-11). L'amplitude $A(q)$ de l'onde diffractée par l'objet peut s'écrire comme la somme de l'amplitude diffusée par chaque atome [Penuelas, 2008b]:

$$A(\vec{q}) = \sum_1^N f_i e^{(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i)}$$

On s'intéresse à l'intensité diffusée: $I(\vec{q}) = \sum_1^N f_i \sum_1^N f_j^* e^{(-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i))}$

L'intensité étant une valeur réelle, on peut écrire avec $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$:

$$I(\vec{q}) = \sum_1^N \sum_1^N f_i f_j^* \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij})$$

Comme on considère la poudre parfaite, c'est à dire que les cristaux ont des orientations aléatoires, il faut calculer le pouvoir de diffusion moyen correspondant à la somme des intensités dans toutes les directions.

$$\langle I(\vec{q}) \rangle = \sum_1^N \sum_1^N f_i f_j^* \langle \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}) \rangle$$

On obtient finalement la formule de Debye :

$$\langle I(q) \rangle = \sum_1^N \sum_1^N f_n f_{n'}^* \frac{\sin(qr_{nn'})}{qr_{nn'}}$$

pour un ensemble d'objets diffusants identiques et d'orientation isotrope, prenant en compte tous les atomes de l'objet diffractant. Cependant il existe des facteurs de correction à cette

formule permettant de mieux correspondre à la réalité, prenant en compte les effets de géométrie de détection et les effets de l'agitation thermique des atomes. Le premier dépend du dispositif expérimental et de l'angle θ . Le second facteur est le facteur de Debye-Waller :

$$D(q) = \exp(-q^2 \sigma_{ij}^2)$$

Avec σ_{ij} la déviation standard moyenne des distances interatomiques r_{ij} . Ces facteurs de corrections agissent sur l'intensité par un produit simple.

II – 2.3.3 Simulation de la structure des nanoparticules et des spectres de diffusion

L'interprétation d'un spectre de l'intensité diffusé aux grands angles par des nanoparticules monométalliques consiste à l'ajuster avec différentes structures calculées pour en déduire les structures adoptées par les particules. Pour se faire il est donc nécessaire en premier lieu de disposer de modèles de clusters : modèles rigides construits géométriquement d'icosaèdres, de décaèdres ou d'octaèdres tronqués tels que définis dans le chapitre 1, ou des modèles relaxés numériquement à partir de potentiels interatomiques. Généralement, la différence entre une structure rigide et une structure relaxée se traduit par un léger décalage et élargissement des pics de diffraction dus à une dilatation des distances intra-couches par rapport aux distances inter couches qui elles sont fixées par la distance aux premiers voisins [(Mottet, 1997b) ; (Penuelas, 2009)].

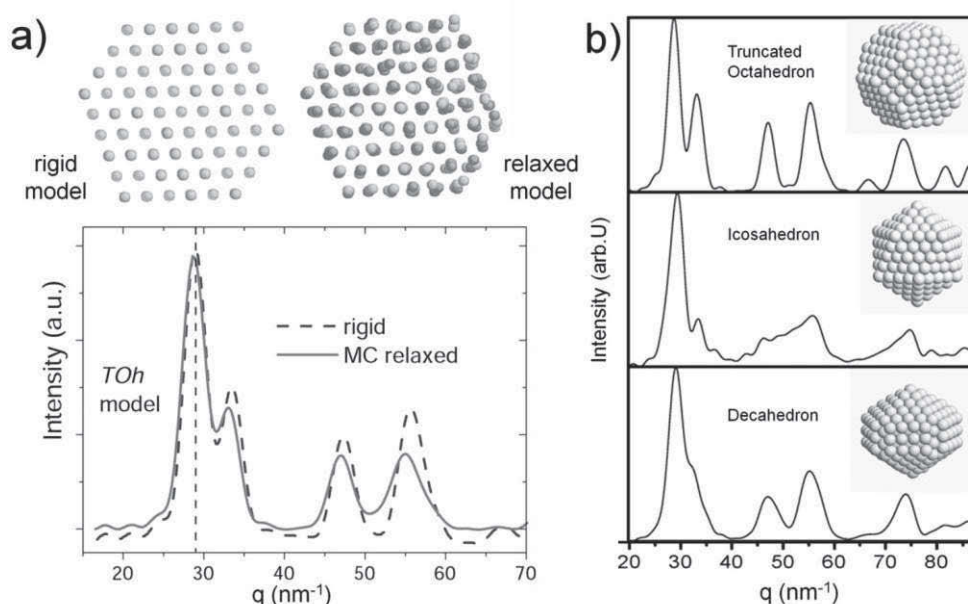


Figure (II-27) : (a) Effet de la relaxation des positions atomiques (CoPt MC structure relaxée par rapport à une structure rigide de 2nm). [Penuelas, 2009]. (b) spectres WAXS pour des structures fcc TOh, Ih et Dh pour des particules autour de 2.5 nm de diamètre [Andreazza, 2012a].

L'étape suivante est de simuler le signal WAXS à partir de l'équation de Debye. La littérature montre diverses études portant sur la simulation de spectres de diffraction des rayons X par une nanoparticule [(Hall, 1991), (Cleveland, 1997), (Reinhard, 1997b), (Koga, 1998), (Hall, 2000), (Kiryukhin, 2007)]. Pour cette étape nous avons utilisé trois types de structures de nanoparticules: octaèdre tronqué basé sur la structure cubique faces centrées fcc TOh, décaèdre Dh, et icosaèdre Ih suivant les constructions de Wulff, Marks et Ino respectivement (voir chapitre I). À l'aide des modèles de nanoparticules construits géométriquement et de la formule de Debye, nous avons calculé les spectres de diffraction de ces objets grâce au programme de simulation XDSS [(Viro, 2006) ; (Penueles, 2008a)]. La figure II-27b montre les spectres simulés pour ces 3 types de structures et met clairement en évidence la signature particulière des structures non-cristallines par rapport à la structure fcc. Il est également intéressant de remarquer la disparition des pics dit « de Bragg ». A titre d'exemple plusieurs clusters de structures icosaédrique et décaédrique de taille (nombre magique) proches ont été simulés et sont présentés figure II-28. Quelle que soit la taille, les profils des deux structures sont bien distinctifs et traduisent bien les déformations plus importantes dans la structure icosaédrique (chapitre 1) par rapport au fcc (contributions supplémentaires ou/et plus larges). Ainsi la figure II-28 montre l'évolution du spectre de diffraction pour différentes tailles de nanoparticules et de deux structures Ih et Dh, on remarque que plus la taille augmente plus les pics de diffractions deviennent étroits, en accord avec la relation de Laue-Scherrer [Cullity, 1956].

Considérant cette interdépendance taille-structure présentée au chapitre I et sachant qu'un échantillon peut comporter une distribution de taille plus ou moins large, plusieurs structures de différentes tailles de domaine peuvent contribuer au spectre de diffraction expérimental.

L'intensité totale d'une assemblée de nanoparticules est donc la somme pondérée des intensités de plusieurs tailles n et structures i :

$$I(q) = \sum_{i \sim \text{types}} x_i \sum_{n \sim \text{sizes}} w_{i,n} I_{i,n}(q)$$

x_i est la fraction de population de chaque structure de type i et $w_{i,n}$ la fréquence de particules de taille n représentant une discrétisation de la fonction de distribution de taille. Dans le cas d'un seul type de particules ($i=1$) Ih, l'exemple de la Figure II-29 montre une excellente prise en compte de la distribution de taille issue du TEM sur l'intensité de diffusion WAXS. La taille moyenne des particules déduite du spectre ajusté est tel que :

$$\langle D \rangle = \sum_{i,n} a_{i,n} \cdot D_{i,n}$$

Où D_{ij} est la taille moyenne du cluster de structure « i » et a_{ij} est sa densité de présence.

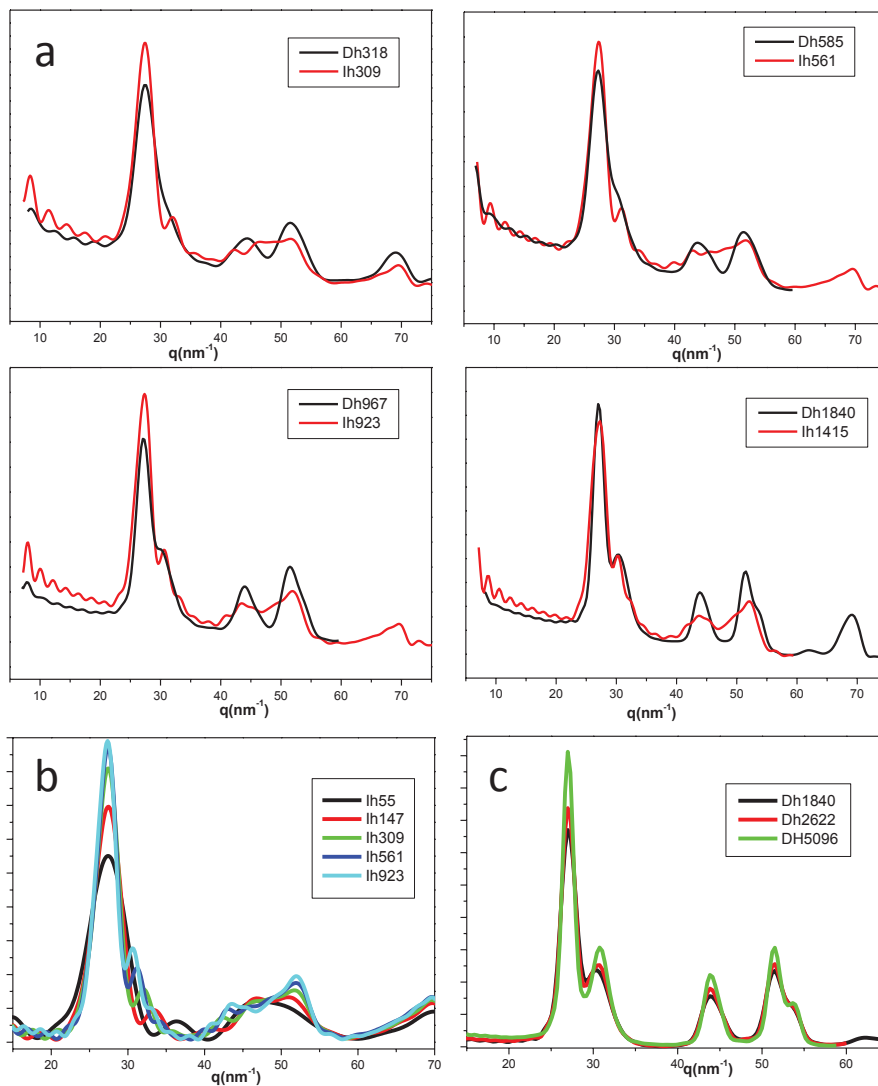


Figure (II-28): *a* Comparaison entre les deux structures icosaédrique et décaédrique rigides à différentes tailles sur des spectres WAXS simulés. *b* et *c* Evolution en taille de spectres WAXS des deux structures.

A noter que les mesures GIXD sont combinées à celles de GISAXS, par conséquent les tailles des nanoparticules simulées sont souvent déterminées au préalable par des simulations GISAXS et complétées par la microscopie électronique en transmission.

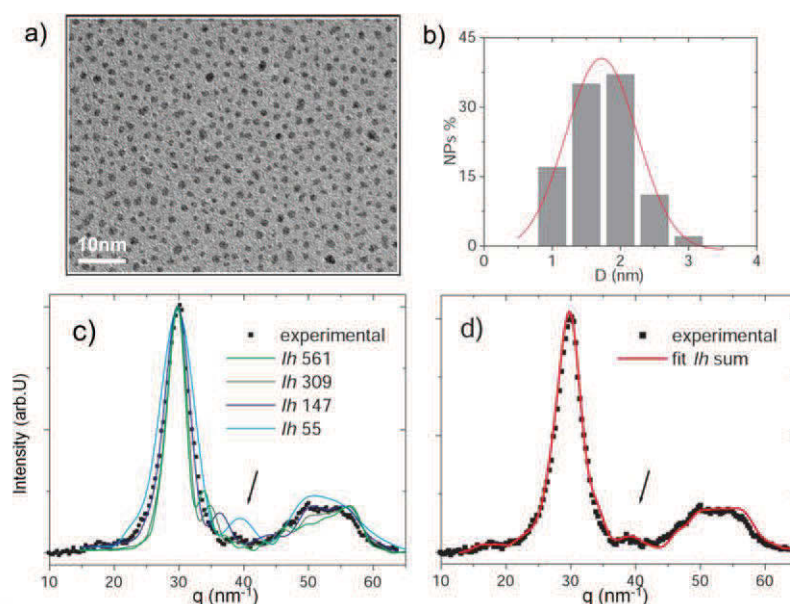


Figure (II-29): Exemple de prise en compte de la distribution de taille dans l'analyse WAXS (a) Image TEM. (b) histogramme de distribution de taille de particules supportées. (c) spectre expérimental WAXS avec plusieurs simulations calculées pour des structures Ih de différentes tailles (normalisées). (d) meilleur ajustement avec une combinaison linéaire pondérée d'intensité en accord avec l'histogramme de taille. (Andreazza 2012a)

Une difficulté supplémentaire apparaît lors de l'interprétation d'un spectre diffracté par des particules bimétalliques, ce sont les effets des ségrégations chimiques qui modifient énormément la diffusion aux grands angles. Dans le cas d'une ségrégation totale chacun des deux domaines sera ajusté indépendamment l'un de l'autre et le spectre ajusté final est la somme des deux. Pour une ségrégation partielle, l'ajustement est plus difficile.

II- 2.4 Dispositifs expérimentaux

Les expériences ont été réalisées sur deux lignes de lumières dédiées à la caractérisation in situ, sous ultravide par diffusion des rayons X de surfaces et d'interfaces, donc en incidence rasante. Il s'agit de la ligne CRG (Collaborating Research Group) française BM32 (Bending Magnet 32) de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble (figure : II.31a) et de la ligne SIXS (Surface Interface X-Rays Scattering) du Synchrotron SOLEIL à St Aubin (figure : II.31b). Ces lignes disposent d'un instrument sous UHV permettant de réaliser la croissance par jet moléculaire de nanostructures, d'étudier les effets de recuits thermiques sur la structure et la morphologie d'une surface ou de nano-objets déposés sur un substrat. Deux techniques principales sont combinées sur ces instruments : la diffraction des rayons X (GIXD) et la diffusion des rayons X aux petits angles (GISAXS) en incidence rasante (figure II.30).

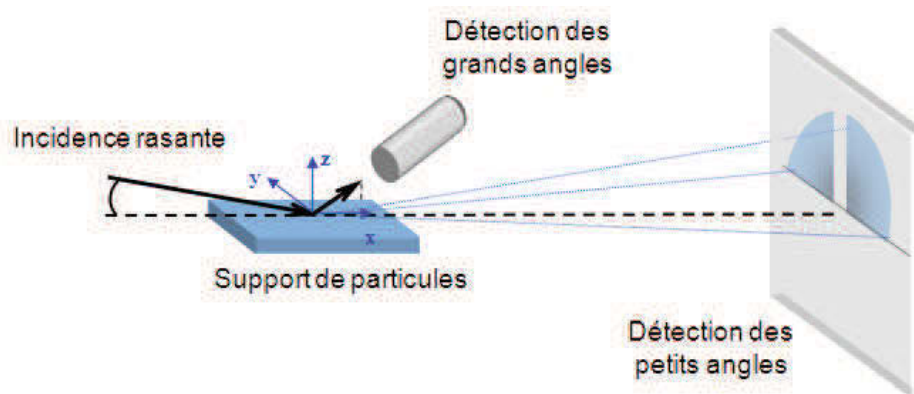


Figure (II-30) : Schéma des deux types de détection de la diffusion aux grands angles et aux petits angles disponibles sur les deux instruments UHV des lignes BM32 et SIXS.

La faible quantité de matière sondée (qq 10^{-15} atomes/cm², soit qq monocouches (ML) d'atomes en épaisseur équivalente) conjuguée à la faible section efficace de diffusion des rayons X explique la nécessité d'utiliser le rayonnement synchrotron. De plus, une modulation de l'énergie des rayons X est en plus pour, à la fois ajuster la diffusion hors d'un seuil d'absorption, générateur de photons de fluorescence et ajuster la gamme de vecteur de diffusion collecté. Les expériences de diffusion des rayons X (GISAXS et GIXD/GIWAXS) ont été réalisées in situ sur le même dispositif expérimental pendant la croissance ou le recuit des assemblées de nanoparticules.

II – 2.4.1 Caractéristiques des instruments : Chambres UHV et Détections

En dehors du fait que le type de détection n'est pas le même (2D pour le GISAXS et 0D pour le GIWAXS), les exigences expérimentales ne sont pas les mêmes pour les deux types de diffusion. Pour la diffraction, seule la sélection angulaire de détection par des fentes assure une qualité du signal de diffraction et l'élimination d'un signal parasite de diffraction issu par exemple du porte échantillon. Les autres limitations viennent essentiellement de la brillance beaucoup plus faible sur la ligne BM32 (faisceau X issu d'un aimant de courbure) que sur la ligne SIXS disposant d'un onduleur. Pour la diffusion aux petits angles, le signal utile est très proche de la direction du faisceau direct. En conséquence il est impératif de réduire autant que possible le fond diffus provenant des différents éléments optiques de la ligne. Il est nécessaire d'une part d'optimiser le faisceau de façon à ce qu'il soit peu divergent, et d'autre part d'éliminer la diffusion parasite générée entre autre par les fenêtres de béryllium. Ceci a pu être réalisé sur la ligne BM32 mais seulement partiellement sur la ligne SIXS. Pour BM32, une fente d'anti-diffusion est localisée juste derrière la fenêtre d'entrée, et un puits interne arrête

les faisceaux réfléchis et réfractés par la surface avant qu'ils arrivent sur la fenêtre de sortie. Sur les deux lignes, un second puits est positionné juste à la sortie de l'enceinte ou juste avant le détecteur 2D. Comme la tige spéculaire est beaucoup plus intense que la diffusion hors spéculaire, les puits utilisés sont en forme de T en tungstène pour la masquer ainsi que le faisceau réfracté.

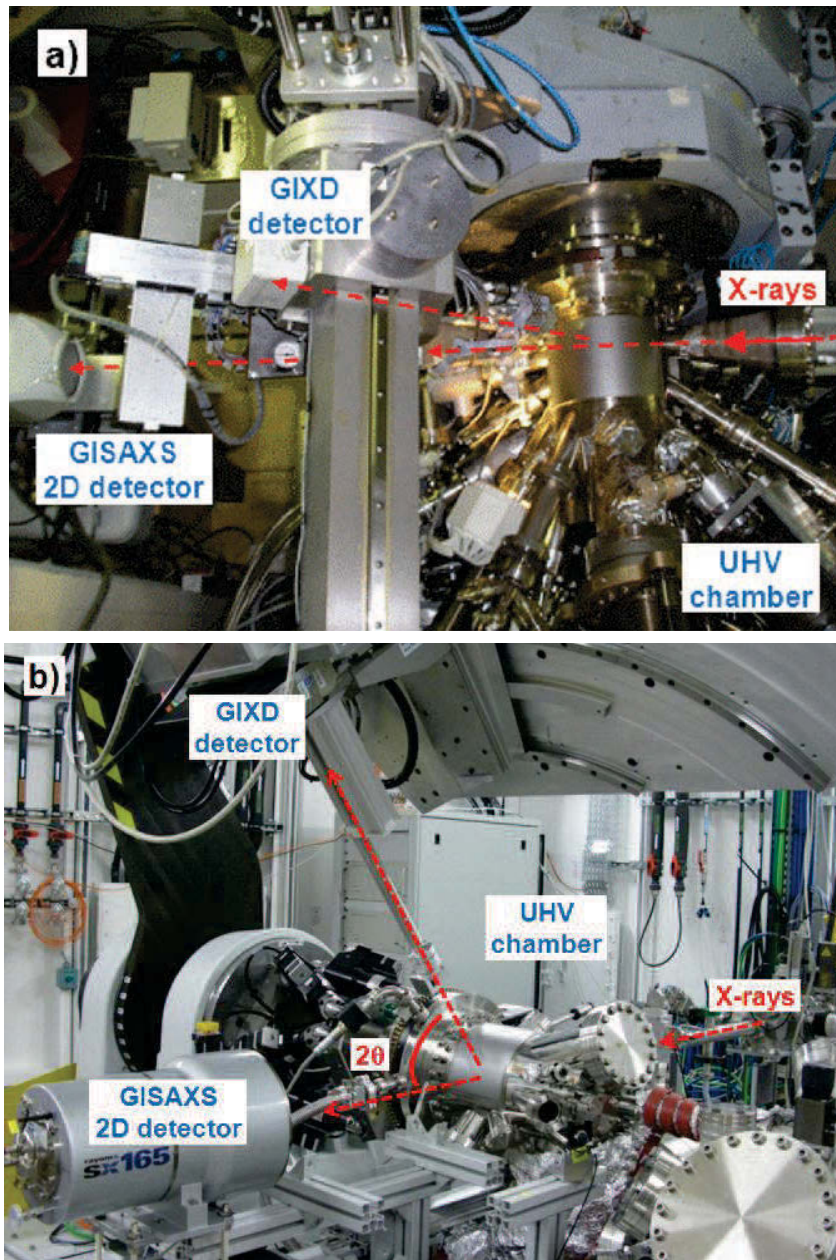


Figure (II.31a) : Photos des chambres UHV et des détections sur les deux instruments UHV des lignes a) BM32 et b) SIXS.

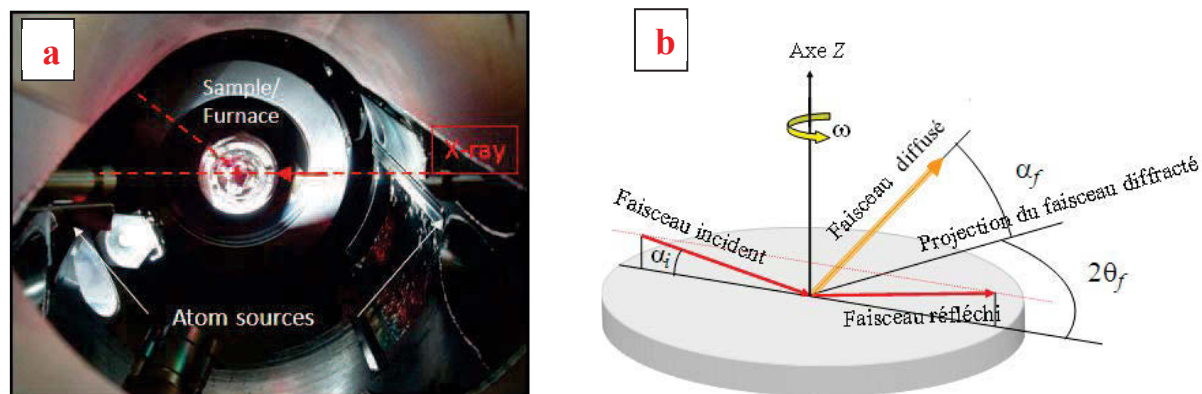


Figure (II.32) : a) Disposition interne à la chambre UHV du porte-échantillon avec four de recuit placé sur un goniomètre de réglage de position et des sources d'atomes ; b) Géométrie des différents faisceaux incident, réfléchi et diffusé par rapport au plan de l'échantillon.

L'échantillon est monté sur un support en molybdène ou en tantale permettant de le transférer dans l'enceinte ultravide et de le maintenir sur la tête goniométrique [Leroy, 2004]. L'introduction de l'échantillon se fait par l'intermédiaire de deux chambres successives pour limiter la pollution lors du transfert. Le four de recuit est placé à l'arrière de l'échantillon permettant de le chauffer jusqu'à une température de 800°C (figure II.32). La chambre de la ligne BM32 était également équipée de sources d'atomes par évaporation, telles que celles présentées dans la partie II – 1.

II – 2.4.1 Conditions d'optimisation de la détection et traitement de données

L'acquisition GIWAXS est assurée par un détecteur à scintillation qui se déplace selon la rotation $2\theta_f$ à angle d'émergence α_f fixe et faible (de l'ordre de α_i). L'acquisition GISAXS est assurée par un détecteur CCD fixe avec les caractéristiques suivantes : pour BM32 de 1528*1528 pixels de 43.96 μm situé à 96cm de l'échantillon avec une énergie des rayons X de 22KeV ; pour SIXS de 2048*2048 pixels de 79.16 μm situé à 63cm de l'échantillon avec une énergie des rayons X de 7.6KeV .

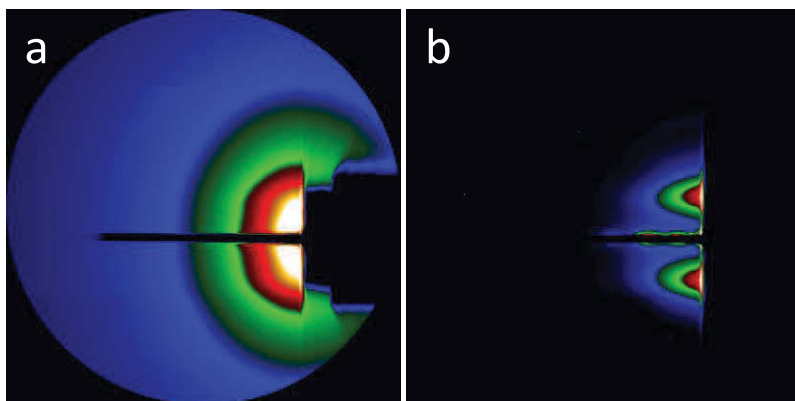


Figure (II.33A) : Effet de la diffusion de l'air sur le signal de diffusion détecté à 7.6 KeV (échantillon de CoAg) : a) détection sans tube rempli d'hélium et b) avec tube rempli d'hélium.

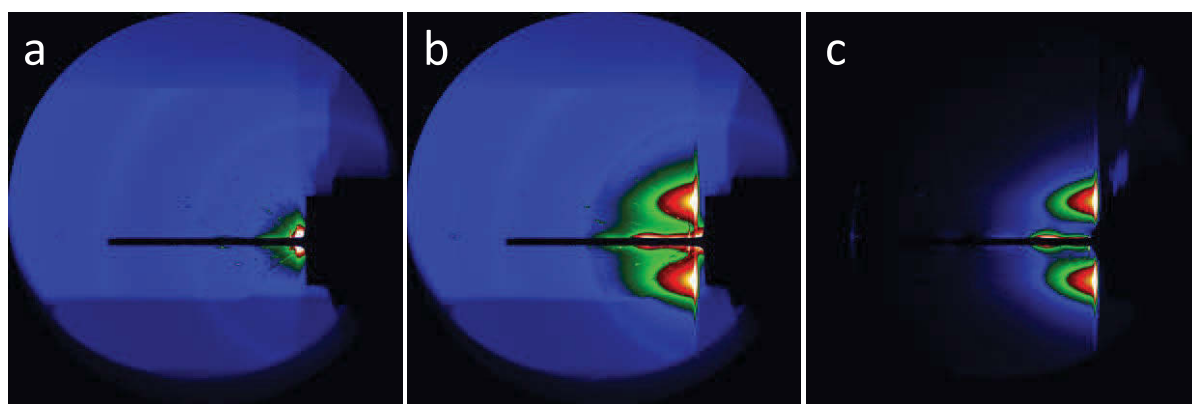


Figure (II.33B) : Effet de la diffusion de la ligne détectée à 7.6 KeV (échantillon de CoAg) : a) échantillon sans particule (on observe la diffusion parasite des fenêtres de béryllium de la chambre (bandes horizontales) et de Kapton du tube d'hélium (anneaux concentriques), b) avec particules et c) la soustraction des deux.

Dans ce dernier cas, pour réduire la diffusion par l'air, un tube rempli d'hélium a été installé entre la sortie de l'enceinte ultravide et la caméra CCD. Cependant, ce tube est muni de fenêtres en Kapton qui introduisent une diffusion parasite qu'il est nécessaire de soustraire. La diffusion de l'air sature complètement le signal GISAXS des particules comme le montre la figure II.33A, alors que la diffusion des différentes fenêtres superpose un signal anisotrope au signal des particules qui peut être extrait pas une simple soustraction, par un spectre préalablement enregistré d'un substrat sans particule (figure II.33B).

Notons que l'énergie utilisée pour les expériences sur la ligne SIXS est proche du seuil K du cobalt correspondant à l'énergie 7709 eV. En effet, en plus de la présente étude, une campagne complémentaire de mesures à différentes énergies proche de ce seuil a été réalisée pour étudier les effets de diffusion anormale aux grands et aux petits angles sur des échantillons de Co, Ag et CoAg. Ces mesures entraient dans le cadre du stage de fin de

Master de Mlle A. Lemoine, qui a débuté récemment une thèse de doctorat sur le sujet appliqué aux nanoalliages.

II – 3 Microscopie électronique

La microscopie électronique en transmission est une technique fréquemment utilisée dans le domaine des nanomatériaux et plus particulièrement dans le cadre de cette thèse dans le domaine des nanoalliages. Les fonctionnalités des microscopes se sont enrichies au cours du temps et permettent actuellement, par l'analyse simultanée des phénomènes d'interactions entre les électrons et la matière, d'analyser la morphologie bi- ou tri- dimensionnelle, la structure et la composition d'un échantillon avec le même instrument avec souvent une résolution atomique.

Une particularité majeure de cette technique est qu'elle permet l'analyse locale d'un échantillon, à l'échelle de la particule individuelle et est donc très complémentaire d'autres techniques comme la diffusion des rayons X présentée précédemment.

Il existe une littérature très importante expliquant de façon détaillée les principes de la microscopie électronique [Williams, 1996], ces principes ne seront que succinctement résumés dans ce chapitre pour laisser une plus large place à des techniques plus spécifiques qui peuvent être utilisées pour l'étude des nanoparticules bimétalliques.

Dans un microscope électronique en transmission, le principe consiste à illuminer un échantillon mince par un faisceau d'électrons. Le faisceau d'électrons est généré et accéléré par un système d'illumination composé de la source électronique, d'une anode portée à un potentiel pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de kV. Un système de lentilles électromagnétiques permet de dévier ou focaliser les électrons et de contrôler la taille de sonde et l'angle de convergence du faisceau. L'échantillon est placé au sein de la lentille objectif qui va permettre l'obtention de deux informations, la figure de diffraction qui est dans le plan focal arrière de la lentille et l'image agrandie qui est dans le plan image de cette même lentille. Les lentilles intermédiaires ou de projection placées après la lentille objectif permettent de projeter sur un écran phosphorescent soit la figure de diffraction, soit l'image agrandie. Cet instrument permet l'obtention d'images avec un grandissement pouvant aller à plus de 1 000 000 pour certains microscopes. La valeur la plus pertinente est davantage la résolution de l'appareil que son grandissement. Elle correspond à la plus petite distance entre deux objets qu'il est possible de séparer sur une image et est limitée principalement par les aberrations sphériques des lentilles et est donnée par :

$$d_0 = 0.66 C_s^{1/4} \lambda^{3/4}$$

avec λ la longueur d'onde des électrons, dépendante de la tension d'accélération, et C_s la constante d'aberration sphérique de la lentille objectif, elle dépend donc des caractéristiques intrinsèques du microscope utilisé.

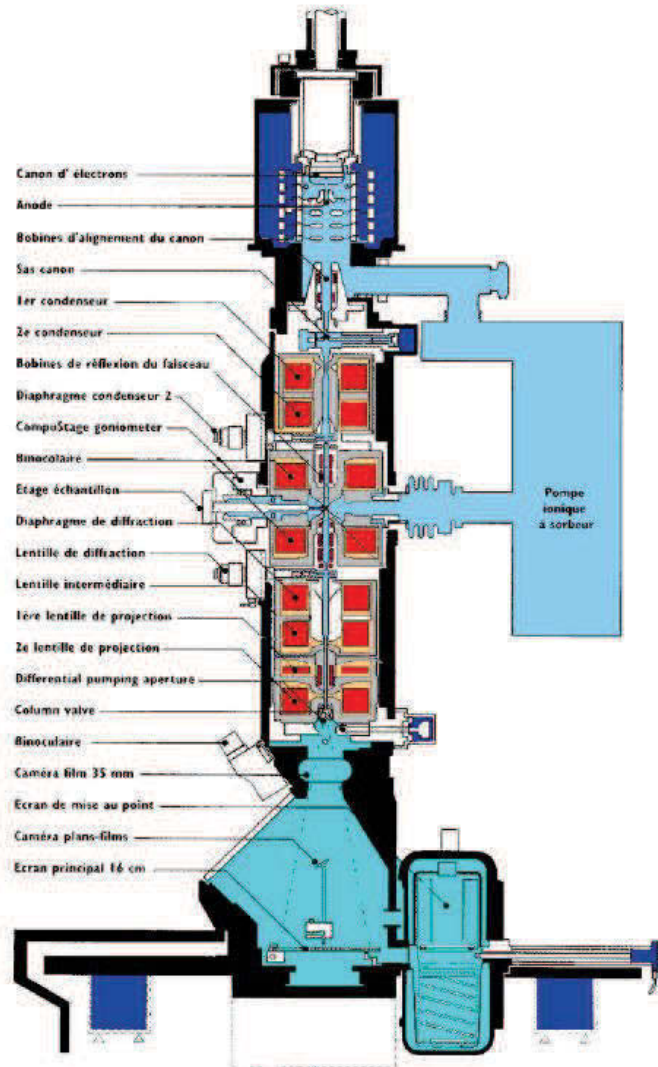


Figure (II.34) : Schéma de principe du microscope électronique en transmission FEI CM20.

La figure II.34 présente un schéma synoptique des principaux éléments d'un microscope électronique en transmission. Tous les éléments du microscope électronique admettent un axe de révolution, tous les axes de chaque élément constitutif du microscope sont alignés pour former l'axe optique du microscope. Le microscope est maintenu sous vide poussé de façon à ne pas perturber la trajectoire des électrons.

II – 3.1 Morphologie et structure des nanoparticules : Microscopie en mode conventionnel

L'imagerie en mode conventionnelle se fait par sélection du faisceau transmis ou d'un faisceau diffracté à l'aide d'un diaphragme objectif qui est placé dans le plan focal arrière de la lentille objectif donc dans le plan où se forme la figure de diffraction. Dans ces deux cas, le contraste dit contraste d'amplitude dépend de l'épaisseur traversée, de la nature, de la cristallinité et de l'orientation des éléments rencontrés et des défauts. Lorsque c'est le faisceau transmis qui est sélectionné l'image est dite en champ clair, dans ce cas tous les objets diffusants apparaissent en clair et une particule cristallisée apparaît d'autant plus sombre qu'elle est proche d'une orientation de Bragg. Lorsque l'un des faisceaux diffracté est sélectionné l'image est dite en champ sombre. Seules les cristallites qui contribuent à ce faisceau choisi apparaissent en clair sur un fond sombre.

En mode dit de haute résolution un ou plusieurs faisceaux diffractés seront sélectionnés avec le faisceau transmis. L'image obtenue résulte de l'interférence entre les différents faisceaux sélectionnés, en plus du contraste d'amplitude, s'ajoute alors le contraste de phase. L'image agrandie possède toutes les propriétés de périodicité et de symétrie cristalline présentes sur la figure de diffraction. Ces images peuvent donc donner une visualisation à l'échelle atomique de la particule observée permettant ainsi de déterminer les distances interatomiques, la nature des plans atomiques présents et de remonter à la structure de la particule. Il faut noter que les images obtenues dans ce mode sont particulièrement sensibles à la défocalisation, à l'optique du microscope,... il est donc indispensable, pour pouvoir faire des interprétations quantitatives de ces images d'avoir recourt à la simulation des figures d'interférences.

En plus de ces différents modes d'imagerie, il est possible simultanément d'avoir la figure de diffraction. Seuls les plans cristallins de l'échantillon satisfaisant la relation de Bragg participent à cette figure de diffraction qui se forme dans le plan focal arrière de la lentille objectif et qui permet aussi d'avoir des informations structurales de l'échantillon. Dans le cadre de ce travail, comme les nanoparticules ne présentent pas d'orientation préférentielle par rapport au support, une série d'anneaux concentriques est généralement obtenue permettant de déterminer les distances inter réticulaires d_{hkl} . Le diamètre de chaque anneau D (à ne pas confondre avec le diamètre d'une nanoparticule (voir plus loin)) permet de remonter aux familles de plans correspondantes connaissant la longueur de la caméra L , la longueur

d'onde du faisceau électronique λ avec : $d_{hkl} = \frac{2L\lambda}{D}$

En mode imagerie, il est possible de déterminer le diamètre moyen et la dispersion en taille des nanoparticules, mais également la densité des nanoparticules sur la surface. Pour déterminer leur taille, les particules sont assimilées à des sphères (cercles dans le plan de perspective). Les histogrammes de distribution de taille et la densité ont été obtenus sur des populations de plusieurs centaines de particules en mode imagerie conventionnelle en fond clair. En ce qui concerne la densité, elle représente le nombre d'entités élémentaires sur le support (nanoparticules avant coalescence ou particules élémentaires formant les agrégats ramifiés après coalescence : Voir partie II.1). La loi Gaussienne est la fonction de distribution qui reproduit au mieux les distributions de taille de nos échantillons. Toutes les distributions en taille présentées dans cette étude sont ajustées par une loi Gaussienne et permet par conséquent de déterminer le diamètre moyen de la distribution.

$$f(D) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(D - D_m)^2}{2\sigma^2}\right)$$

Où D_m représente le diamètre moyen et σ l'écart type qui rend compte de la largeur de la distribution.

Enfin il faut noter que compte tenu de la taille des nanoparticules observées, du fait du faible contraste, les particules de très petites tailles sont difficilement observables. Pour les particules étudiées ici, elles sont peu visibles en dessous de 1nm.

II – 3.2 Configuration chimique des nanoparticules.

La microscopie électronique permet dans certaines configurations d'avoir aussi des informations d'ordre chimique.

II – 3.2.1 Analyse chimique par EDS

Lors de l'interaction électrons matière, il y a émission de photons X suite à l'ionisation des atomes formant la matière. Cette émission est caractéristique des éléments chimiques présents dans l'échantillon. Si un détecteur sensible à ce rayonnement est installé sur le microscope, il est alors possible d'acquérir le spectre énergétique des photons émis et d'en déduire la concentration atomique ou massique des différents éléments constituant l'échantillon. Au cours de cette thèse l'utilisation de cette technique d'analyse de spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X (EDS) nous a permis de déterminer la composition chimique des échantillons étudiés. Compte tenu des conditions d'analyse, la précision de cette composition est de l'ordre de $\pm 3\%$.

II – 3.2.2 Imagerie filtrée en énergie (EFTEM)

L'imagerie filtrée en énergie EFTEM est une technique adaptée pour caractériser à la fois la chimie et la morphologie des nanoparticules. Pour construire ce type d'image, l'illumination de l'échantillon se fait avec un faisceau d'électrons parallèle. Le microscope doit être équipé d'un système dispersif, soit un prisme magnétique, qui permet de dévier différemment les électrons à la sortie de l'échantillon selon leurs énergies (vitesses). Ensuite une fente permet de sélectionner les électrons en fonction de leur énergie. La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) se base sur le principe que la perte d'énergie des électrons est dépendante de la nature des atomes avec lesquels les électrons ont interagit. Ainsi en retranscrivant la perte d'énergie sous forme d'un spectre, on peut remonter à la configuration chimique de l'échantillon. En effet dans le spectre résultant, trois zones d'intérêt sont présentes. La première provient les électrons qui ont été diffusés élastiquement, c'est le pic de pertes nulles ou « zero loss ». La seconde zone correspond à la zone des pertes proches (entre 5 et 50 eV) dans laquelle on a les résonances plasmon et les transitions interbandes (transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction). Enfin la troisième zone, celle des pertes lointaines comporte les électrons qui ont excité les électrons des niveaux profonds K, L, M.... Les pics correspondent aux seuils d'absorptions des électrons du cœur qui sont tabulés. La construction d'une image EFTEM consiste à sélectionner au moyen d'une fente les électrons déviés par diffusion inélastiques avec une énergie autour d'un seuil d'absorption d'un élément. Après passage par une série des fentes, les électrons reforment une image de l'échantillon analysé sur une caméra CCD (figure II.35). Les zones de l'échantillon riche par l'élément sélectionné (dont le seuil d'absorption correspond à l'énergie sélectionnée) apparaissent plus intenses sur l'image. En enregistrant plusieurs images, à différentes énergies correspondant aux seuils d'absorptions des éléments existants dans l'échantillon, il est possible de construire une cartographie chimique de l'échantillon.

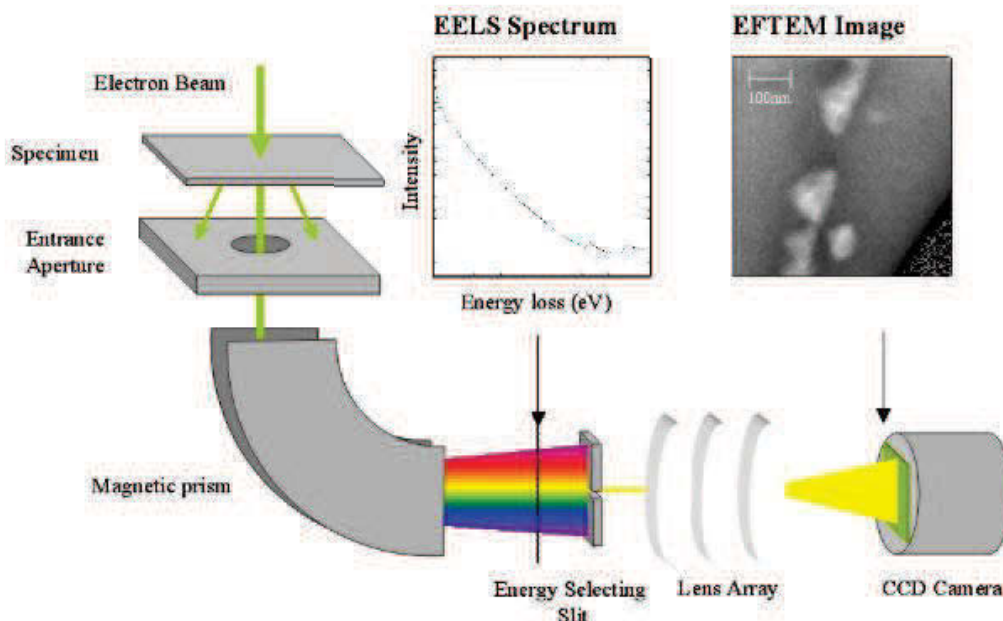


Figure (II.35) : Schéma de principe de l'imagerie EFTEM [Cambridge University].

II – 3.2.3 Imagerie en champ sombre annulaire à grands angles (HAADF):

Un autre mode d'utilisation du microscope électronique est l'utilisation en mode balayage STEM (Scanning transmission electron microscopy). Dans ce cas, le faisceau électronique balaye l'échantillon. Dans ce mode il est important de conserver la taille et la convergence du faisceau d'électrons. Des détecteurs captent le signal transmis par l'échantillon en tout point de la zone balayée et la reconstruction de l'image a lieu point par point. Selon la position du détecteur, il est possible de collecter le faisceau transmis (faible déviation par rapport à l'axe optique) ce qui permettra l'imagerie en champ clair, ou alors le signal diffusé à plus grand angle permettant l'imagerie en champ sombre (figure II.36).

L'imagerie en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF : high angle annular dark-field) consiste à récupérer le signal diffusé pour des angles généralement supérieurs à 50 mrad. A ces angles, les électrons sont diffusés de façon incohérente et la diffusion de Bragg est quasi inexistante. L'intensité diffusée est essentiellement due à la contribution individuelle des atomes et donc dépend directement du numéro atomique des atomes formant l'échantillon. Le contraste sur l'image est corrélé à la composition chimique de l'échantillon et est donc couramment appelé imagerie en Z-contraste. L'imagerie HAADF est particulièrement adaptée à l'étude des nanoalliages puisque l'intensité résultante dépend des éléments diffuseurs et de leur densité et elle est proportionnelle à $Z^{1.7}$ des éléments en chaque point constituant l'échantillon et permet d'avoir des informations sur la configuration chimique des particules.

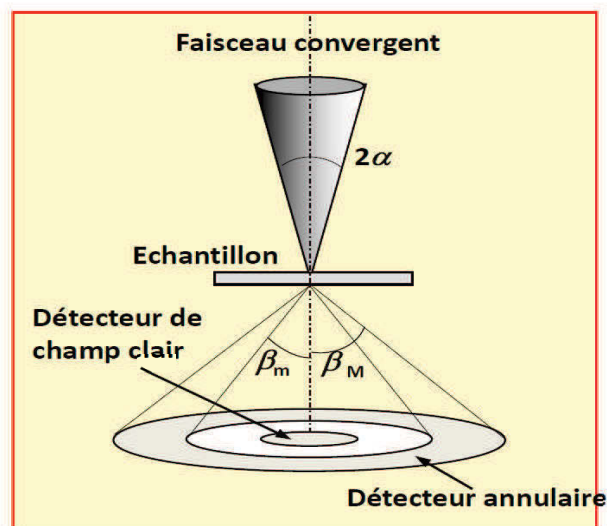


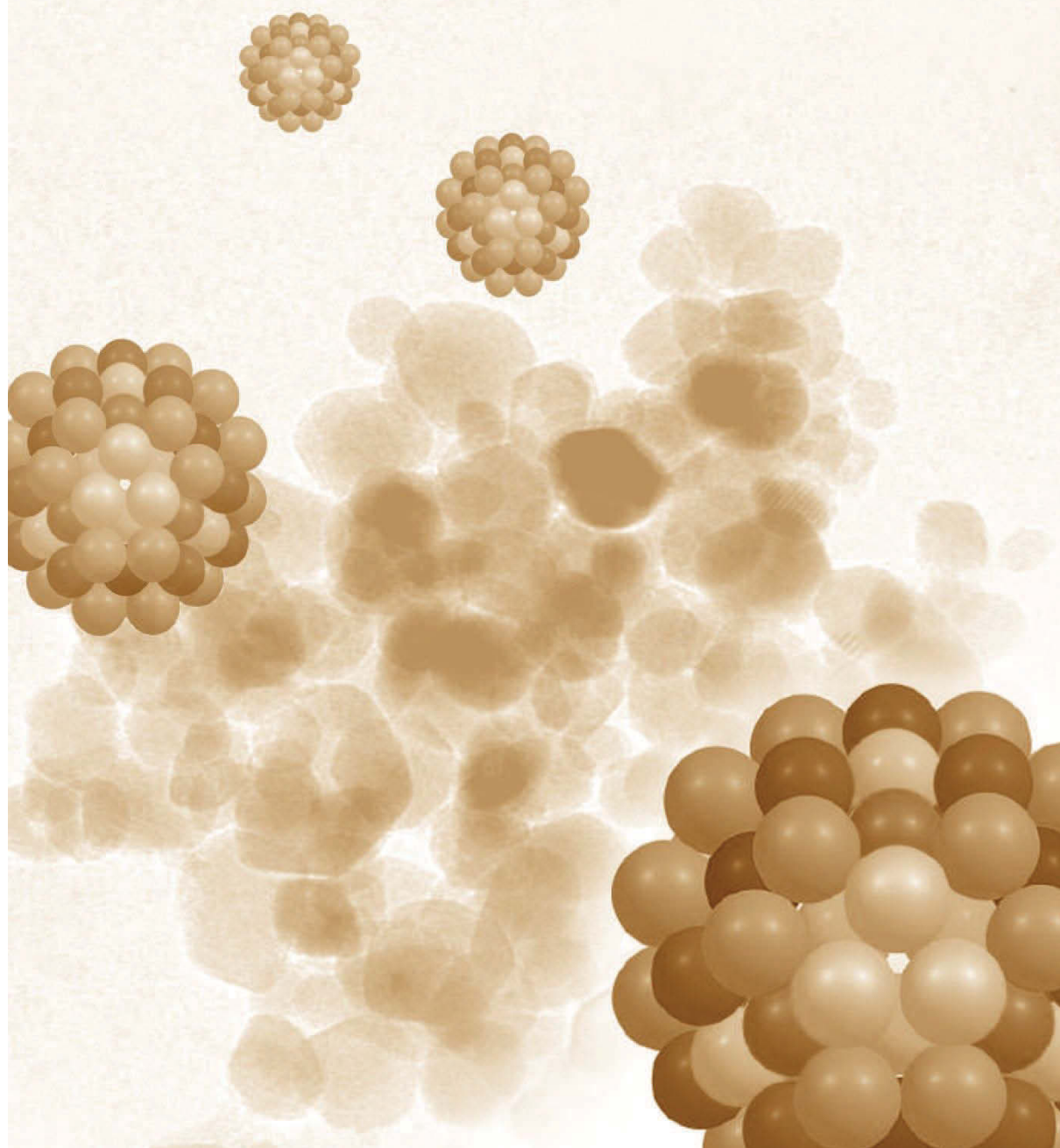
Figure (II.36) : Schéma de principe de l'imagerie HAADF [Esnouf, 2011].

Une des contraintes de la microscopie électronique est la préparation des échantillons. Dans le cas de cette thèse, les échantillons observés étaient principalement élaborés directement sur des membranes de carbone amorphe (a-C) supportées par des grilles standard de cuivre dédiées à l'observation en MET. Certains échantillons élaborés sur substrats de silicium/SiO₂/a-C sur les lignes de lumière synchrotron, ont aussi été observés. Dans ce cas une préparation particulière faisant appel à l'amincissement mécanique et ionique par faisceau d'ions d'argon ont été mises en œuvre pour préparer les échantillons [Penuelas, 2008b]

La microscopie électronique est une technique qui a pu être mise en œuvre au cours de cette thèse au laboratoire sur un microscope FEI CM20. Ceci a permis de faire une analyse systématique des nanoparticules en termes de taille, densité et composition chimique. Afin d'aller plus loin dans la détermination de la structure et de la configuration chimique, d'autres microscopes ont été utilisés pour de l'imagerie haute résolution, EFTEM et HAADF. Ce sont les microscopes du CEA du Ripault (Jeol 2100F), du laboratoire MPQ-Paris (Jeol corrigé ARM200), de la plateforme PFNC du CEA de Grenoble (Jeol 2010).

Chapitre 3

Structure des nanoparticules d'argent



Sommaire du chapitre III

<i>III – 1. Effet des conditions d'élaboration sur la morphologie des particules</i>	<i>97</i>
III – 1.1. Effet du support	97
III – 1.2. Effet de la vitesse de dépôt	98
III – 1.2. Effet de la quantité de matière déposée	100
<i>III – 2. Nanoparticules élaborées à température ambiante</i>	<i>102</i>
III – 2.1. Morphologie	102
III – 2.2. Structure	103
<i>III – 3. Effet du recuit sur la structure et la morphologie</i>	<i>107</i>
III – 3.1. Recuit à 100°C de particules élaborées à RT	107
III – 3.2. Particules élaborées à RT et Recuits entre 200 et 400°C	110
<i>III – 4. Nanoparticules élaborées en température</i>	<i>115</i>
<i>III - 5 Bilan et discussion</i>	<i>117</i>
III – 5.1. Structure	118
III – 5.2. Distances interatomiques	120

Les propriétés physico-chimiques intrinsèques fortement liées à la structure et à la morphologie sont à la base de l'intérêt des nanoparticules bimétalliques. Comprendre les propriétés du système bimétallique nécessite en première étape de comprendre et définir les caractéristiques structurales et morphologiques des particules monométalliques de chacune des deux espèces. Dans ce chapitre nous étudions des nanoparticules d'argent et qui servent dans la suite pour l'étude du système cobalt argent.

III – 1. Effet des conditions d'élaboration sur la morphologie des particules

III – 1.1. Effet du support

Les propriétés morphologiques et structurales des particules sont fortement influencées par la nature du substrat. Afin d'éviter tout phénomène d'épitaixie et afin de minimiser l'influence du substrat sur les mécanismes de formation des particules, tous les échantillons ont été préparés sur des substrats recouverts d'une couche de carbone amorphe d'une épaisseur comprise entre 5 et 10 nm.

La figure (III.1 a) montre une image de particules d'argent déposées sur des grilles MET en cuivre, recouvertes d'une fine couche de carbone amorphe. Le flux d'atomes utilisé est de $0.75 \cdot 10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2 / \text{h}$ et la quantité de matière déposée totale est de $1.5 \cdot 10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$.

La distribution des particules n'est pas homogène sur la surface. Il y a probablement sur ce support des sites de piégeage des atomes qui provoquent une nucléation préférentielle donnant lieu à une croissance non homogène sur le support. En effet si l'énergie d'activation de diffusion d'une particule sur un site de défauts est important, le coefficient de diffusion devient faible et limite la migration des atomes voir des particules.

Nous avons donc décidé de précéder tout dépôt par une étape de traitement thermique dit dégazage. La figure III.1b montre des particules préparées avec le même flux et la même quantité de matière que l'échantillon présenté précédemment mais dont le substrat a été dégazé pendant 30 minutes à 200°C avant le dépôt. Quantitativement la densité des particules a augmenté de $19 \cdot 10^{11} \text{ NPs} / \text{cm}^2$ (sans dégazage) à $26 \cdot 10^{11} \text{ NPs} / \text{cm}^2$ (avec dégazage). Sur le substrat non dégazé la distribution est bimodale de diamètre moyen 2.6 nm ($\sigma_D / D = 0.75$). Dans le cas du substrat dégazé le diamètre moyen est de 2.4 nm , la distribution en taille est

plus fine ($\sigma_D / D = 0.55$). Ce sont ces conditions de traitement du substrat qui ont été retenues pour la suite de ce travail.

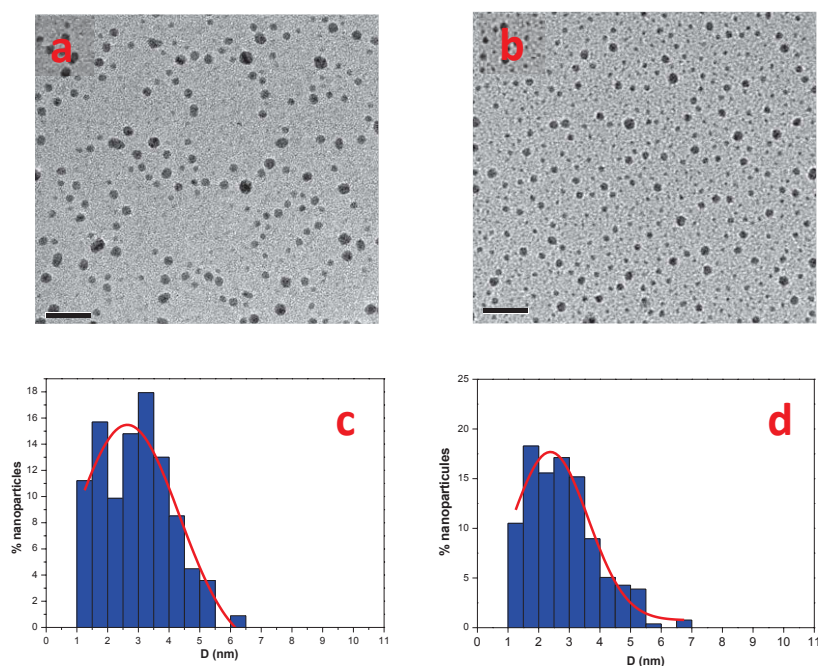


Figure.III.1 Images MET de nanoparticules d'Ag élaborées à température ambiante avec la même vitesse de dépôt d'atomes a) sur grille MET sans traitement thermique b) sur grille MET avec traitement thermique préalable au dépôt et les histogrammes de distribution en taille correspondants. La barre d'échelle sur les images MET représente 20nm.

III – 1.2. Effet de la vitesse de dépôt

Pendant la phase de nucléation il y a apparition et croissance de petits germes sur la surface dans des conditions qui sont hors de l'équilibre thermodynamique. Parmi eux, seuls ceux qui atteignent une taille critique (pour laquelle l'énergie libre est maximale) continuent à grossir. Pendant cette phase, la densité des nanoparticules continue à croître jusqu'à atteindre une valeur maximale dite densité à saturation. Pendant la deuxième phase de la croissance, la taille moyenne des particules est suffisante pour permettre une croissance irréversible plus rapide, les atomes arrivant sur la surface contribuent à la croissance des agrégats existants. Ensuite, lorsque la croissance est avancée et si la densité des particules est importante, les entités dites élémentaires, sont si proches qu'elles peuvent coalescer et former dans ce cas des particules ramifiées (coalescence statique). La taille moyenne continue à évoluer pendant cette dernière phase de coalescence, et la densité des particules sur la surface diminue.

La figure III.2, montre les images de microscopie de deux échantillons préparés à température ambiante avec deux conditions de flux d'atomes différents a) $0.27.10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2 / \text{h}$ et b) $0.75.10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2 / \text{h}$. Les quantités de matière déterminées par mesure RBS sont similaires et très proches de $1.4.10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$. Les paramètres de taille, la distribution en taille ainsi que la densité de particules de ces deux échantillons sont résumés dans le tableau III.1.

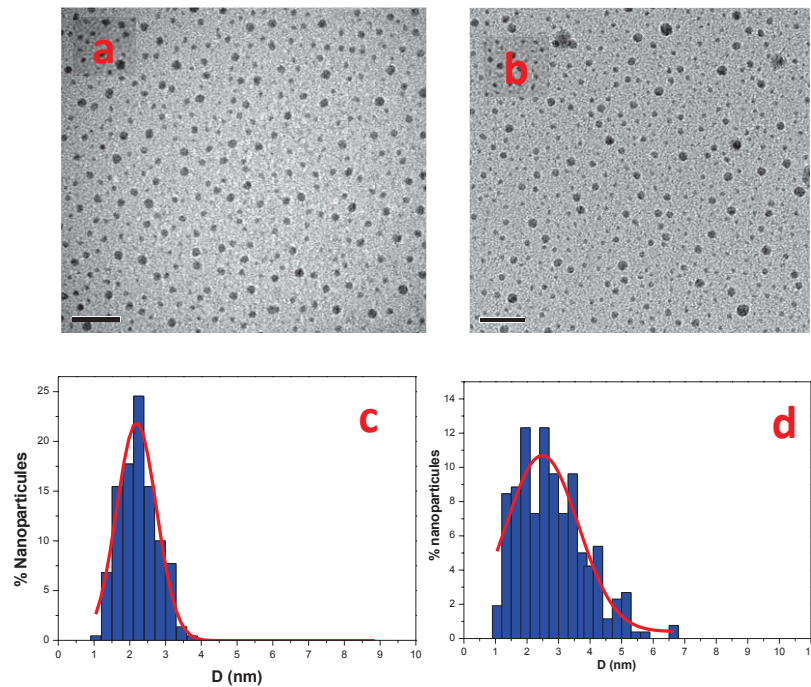


Figure III.2 Images MET de nanoparticules d'Ag élaborées à température ambiante avec une vitesse de dépôt d'atomes a) de $0.27.10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2 / \text{h}$ et b) de $0.75.10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2 / \text{h}$ et les histogrammes de distribution en taille correspondants. La barre d'échelle sur les images MET représente 20nm.

$\text{flux} (10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2 / \text{h})$	Diamètre (nm)	σ_D / D	Densité [d] ($10^{11} \text{ NPs} / \text{cm}^2$)
Ech 1 (0.27)	2.2	0.25	16
Ech 2 (0.75)	2.4	0.55	26

Tableau (III.1): Résultats issus des observations par MET pour deux échantillons préparés à température ambiante avec deux vitesses de dépôt d'atomes différentes, échantillon 1 : $0.27.10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2 / \text{h}$ et échantillon 2 : $0.75.10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2 / \text{h}$.

Le diamètre moyen des particules de chacun des deux échantillons est du même ordre de grandeur (2,3 nm), mais il y a une importante différence pour la densité des particules et la distribution en taille ce qui indique que le facteur de forme des particules est très probablement différent. Pendant la croissance les particules évoluent par la diffusion

d'adatoms sur la surface et par capture directe d'atomes, puis par coalescence pendant la phase postérieure qui n'est pas encore atteinte dans ce cas. Les deux échantillons ont été préparés sur le même type de substrat et tous les deux à température ambiante, le coefficient de diffusion sur le substrat est donc le même. En effet le coefficient de diffusion n'est fonction que de la température T et de la barrière énergétique ΔE que l'adsorbat doit franchir pour diffuser sur la surface et suit la relation $D = D_0 e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}}$ où D_0 est une constante et k_B est la constante de Boltzmann. Dans la théorie de la diffusion, il est montré que la longueur de diffusion l de l'adatom est proportionnelle à la puissance $1/6^{ème}$ du flux incident d'atomes F : $l \approx \left(\frac{D}{F}\right)^{1/6}$ [Villain 1995]. La rencontre de l'adatom avec une particule est donc plus probable lors d'un faible flux car il est capable de migrer plus loin, ce qui conduit par la suite à une homogénéité plus importante de la morphologie des agrégats. Le flux d'atomes à la surface du substrat est alors le seul paramètre qui influence la densité des particules sur la surface. Nos résultats sont en accord avec cette prédiction où le flux de $0.75 \cdot 10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2 / \text{h}$ conduit à une distribution de taille plus large ($\sigma_D / D = 0.55$) que celle du flux plus petit $0.27 \cdot 10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2 / \text{h}$ ($\sigma_D / D = 0.25$).

Sachant que les caractéristiques structurales et morphologiques des particules métalliques sont très liées à la taille, il est intéressant d'avoir une distribution de particules la plus fine possible. La vitesse de $0.27 \cdot 10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2 / \text{h}$ a été donc choisie comme vitesse de dépôt des autres échantillons présentés dans la suite de ce travail.

III – 1.2. Effet de la quantité de matière déposée

En théorie la taille est le principal paramètre qui gère la structure d'une nanoparticule monométallique. Mais la taille suit aussi une loi de croissance en fonction de la quantité de matière déposée sous la forme $D = aQ^\alpha$ (a et α sont des constantes, D représente le diamètre de la particule et Q la quantité de matière déposée).

Pour un mode de croissance tridimensionnelle par diffusion sur un support, Zinke et al. (1992) et Popa et al. (1993) ont montré que l'exposant α vaut $1/3$ mais que pour une croissance des particules par coalescence, α tend vers 1. La figure III.3 montre les particules de deux échantillons obtenus pour différentes quantités de matière avec leurs histogrammes de taille. Les particules de l'échantillon (1) contenant $1.4 \cdot 10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$, déjà présenté dans la

section précédente sont encore en phase de croissance loin de la saturation, le taux de couverture de la surface est $\theta = 0.06$. L'échantillon obtenu avec une quantité de matière de $2.4 \cdot 10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$, dont la forme générale des particules apparaît circulaire montre cependant quelques particules ramifiées composées de deux entités élémentaires qui sont en train de coalescer. Le taux de couverture calculé pour cet échantillon est de 0.14. Selon Jensen et al. [Jensen 1998] la saturation est atteinte lors d'un taux de couverture de substrat de $\theta \sim 0.15$, ce que nous retrouvons ici, la saturation est donc tout juste atteinte dans ces conditions et conduit à des particules de 3,1nm et une densité à saturation de $20 \cdot 10^{11} \text{ NPs} / \text{cm}^2$.

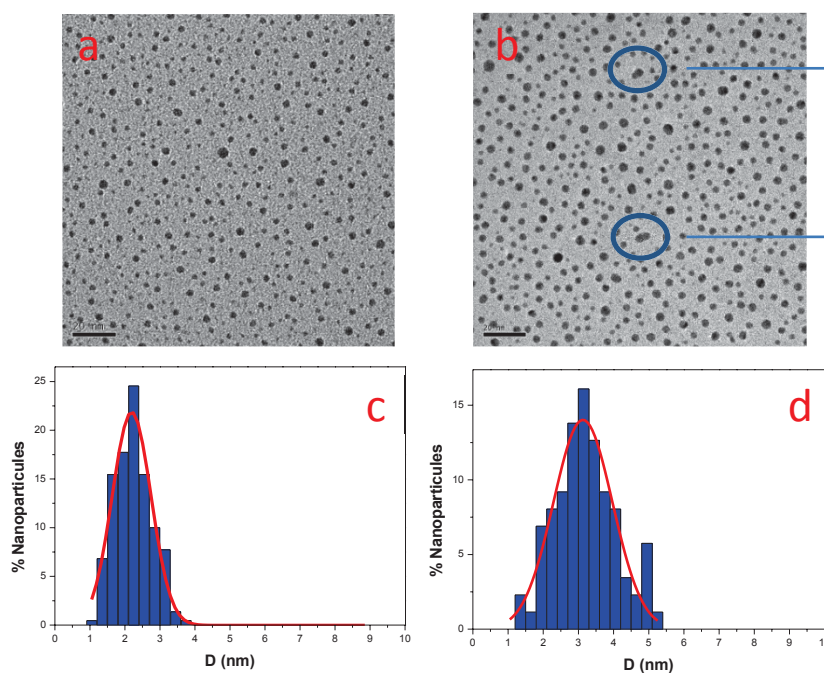


Figure III. 3 Images MET de nanoparticules d'Ag élaborées à température ambiante avec une vitesse de dépôt d'atomes identique et avec une quantité de matière de a) de $1.4 \cdot 10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$ et b) de $2.4 \cdot 10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$ et les histogrammes de distribution en taille correspondants. La barre d'échelle sur les images MET représente 20nm.

Quantité de matière ($10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2 / h$)	Diamètre (nm)	σ_D / D	Densité [d] ($10^{11} \text{ NPs} / \text{cm}^2$)	Taux de couverture
Ech 1 (1.4)	2.2	0.25	16	0.06
Ech 3 (2.4)	3.1	0.27	20	0.14

Tableau III. 2 : Résultats issus des analyses TEM pour deux échantillons préparés à température ambiante avec la même vitesse de dépôt d'atomes $0.27 \cdot 10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2 / h$ et de quantité de matière différente échantillon (1) $1.4 \cdot 10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$ et échantillon (3) $2.4 \cdot 10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$

III – 2. Nanoparticules élaborées à température ambiante

III – 2.1. Morphologie

L'échantillon (1) déjà caractérisé par microscopie MET dans la section précédente contient $1.4 \cdot 10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$. Un échantillon équivalent (4) a été préparé dans les mêmes conditions expérimentales sur un substrat de silice recouvert de carbone amorphe a-c/SiO₂/Si (vitesse de dépôt $0.27 \cdot 10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2 / \text{h}$ et même quantité de matière). Le spectre 2D GISAXS de cet échantillon, obtenu sur la ligne SIXS SOLEIL, est montré sur la figure III.4a. Les figures III.4-b et III.4-c représentent les deux coupes avec leurs modèles d'ajustements selon l'horizontale et la verticale au plan du substrat. À partir de ces ajustements nous avons déduit un diamètre moyen de 2.8 nm avec une hauteur moyenne $H=1.9$ nm et une distance inter-particules moyenne $\Lambda=7.5$ nm. La densité de particules déduite d est telle que $d = 1/\Lambda^2 = 17.7 \cdot 10^{11} \text{ nanoparticules/cm}^2$. Le rapport d'aspect H/D des particules est de 0.68.

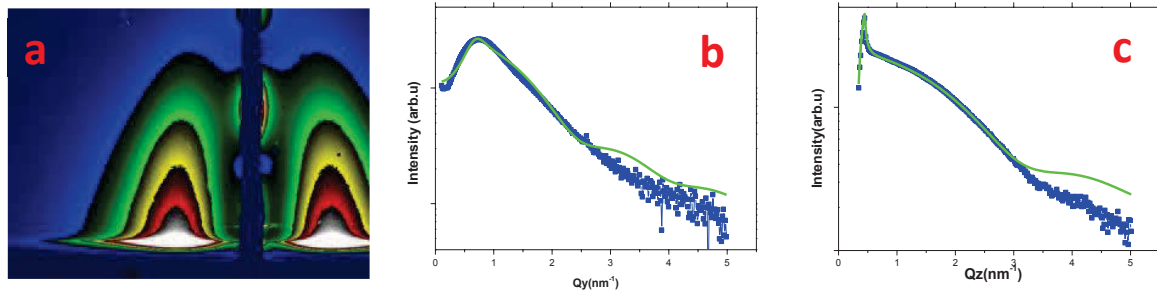


Figure III. 4 a-image 2D de l'intensité des rayons X diffusés aux petits angles en incidence rasante et les coupes avec leurs ajustements b-selon l'horizontale et c- selon la perpendiculaire au plan du substrat.

Afin de valider les paramètres déterminés par GISAXS, nous avons calculé la quantité de matière à partir des paramètres de taille, distribution en taille, hauteur et densité pour la comparer aux résultats obtenus par ailleurs par RBS.

La densité d'atomes sur la surface a été considérée comme étant la densité des particules multipliée par le nombre d'atomes composant les particules. ($Q = d * \frac{V_{NP}}{V_{Ag}}$).

d la densité des particules, est prise égale à $\frac{1}{\Lambda^2}$ par unité de surface (cm^{-2}).

V_{NP} : est le volume moyen d'une particule en tenant compte de la distribution gaussienne de taille. $V_{NP} = \sum (N(R) * V(R))$ où $V(R) = \pi R^3 \left(\frac{2}{3} + \frac{H-R}{R} - \frac{1}{3} \left(\frac{H-R}{R} \right)^3 \right)$ est le volume d'une

sphère tronquée de rayon R et de hauteur H et $N(R)$ est la densité de présence d'une particule de taille R .

V_{Ag} : est le volume d'un atome Ag sachant qu'une maille d'Ag dans la maille cubique faces centrées ($a=4.086\text{\AA}$) comprend 4 atomes.

Le résultat du calcul avec les paramètres de l'échantillon (4) donne une densité d'atomes $Q_{Ag/calcul} = 1.10^{15} \text{ atomes/cm}^2$. Ce résultat diffère du résultat obtenu par RBS $Q_{Ag/RBS} = 1.4.10^{15} \text{ atomes/cm}^2$.

La différence peut s'expliquer par le fait que par RBS tous les atomes sont pris en compte alors que par GISAXS, seules les particules qui ont un nombre d'atomes suffisant ou une densité électronique suffisante contribuent à la diffusion mesurée. Il y a probablement des domaines diffusants de très faible taille qui ne sont pas pris en compte par l'analyse GISAXS. Les résultats obtenus par GISAXS et MET sont cohérents en termes de taille (MET : 2.2 nm, GISAXS : 2.8nm) et densité des particules (MET : $16.10^{11} \text{ NPs/cm}^2$, GISAXS $17.10^{11} \text{ NPs/cm}^2$). Il faut rappeler que par MET, les particules trop petites ($<1\text{nm}$) sont aussi difficilement observables du fait de leur faible contraste. Pour la suite nous prendrons des modèles de particules autour de 2.5nm de diamètre avec $\sigma_D/D = 0,25$

III – 2.2. Structure

Sur la figure III.5 nous avons comparé le spectre expérimental obtenu par GIWAXS avec ceux obtenus par simulations pour trois modèles structuraux : figure 5-a octaèdre tronqué de 405 atomes ($\sim 2.36\text{nm}$), figure III.5-b décaèdre de Marks 585 atomes ($\sim 2.67 \text{ nm}$) et figure III.5-c icosaèdre de 561 atomes ($\sim 2.63\text{nm}$).

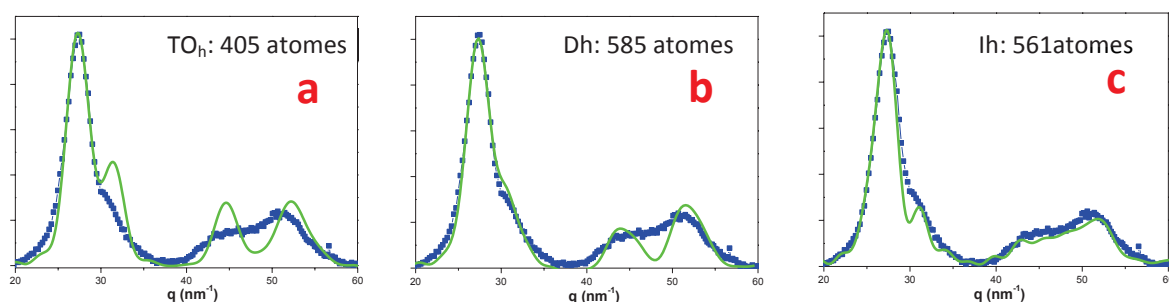


Figure III.5 : Spectres de diffraction de l'échantillon (4) contenant $1.4.10^{15} \text{ atomes/cm}^2$ ajusté par différents modèles : (a) octaèdre tronqué de 405 atomes, (b) décaèdre de 585 atomes, (c) icosaèdre de 561 atomes.

Ces trois simulations montrent que la signature des trois morphologies sont différentes, les pics de diffraction du spectre simulé à partir d'une structure cristalline sont mieux résolus que ceux obtenus à partir des structures multimaclées. La largeur et les formes des pics de diffraction sont bien reproduites par le modèle de la structure icosaédrique mais ce n'est pas le cas pour les deux autres modèles de structure décaédrique et cubique à faces centrés. Le meilleur ajustement a été obtenu pour une distribution des clusters icosaédrique de taille allant de 1 à 4.5 nm avec une taille de domaine moyenne de 2.2nm (Figure III. 6) et qui est en bon accord avec la taille moyenne trouvée par MET et GISAXS

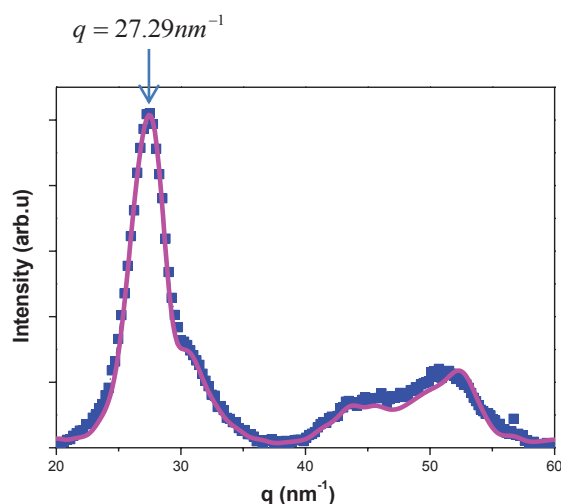


Figure III.6 : Spectre de diffraction expérimental de l'échantillon (4) avec le meilleur fit obtenu à partir d'une distribution de nanoparticules de structure icosaédrique.

Géométriquement un icosaèdre est formé de 20 domaines tétraédriques fcc indiscernables et qui partagent tous un sommet en commun. La symétrie d'ordre cinq fait que la structure globale de l'assemblage de ces 20 tétraèdres est non cristalline. En plus ces entités élémentaires présentent des déformations homogènes ou inhomogènes qui se manifestent par des relaxations interatomiques inter et intra couches. Une structure cristalline formée de domaines maclés arbitrairement ou une structure cristalline mono-domaine qui englobe des défauts de structure peuvent avoir des déformations de type contraction cœur/surface similaires à celles que possède un icosaèdre. Concernant l'ajustement du spectre de GIWAXS, nous n'avons pas pris en compte la présence éventuelle de particules de structures fcc présentant des défauts et déformations qui peuvent être de même types que celles d'une structure Ih et qui conduirait à un spectre de diffraction similaire à celui d'une structure icosaédrique.

En se basant juste sur le diagramme de diffraction, il est difficile de trancher sur la structure des particules qui peuvent donc être soit Ih soit fcc fautée de type Ih, soit un mélange des deux.

Sachant que la caractérisation par diffusion des rayons X aux grands angles est une technique de caractérisation globale de la structure de l'échantillon, nous avons aussi cherché à définir la structure à partir de la microscopie en mode de haute résolution qui permet l'identification de la structure sur des particules uniques. Les particules que nous avons observées dont la taille est comprise entre 2 et 2.5 nm sont des particules cristallines fcc qui présentent parfois des défauts et des déformations figure (III.7). Nous n'avons pas pu identifier de structure icosaoédrique. Concernant les observations par HRTEM, il faut noter la difficulté d'observation et d'identification de la structure de particules de faible taille (dans le cas de particules d'un diamètre inférieur à 2nm) surtout dans le cas de particules icosaoédriques.

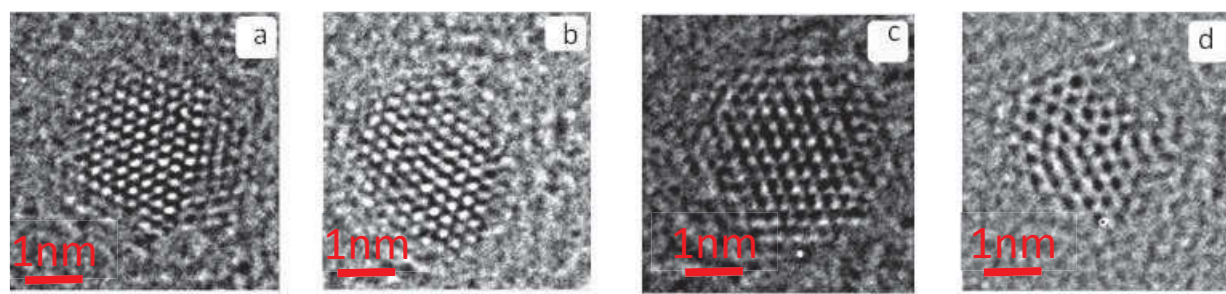


Figure III. 7 : image HRTEM de nanoparticules d'argent de 2 à 2.5 nm de diamètre. Chacune des nanoparticules présente un domaine cristallin avec défauts plans ou déformations.

Pour des échantillons élaborés avec des quantités de matière plus importantes, nous avons pu déterminer la structure de particules de plus grande taille. Pour des diamètres compris entre 3,5 et 5nm, la structure prédominante est la structure décaédrique (figure III.8a qui présente une particule orientée selon un axe de symétrie cinq).

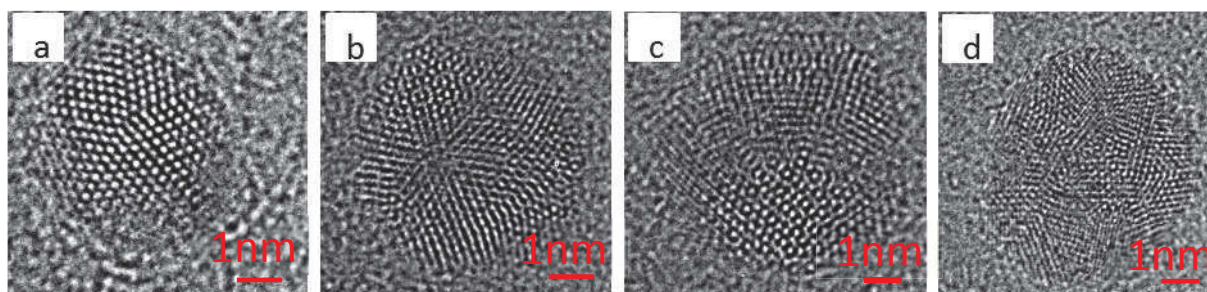


Figure III.8 : Images HRTEM de nanoparticules d'argent de différentes taille et structure (a) décaédrique (4.5 nm), (b) icosaoédrique (5.5nm) et (c et d) polydomaines (autour de 6.5nm)

La figure III.9 (a) montre une image simulée d'un décaèdre posé sur l'un de ses sommets, le faisceau d'électrons incident est parallèle aux colonnes atomiques des familles des plans (111) vus de face [Portemont, 2006]. Lorsque la taille est de l'ordre de 6 à 8nm, les particules sont majoritairement multidomaines (figure III.8c et 8d) présentant des défauts comme des macles. Des icosaèdres ont également été observés mais en quantité moins importante. La figure III.8b montre une particule icosaédrique de ~ 6.5 nm qui présente 6 régions symétriques (particule orientée selon un axe de symétrie trois). Pour un icosaèdre simulé en le posant sur l'une de ses facettes, les contrastes observés sont ceux de 6 familles des plans (111), dont trois familles en face avant orientées à 60° par rapport aux trois autres familles en face arrière de l'icosaèdre, figure III.9b [Portemont, 2006].

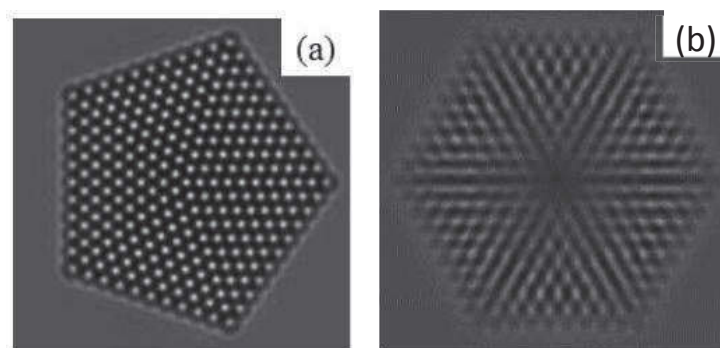


Figure III.9 : Images simulées (a) d'un décaèdre de cobalt vu selon un axe de symétrie d'ordre 5, (b) d'un icosaèdre vu selon un axe de symétrie d'ordre 3 [Portemont, 2006].

Bilan :

La structure des particules d'argent élaborée à température ambiante dépend de leur taille. Pour des particules dont la taille est comprise entre 2 et 2.5 nm nous observons un mélange de particules icosaédriques et fcc présentant des défauts et déformations. Les particules de taille intermédiaire (3-5.5 nm) ont une structure multimaclées majoritairement de type Dh. Les particules de taille supérieure (6-8nm) sont généralement formées de plusieurs domaines cristallins, chaque domaine ayant une taille comprise entre 2 et 3nm, à cela s'ajoute des particules icosaédriques en plus faible quantité.

III – 3. Effet du recuit sur la structure et la morphologie

III – 3.1. Recuit à 100°C de particules élaborées à RT

Ce paragraphe est consacré à des échantillons élaborés à température ambiante et recuits à 100°C pendant 30 minutes. La vitesse de dépôt utilisée est de $0.27 \cdot 10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2 / \text{h}$ et la quantité de matière déterminé par RBS de $2.4 \cdot 10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$. La figure III.10 montre les particules imagées par MET ainsi que l'histogramme de taille. Les particules ont une forme circulaire avec une densité de $5.9 \cdot 10^{11} \text{ NPs} / \text{cm}^2$. Le diamètre moyen est de 5.3 nm avec un écart type $\sigma_D / D = 0.28$.

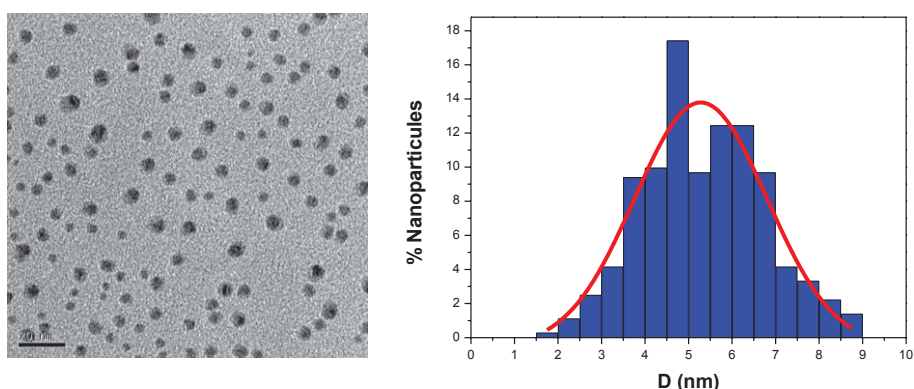


Figure III.10 Images MET d'un échantillon de nanoparticules d'Ag élaborées à température ambiante puis recuit à 100°C avec l'histogramme de la distribution en taille correspondant. La barre d'échelle sur l'image MET représente 20nm.

Le spectre 2D GISAXS est donné figure III.11. Les deux coupes selon les directions parallèle et perpendiculaire au plan de l'échantillon ont été ajustées avec un modèle de particules sphériques tronquées avec un rapport d'aspect H/D de 0.81. Les paramètres obtenus à partir de ce modèle sont en bon accord avec les résultats obtenus par TEM. Le tableau III.4 résume les données déduites de ces deux analyses. Le diamètre moyen des particules est d'environ 5.3nm et les particules sont séparées d'environ 13 nm. La quantité de matière calculée par la méthode mentionnée dans le paragraphe III-1, est de $2.7 \cdot 10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$, en tenant compte de l'erreur de précision, les résultats obtenus par RBS et GISAXS sont en bon accord.

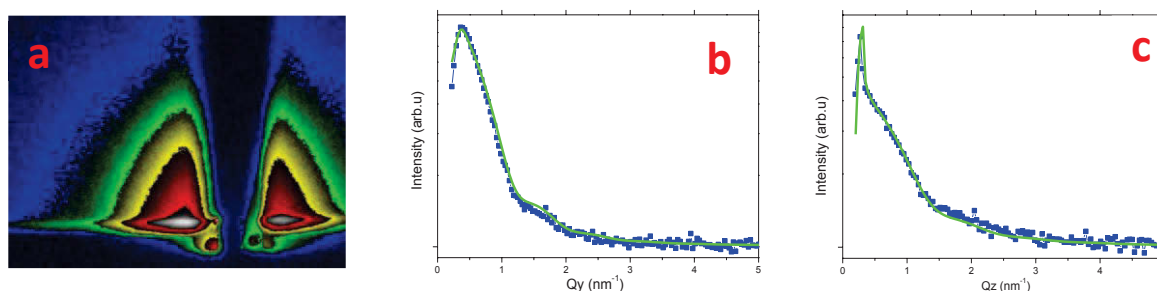


Figure III.11 : a- Spectre 2D GISAXS et coupes avec leurs ajustements b-selon l'horizontale et c-selon la perpendiculaire au plan du substrat.

	Diamètre	$\sigma_{D/D}$	d (10^{11} NPs / cm^2)	H (nm)
MET	5.3	0.28	5.9	---
GISAXS	5.3	0.4	5.7	4.3

Tableau III.4 Résultats de la caractérisation morphologique de l'échantillon de $2.4 \cdot 10^{15}$ atomes / cm^2 recuit à $100^\circ C$ par MET et GISAXS.

Par comparaison avec l'échantillon non recuit (éch (3) élaboré avec les mêmes conditions expérimentaux ; voir III.1.2), la taille moyenne des particules a évolué de 3.1 à 5.3 nm après le recuit tandis que la densité a diminué de $20 \cdot 10^{11}$ NPs / cm^2 à environ $6 \cdot 10^{11}$ NPs / cm^2 . La morphologie des particules est plus homogène avec une forme circulaire, les particules ne sont pas ramifiées comme cela était le cas parfois pour l'échantillon non recuit. Ceci indique que l'énergie thermique a été suffisante pour activer la mobilité des atomes et des particules qui se sont rencontrées, ont coalescé et se sont reconstruite en une morphologie plus isotrope. En effet le facteur de forme H/D évolue de 0.68 à température ambiante à 0.81 après recuit à $100^\circ C$.

Concernant les spectres GIXD, tenant compte de l'effet de taille finie des particules étudiées (principalement d'un diamètre de moins de 10nm) on s'attend à observer de larges pics de diffraction, conformément à la formule de Scherrer. La superposition du spectre expérimental (figure III.12a) avec un modèle d'octaèdre tronqué, même de petite taille (~ 3.5 nm - TOh 1289 atomes) montre que les pics expérimentaux sont plus larges que ceux obtenus avec le modèle. Notamment la contribution des plans (200) à $q = 30.6 \text{ nm}^{-1}$ du spectre simulé de la structure TOh est remplacée par un pic plus large présentant un épaulement (entre $q = 29.1 \text{ nm}^{-1}$ et $q = 32.9 \text{ nm}^{-1}$), signalant ainsi une large distribution de distances interatomiques faisant penser à des structures présentant des déformations. Les graphes III.12-b, c et d montrent les diagrammes de diffraction simulés respectivement à partir d'une structure

décaédrique de 5096 atomes (~ 5.5 nm), ou de 967 atomes (~ 3.15 nm) et d'une structure icosaédrique de 3871 atomes (~ 5 nm) superposées au même spectre expérimental.

Bien que la taille moyenne des particules soit de l'ordre de 5 nm, la simulation à partir d'un modèle décaédrique de cette taille (Dh 5096 atomes, figure II.12-b) montre que l'ajustement n'est pas satisfaisant et indique que les domaines diffractant sont de dimension plus petite. Ceci est confirmé par la figure III.12-c qui montre un meilleur accord avec une population de particules décaédriques de 967 atomes (3.15 nm).

L'utilisation d'un modèle de structure icosaédrique (Ih 3871 atomes, figure II.12-d) conduit aussi à un bon ajustement de la courbe expérimentale. En tenant compte du profil des spectres pour ces deux structures multi maclées Dh et Ih, à différentes tailles, le meilleur accord avec le spectre expérimental est obtenu avec un mélange de particules de structures icosaédriques et décaédriques présentant à une distribution en taille comprise entre 2 et 5 nm (Figure III.12e). Ce spectre simulé a été construit avec 21% de nanoparticules de structure icosaédrique et 79% de structure décaédrique.

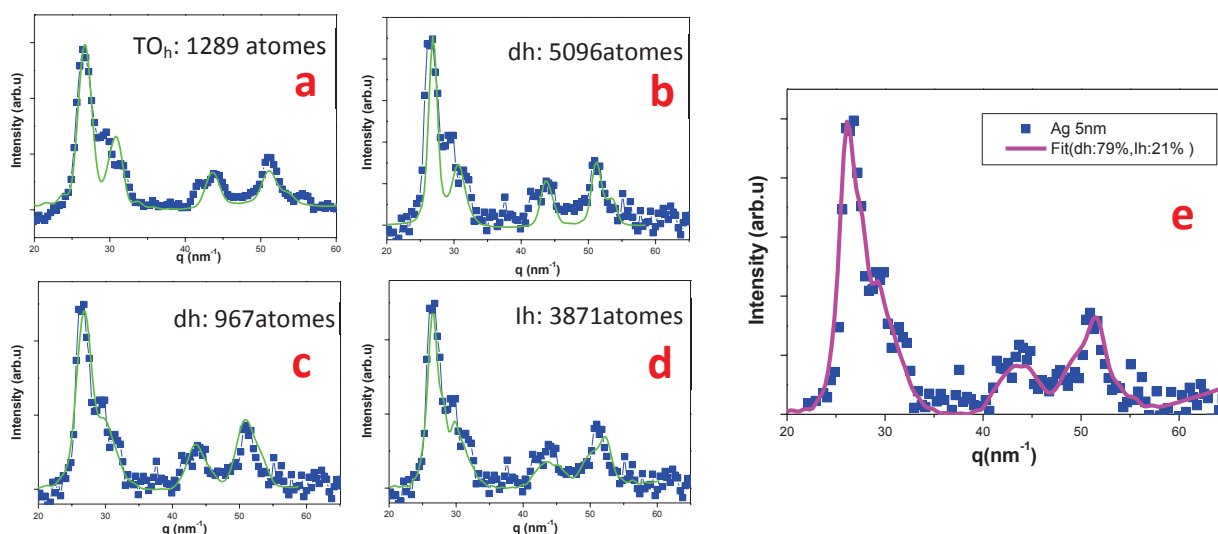


Figure III. 12 : Spectres de diffraction de l'échantillon contenant $2.4.10^{15}$ atomes / cm^2 et recuit à 100°C ajusté par différents modèles : (a) octaèdre tronqué de 1289 atomes, (b) décaèdre de 5096 atomes, (c) décaèdre de 967 atomes et (d) icosaèdre de 3871 atomes. (e) meilleur fit du spectre expérimental obtenu avec un mélange Dh et Ih.

La taille moyenne de la distribution correspondant au spectre simulé est de 2.8 nm, plus petite que la taille moyenne obtenue par MET et GISAXS (5.3 nm). Cette différence entre la taille des particules et la taille des domaines diffractants prédit la présence de domaines cohérents de taille ~ 2.8 nm au sein de particules de taille moyenne autour de 5 nm. Rappelons que la taille moyenne des particules de l'échantillon non recuit était de 3.1 nm proche de cette taille de

domaine cohérent. Si la contribution entropique assurée par le recuit pendant une demi-heure à 100°C a permis une mobilité et une coalescence des particules, cela met en question sa capacité à permettre une réorganisation structurale. En fait les particules de 3 à 5 nm élaborées à température ambiante, analysées dans le paragraphe précédent, étaient principalement décaédrique. La structure trouvée ici après recuit à 100°C est la même. La structure semble donc être conservée par effet de recuit à 100°C.

III – 3.2. Particules élaborées à RT et Recuits entre 200 et 400°C

L'apport de température favorise la mobilité d'une nanoparticule, mais elle peut aussi être suffisante pour permettre une relaxation de sa structure vers un état thermodynamiquement stable. Nous avons élaboré un échantillon de quantité de matière totale de $1,4 \cdot 10^{15}$ atomes/cm² (diamètre de 2.5nm) qui a été recuit par paliers successifs à des températures comprises entre 200°C et 400°C. Les montées en température durent trente minutes et les paliers sont d'une durée de 30 min et 1h pour T=200°C et T=300°C et T=400°C. Les images MET ont été effectuées sur des échantillons à température ambiante après recuit.

La figure III.13a représente les spectres de diffraction mesurés à température ambiante et après recuit à 200°C, 300°C et 400°C (spectre réalisés en température). On remarque que le profil des spectres change continuellement en augmentant la température de recuit, ce qui montre une sensibilité des particules étudiées dans cette gamme de température. Tout d'abord, les pic de spectres GIWAXS s'amincissent et un décalage du pic principal vers les faibles valeurs du vecteur de diffusion apparait au fur et à mesure que la température augmente.

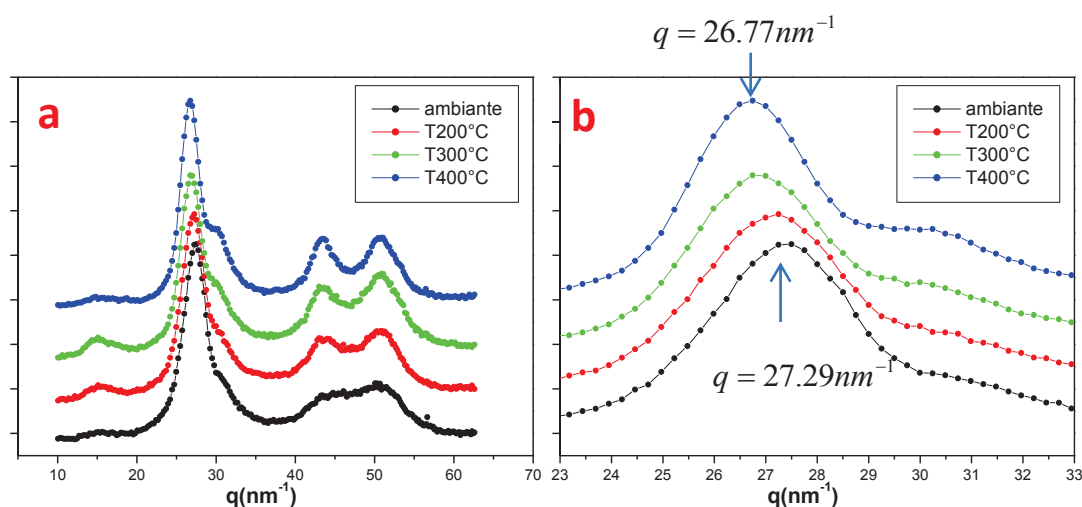


Figure III.13 : évolution des spectres de diffraction en température : température ambiante, 200°C, 300°C et 400°C de l'échantillon contenant $1.4 \cdot 10^{15}$ atomes / cm² .

Un agrandissement des 4 spectres autour du premier pic est présenté sur la figure III.13b. À température ambiante le pic principal est centré à $q = 27.29 \text{ nm}^{-1}$, ensuite il se décale en passant par $q = 27.15 \text{ nm}^{-1}$ et $q = 26.9 \text{ nm}^{-1}$ respectivement à 200°C et 300°C et se trouve à $q = 26.77 \text{ nm}^{-1}$ à 400°C . Ce décalage est une signature d'une dilatation progressive entre les plans (111) des domaines diffractants, mettant en évidence une relaxation des distances interatomiques. La dilatation est un effet de l'augmentation de la température. Le paramètre de maille d'une structure isotrope chauffée se dilate linéairement. $\Delta l = \alpha l_0 \Delta T$ où α est le coefficient de dilatation thermique, Δl et ΔT sont les variations respectives du paramètre de la maille et de la température en fonction d'une valeur de référence l_0 pour une température déterminée T_0 . Pour l'argent le coefficient de dilatation thermique est de $18.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Pour cette valeur, nous avons calculé les distances interatomiques dilatées en partant soit de la distance théorique Ag-Ag pour le massif ($d_0 = 2.89 \text{ \AA}$), soit de la distance Ag-Ag déterminée expérimentalement pour les particules élaborées à température ambiante ($d_0 = 2.82 \text{ \AA}$). La figure III.14 montre l'évolution de ces valeurs calculées ainsi que les valeurs déterminées à partir des spectres de diffraction pour chaque température de recuit.

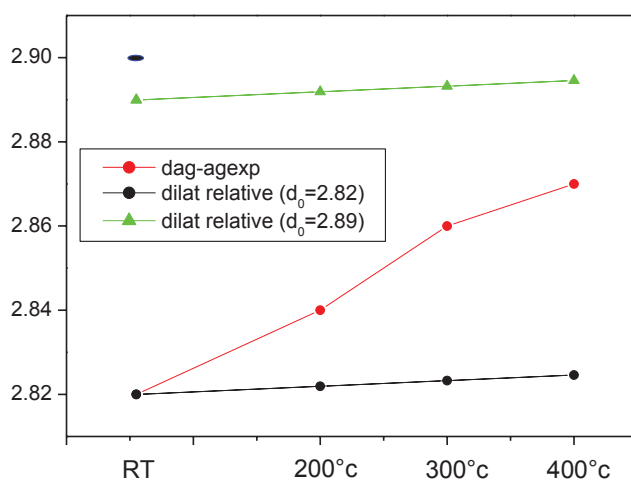


Figure III.14 : Evolution de la distance interatomique en fonction de la température : en rouge valeurs déduites des spectres de diffraction, en vert valeurs calculées par application de la loi exprimant la dilatation thermique en commençant à température ambiante par la distance interatomique dans le massif, en noir en appliquant la même loi en commençant à température ambiante par la distance trouvée expérimentalement à température ambiante. Le point en bleu correspond au retour à température ambiante de l'échantillon recuit.

Pour toutes les températures, la différence entre les valeurs calculées et les valeurs déduites expérimentalement est notable. En effet par dilatation thermique la distance interatomique

évolue doucement en fonction de la température et ne dépasse pas 0.5% à 400°C. Expérimentalement la différence est plus importante et la distance interatomique à 400°C est dilatée de 1.8%. On constate donc que cette relaxation des distances interatomiques n'est pas un simple effet de dilatation thermique mais plutôt un effet de structure ou de taille.

Dans la section III-2 il a été montré qu'à température ambiante, les particules avaient une structure Ih ou fcc fautées avec une distance interatomique de 2.82Å. A 200°C (figure III.13), le décalage du pic principal de diffraction mentionne une relaxation des distances interatomiques jusqu'à 2.84Å et l'épaule qui le suit se trouve mieux prononcé, signalant ainsi une diminution du désordre dans la structure. On observe aussi une résolution plus importante pour les deux pics autour de $q = 43.6nm^{-1}$ et $q = 50.6nm^{-1}$.

Globalement le profil du spectre de diffraction se rapproche des caractéristiques d'une structure décaédrique. L'analyse MET montre qu'après le recuit à 200°C, la taille moyenne est de 3.3nm avec une distribution $\sigma_D / D = 0.37$. La densité des particules a diminué de $16.10^{11} NPs / cm^2$ à température ambiante jusqu'à $10.10^{11} NPs / cm^2$ après recuit à 200°C (figure III.15).

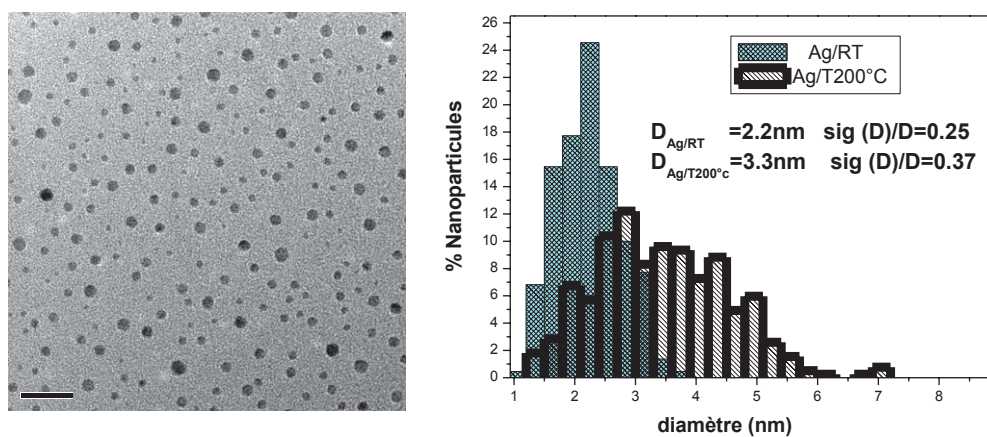


Figure III.15 Image MET des nanoparticules d'Ag élaborées à température ambiante puis recuit à 200°C avec l'histogramme de la distribution en taille correspondant comparé à celui de l'échantillon non recuit. La barre d'échelle sur l'image MET représente 20nm.

Ces deux caractéristiques, la réduction de la densité des particules ainsi que l'augmentation de la taille moyenne sont la signature d'un phénomène de coalescence thermiquement activé. Le meilleur ajustement du spectre de diffraction à 200°C a été obtenue avec une distribution de particules de deux structures différentes : icosaoédrique (59%) et décaédrique (41%). Le phénomène de coalescence a favorisé la relaxation des distances interatomiques avec une

transition structurale vers la structure décaédrique qui est moins déformée que la structure icosaédrique.

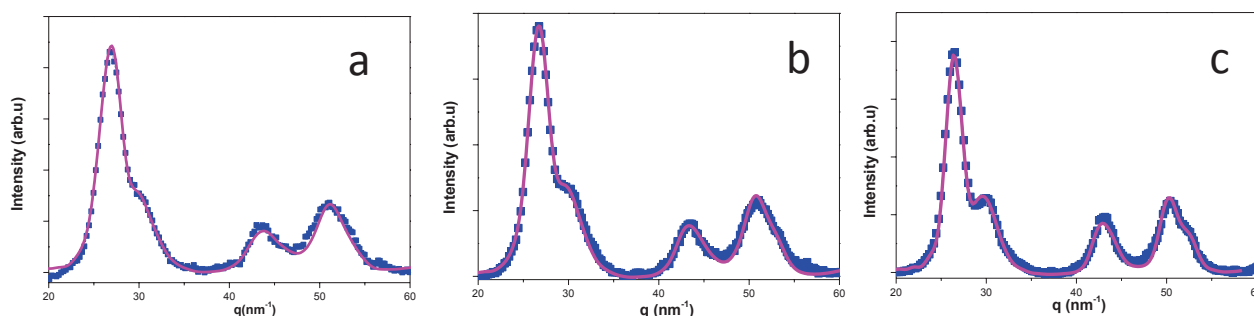


Figure III.16 : Spectres de diffraction de l'échantillon après recuit à 300°C (a), 400°C (b) et après retour à température ambiante après le recuit (c) avec les meilleurs ajustements.

A 300°C puis à 400°C la distance interatomique se relaxe encore jusqu'à 2.86Å et 2.87Å respectivement. D'autre part le profil de spectres de diffraction change continuellement en reproduisant mieux les caractéristiques de la structure décaédrique, la proportion de cette structure est de 52% et 70% pour 300°C et 400°C respectivement (figure III.16). En MET après recuit jusqu'à 400°C, les images montrent que la distribution en taille s'élargit, les particules ont un diamètre compris entre 1,5 et 8,5 nm (Figure III.17). La distribution en taille peut être ajustée par deux distributions Gaussienne, l'une centrée autour de $d_1 = 2.83nm$, ($\sigma_{d_1} / d_1 = 0.25$) et l'autre autour de $d_2 = 5.5nm$, $\sigma_{d_2} / d_2 = 0.28$

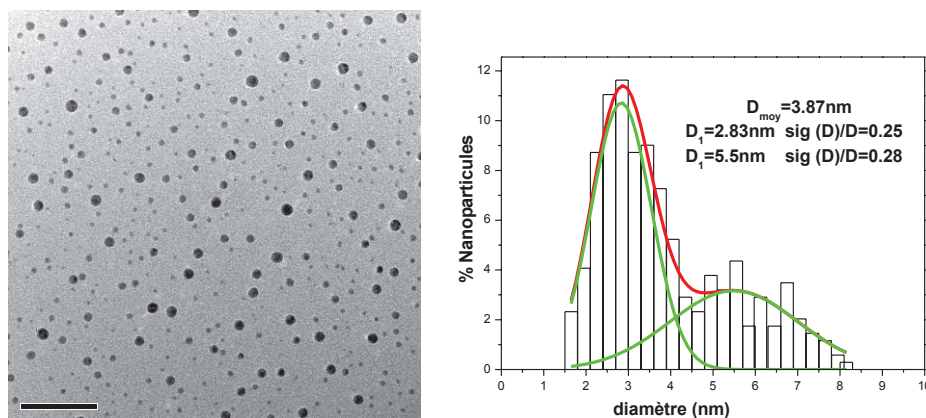


Figure III.17 Images MET des nanoparticules d'Ag élaborées à température ambiante puis recuit par paliers jusque 400°C avec l'histogramme de la distribution en taille. La barre d'échelle sur l'image MET représente 20nm.

Sur cet échantillon, il a été possible de déterminer la structure des particules en fonction de leur taille. Les particules qui ont une taille autour de 4-5nm ont une structure décaédrique (figure III.18a). Lorsque la taille est plus importante la structure prédominante est la structure

icosaédrique (figure III.18b). Des particules multidomaines, souvent maclées sont aussi observées, chaque domaine ayant une taille de l'ordre de 3 à 4 nm (figures III.18c).

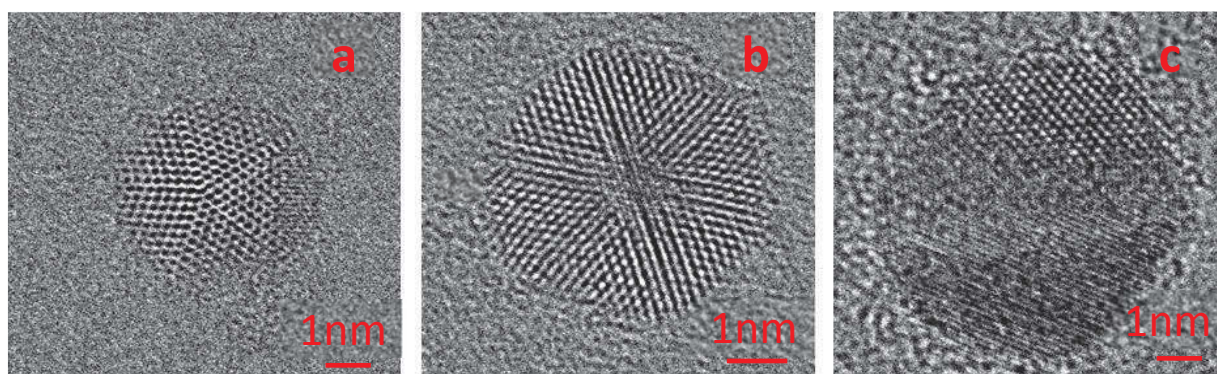


Figure III.18 Images HRTEM de nanoparticules d'argent après recuit à 400°C (a) décaèdre selon l'axe 5 (4.5nm), (b) icosaèdre (5.5nm) selon l'axe 3 et (c) multidomaines (7.5nm)

La mesure des distances d_{111} sur les images de haute résolution montre de légères différences en fonction des structures observées. Dans une maille fcc la distance interatomique est liée à la distance d_{111} par la relation $d_{Ag-Ag} = (\sqrt{3} \cdot d_{(111)}) / \sqrt{2}$. En partant de cette formule nous avons calculé les distances interatomiques moyennes à partir des spectres de diffraction et des images MET. Nous avons sélectionné uniquement les données déduites des spectres de diffraction obtenus à température ambiante afin d'éviter tout effet de dilatation thermique. Pour les petites particules de structure fcc à température ambiante, les distances d_{111} déduites des images HRTEM sont de l'ordre de 2.32 à 2.34 Å, correspondant à des distances interatomiques de 2.84 à 2.87 Å respectivement. Le pic principal du spectre expérimental GIXD de particules de 2 à 2.5 nm (déjà présenté dans la Figure III.6) est à $q = 27.29 \text{ nm}^{-1}$ et correspond à une distance interatomique de 2.82 Å. Cette valeur montre une contraction de 2.4% par rapport au massif (2.89 Å) et diffère de celle trouvée par mesure HRTEM. En effet le pic principal du spectre de diffraction reflète par sa largeur, une large distribution des distances interatomiques dont la plus fréquente est de 2.82 Å. Sachant que les particules dans cette gamme de taille sont de type Ih et fcc et que la structure icosaédrique est plus compacte que la structure cristalline fcc, il est donc normale que les distances mesurées pour les particules fcc identifiables soient plus grandes que celle de l'échantillon global obtenu via le spectre de diffraction.

Pour les particules qui ont subi des étapes de recuit, la mesure des distances d_{111} sur les images de haute résolution montrent de légères différences en fonction des structures

observées. Dans le cas des décaèdres, $d_{111} = 2.31\text{\AA}$ ($d_{Ag-Ag} = 2.83\text{\AA}$) ce qui montre une contraction par rapport à la valeur du massif ($d_{111} = 2.35\text{\AA}$) de 2.1%.

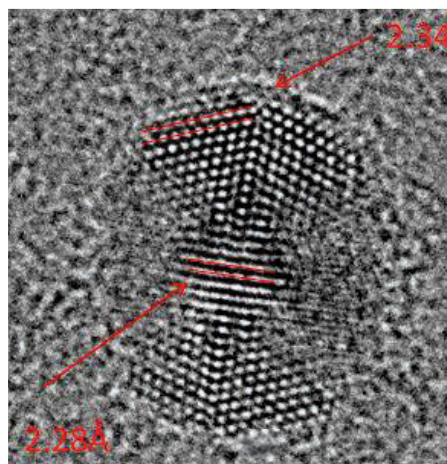


Figure III.19: image HRTEM d'une nanoparticule d'argent obtenue après recuit à 400°C de structure icosaédrique de 6-7 nm, vue selon un axe 2, montrant une contraction au cœur.

Dans le cas des icosaèdres les distances varient au sein de la particule. La figure III.19 montre une particule icosaédrique vue selon son axe 2. Au cœur de la particule $d_{111} = 2.28\text{\AA}$ ($d_{Ag-Ag} = 2.8\text{\AA}$) alors qu'en surface on retrouve une valeur de $d_{111} = 2.34\text{\AA}$ ($d_{Ag-Ag} = 2.87\text{\AA}$) montrant ainsi un effet de contrainte au cœur et une relaxation de ces contraintes à la surface des particules (2.4% de variation du cœur vers la surface). Ceci est en accord avec le modèle atomistique qui prédit une compression radiale maximale au centre de l'icosaèdre et qui décroît de l'intérieur vers la surface [Mottet 1997a].

Dans le cas des particules multidomaines, la valeur de d_{111} est généralement comprise entre $2.32\text{\AA}$ et $2.34\text{\AA}$ ($d_{Ag-Ag} = 2.84 - 2.87\text{\AA}$) ce qui se rapproche de la valeur obtenue pour le massif.

Enfin sur le spectre de diffraction obtenu après recuit jusqu'à 400°C puis retour à température ambiante (figure III. 16c), la distance interatomique a encore relaxé jusqu'à $d_{Ag-Ag} = 2.9\text{\AA}$ qui est une valeur légèrement supérieure à celle du massif.

III – 4. Nanoparticules élaborées en température

Dans cette partie nous allons décrire la structure d'échantillons élaborés avec les mêmes conditions expérimentales de vitesse de dépôt et de quantité de matière que les échantillons de

la partie précédente mais en portant le substrat à une température de 200°C au cours du dépôt, ceci afin d'étudier l'effet de l'apport de la température au cours de la formation et de la croissance des particules. Il avait déjà été montré que la dispersion en taille sur des échantillons élaborés en température était plus importante [Penuelas, 2008]. C'est le cas de cet échantillon qui présente des particules de 2 à 15nm.

Par analyse HRTEM, la structure Ih a été observée pour toutes les tailles. Contrairement à l'échantillon élaboré à température ambiante, il a été possible de visualiser des particules Ih de petite taille (2.5 et 4.5 nm Figure III.20).

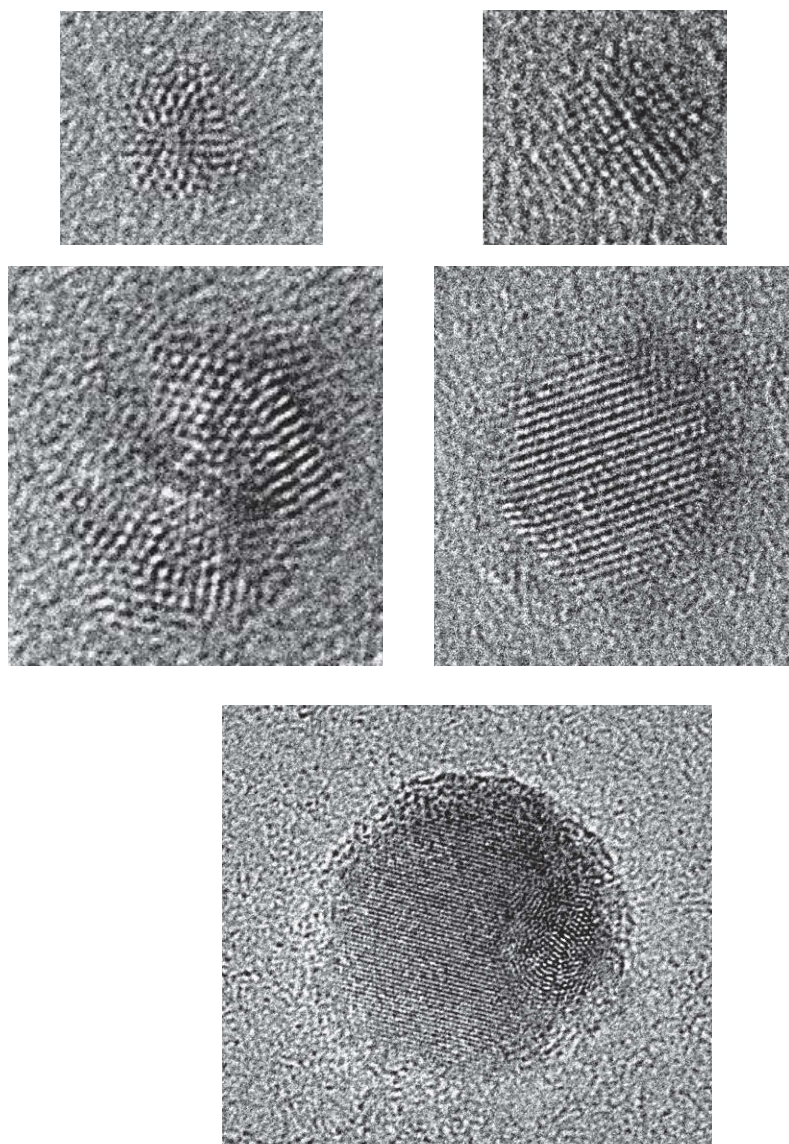


Figure III.20 Images HRTEM de nanoparticules d'argent élaborées à 200°C (a) icosaèdre (2,5nm), (b) icosaèdre (4,5nm), (c) fcc (2.5nm) (d) fcc (5nm) (e) multidomaines (12nm)

Pour les plus grandes tailles ($>8\text{nm}$) cette structure a été observée mais en quantité moins importante que pour l'échantillon élaboré à température ambiante. La structure fcc a également été observée sur toute la gamme de taille. Elles se retrouvent sous la forme de particules monocristallines TOh aux petites tailles et sous la forme de particules multidomaines aux plus grandes tailles. Le fait le plus marquant est l'absence totale de la structure Dh et ceci sur toute la gamme de taille

III - 5 Bilan et discussion

De cette étude nous pouvons retenir les points suivants :

La dispersion en taille des nanoparticules élaborées par évaporation sous ultra vide dépend de plusieurs paramètres expérimentaux. Elle est d'autant plus fine que

- ✓ le substrat présente une répartition homogène des sites de nucléation ce qui peut être contrôlé par le traitement thermique du substrat avant le dépôt
- ✓ que le flux d'atome est faible
- ✓ que la température au cours du dépôt est faible.

Les nanoparticules élaborées à température ambiante présentent des structures différentes selon la taille

- ✓ Entre 2 et 3 nm la structure est de type icosaédrique ou fcc fautée
- ✓ Entre 3 et 6nm la structure est de type décaédrique
- ✓ Au-delà de 6nm les nanoparticules sont principalement formées de plusieurs domaines fcc d'une taille de l'ordre de 2-3nm ou ont une structure icosaédrique.

Le traitement en température des particules conduit à une augmentation de la taille des particules liée à des phénomènes de coalescence et à une forme plus isotrope. Après un recuit à 400°C , leur structure est un mélange de Dh, Ih et particules formées multidomaines fcc pour une assemblée de particules de taille comprise entre 3 et 8nm.

L'élaboration en température conduit à faire disparaître la structure Dh au profit d'une structure fcc.

Ces résultats sont résumés par le schéma III.21.

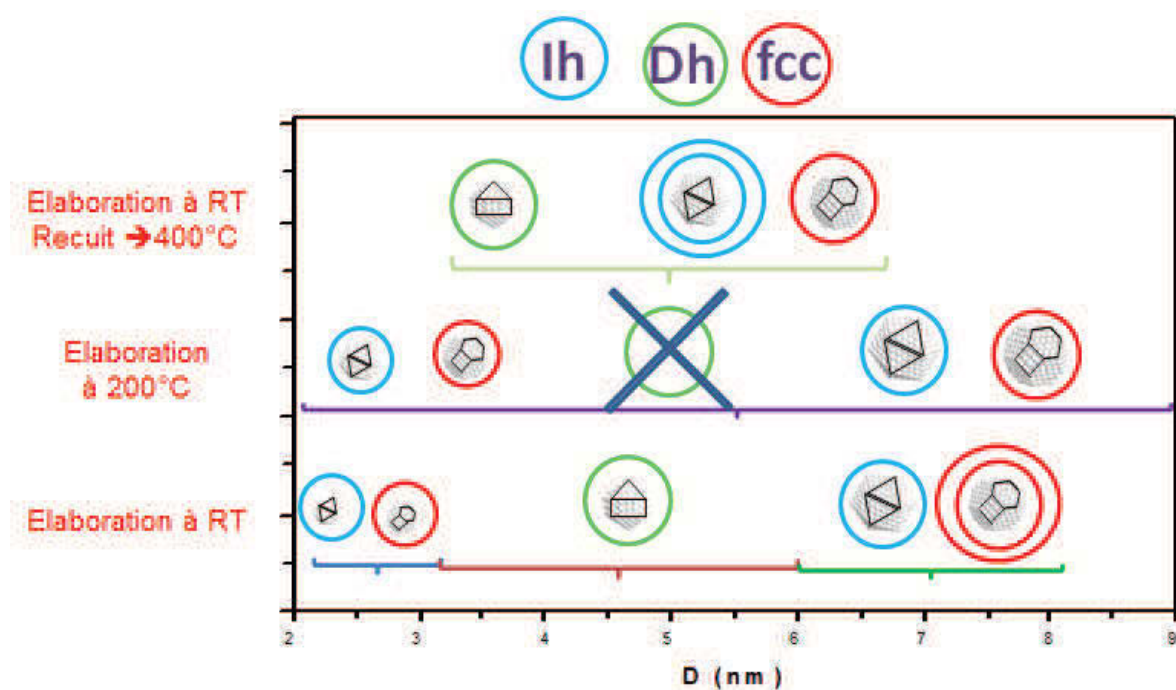


Figure III.21 schéma représentatif des structures identifiées pour des nanoparticules d'Ag : élaborées et analysées à température ambiante (Elaboration RT), élaborées en température à $T=200^{\circ}\text{C}$ (Elaboration à 200°C) et des particules qui ont été recuites par paliers à 200°C , 300°C et à 400°C (Elaboration à RT, Recuit $\rightarrow 400^{\circ}\text{C}$). Les doubles cercles indiquent une présence plus importante de la structure concernée.

La distance interatomique varie avec la structure. Elle est plus contractée pour une structure Ih que Dh avec une variation à l'intérieur de la particule de l'ordre de 2.4% entre le cœur et la surface.

III – 5.1. Structure

La plupart des études montrent que pour les particules métalliques, la structure la plus stable aux faibles tailles est la structure Ih, ensuite vient la structure Dh aux tailles intermédiaires puis fcc aux plus grandes tailles (chapitre 1)

Les observations décrites au cours de ce chapitre sont en contradiction avec cette évolution. Ceci avait déjà été observé expérimentalement et numériquement mais toujours dans des conditions particulières en termes de vitesse de formation ou de refroidissement expérimentalement. Cela a été le cas pour les travaux de Reinhard et al. (1997b) qui avait attribué la présence de particules fcc aux petites tailles ou de particules Ih aux grandes tailles à une cinétique de formation des nanoparticules très grande (10^7 atomes/s) et des vitesses de

refroidissement très rapide. Par ailleurs des particules d'argent ont été préparées par condensation en vol sous atmosphère inerte par Garcia-Pinila et al. (2009) qui ont montré que les plus grosses particules (3.7 à 5.5 nm) étaient de structure Dh et Ih. De même par agrégation sous atmosphère d'hélium, Volk et al. (2013) ont trouvé que parmi les particules identifiables, les petites étaient cristallines fcc ($d = (2.62 \pm 0.6)nm$), les particules de taille intermédiaire ($d = (3.34 \pm 0.72)nm$) étaient de structure Dh et les plus grosses (autour de $d = (3.93 \pm 0.65)nm$) avaient une structure Ih. D'après les auteurs, c'est la vitesse de refroidissement très rapide ($5 - 20K / ns$) qui a favorisé la structure ordonnée fcc à petite taille. Ils expliquent aussi que les plus grosses particules icosaédriques ont suivi plusieurs modes de croissance : tout d'abord la formation d'une structure décaédrique en phase liquide puis une croissance couche par couche en phase solide. Baletto et al. (2001) ont montré numériquement que pour des cinétiques de formation rapides (10^7 atomes/s) pour des particules de taille allant jusque 600 atomes (2.7 nm) plusieurs transitions étaient possibles conduisant à différentes structures selon la température. Entre 350K et 400K la structure Ih la plus stable à petite taille peut être conservée au cours de la croissance et conduire à des Ih à grande taille présentant des défauts. De plus à ces températures, à faible taille la structure Dh peut apparaître mais bascule très rapidement vers une structure fcc qui conduit à des particules généralement assez loin du modèle TOh. Entre 400K et 550K la structure Dh stable aux faibles tailles bascule vers une structure Ih. Enfin à $T > 550K$ la structure Ih stable aux faibles tailles bascule vers une structure Dh puis vers une structure fcc au delà de 650K. En fait numériquement Baletto et al. (2001) avaient proposé le mode de croissance couche par couche évoqué par Volk et al. (2013) qui peut conduire sous des conditions spécifiques (grande vitesse de dépôt et température inférieure à 550K), à la formation de particules Ih de très grande taille ($D > 10nm$) comme celles obtenues par Reinhard et al. (1997b).

Compte tenu de nos résultats sur les particules élaborées à 300K, les résultats de Baletto et al. semblent aussi être valables pour le cas de cinétiques de formation très lentes (10^{-2} atomes/s). En effet nous obtenons des structures fcc et Ih aux faibles tailles et nous observons aussi des Ih aux plus grandes taille. L'observation plus attentive de la figure III.8.B montre que la particule Ih présente un cœur de type Ih avec en périphérie la croissance d'îlots qui suivent plus ou moins les directions de croissance de l'icosaèdre, ceci rappelle les résultats de Baletto et al. obtenus à 400K. Il semble par ailleurs que pour une taille comprise entre 3 et 6nm, dans

nos conditions de croissance il puisse aussi y avoir stabilisation de la structure Dh ce qui rejoint les résultats de Doye et al (2001) ou de Amano et al. (2009).

Si l'on considère à présent nos résultats obtenus à 473K, nous avons mis en évidence la disparition de la structure Dh. Baletto et al. (2001) ont montré qu'à des températures inférieures à 450K, la structure Dh basculait vers la structure fcc aux très petites tailles (160 atomes) par un mécanisme de déplacement de l'axe 5 vers le bord de la particule.

Il semble donc que tous les mécanismes proposés par Baletto et al. soient aussi valables pour des cinétiques de croissance faibles avec probablement un décalage des températures de transition

Ce comportement structural ne semble pas propre à l'argent, il a aussi été observé dans le cas de nanoparticules d'Au. Ainsi Patil et al. (1993) ont obtenu expérimentalement des particules fcc entre 1 et 2 nm. Après un recuit à 1200K Patil et al. ont aussi montré que les particules de taille inférieure à 8nm étaient fcc, les plus grandes (>8nm) étaient Ih et Dh. Après un recuit à 1400K les particules sont cristallines fcc.

III – 5.2. Distances interatomiques

Le dernier point concerne les mesures des distances interatomiques. Nous avons pu mettre en évidence des contractions de la distance interatomique variant avec la taille et la structure des particules. Les nanoparticules, du fait du grand rapport surface/volume, ont souvent montré une réduction du paramètre de maille [Fournier, 2001, De Crescenzi, 1986] sous des effets de contrainte de surface. La morphologie sphérique renforce cette contraction. Malgré qu'une structure icosaédrique induise une dilatation interatomique au sein des faces triangulaires, les contractions radiales selon les axes quinaires sont plus importantes. Globalement les distances interatomiques sont compressées dans une structure icosaédrique. Rivers (2007) ont effectué des simulations par dynamique moléculaire sur des agrégats métalliques de Co et ont montré que la distance aux plus proches voisins augmente de l'intérieur vers l'extérieur de la particule (figure III.22a). Par ailleurs le réseau atomique de surface semble relaxé (moins contracté) avec l'augmentation de la taille de la particule. La figure III.22b montre une coupe transversale d'une carte de pression dans le cas d'un icosaèdre d'ordre 11 de Cu qui indique une diminution de la pression lorsque l'on s'éloigne du cœur [Lequien, 2008].

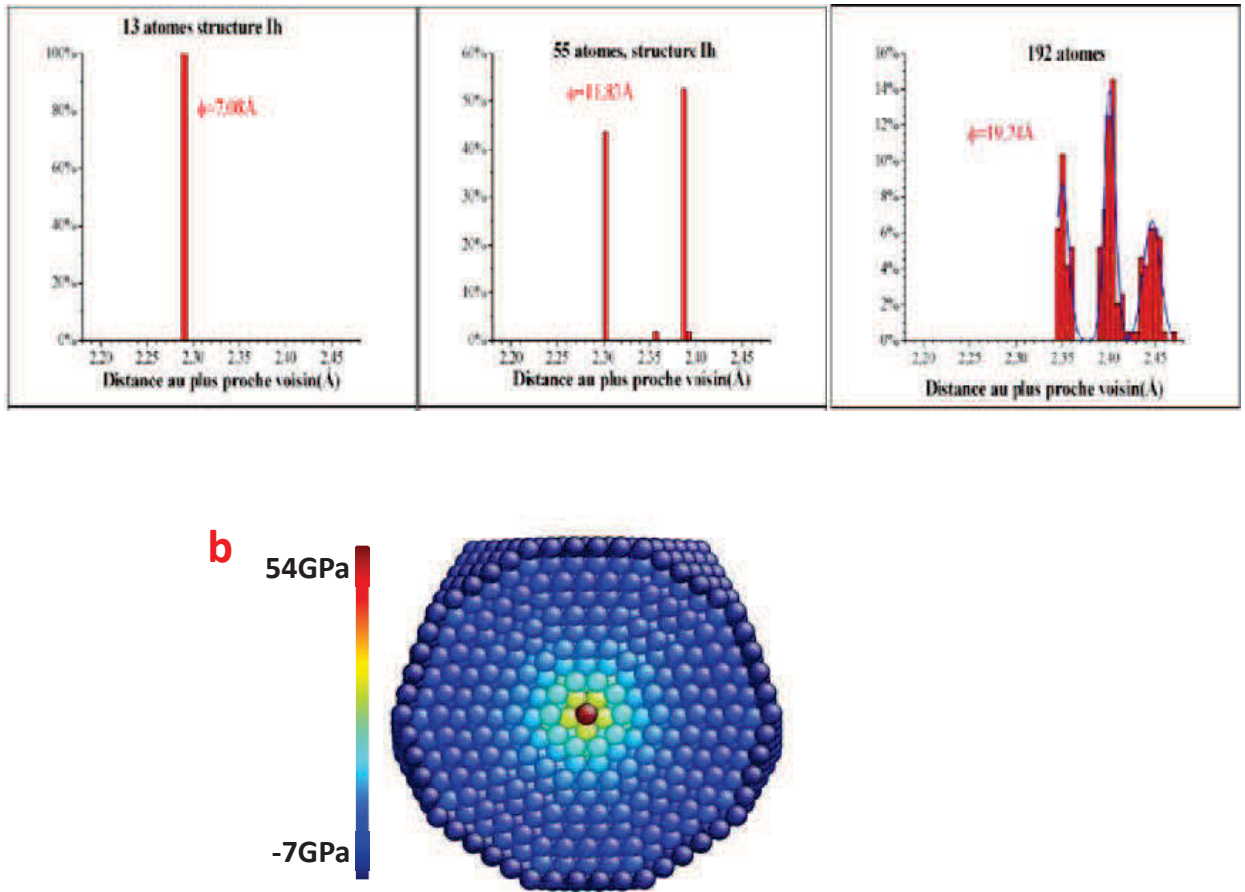


Figure III.22 : a) Résultats obtenus par dynamique moléculaire sur un agrégat icosaédrique de Co : a) histogrammes de distance moyenne au plus proche voisin, ϕ représente le diamètre de l'agrégat [Rivers, 2007] et b) carte des pressions de l'icosaèdre d'ordre 11 de Cu (coupe transversale) [Lequin, 2008].

Les valeurs des relaxations des distances interatomiques, calculées par rapport à la valeur du massif, mesurées sur nos particules d'argent sont résumées dans le tableau III.5.

Structure	Taille	Relaxation	Méthode
Ih	2-2.5nm	-2.4%	GIWAXS
fcc	2-2.5nm	-0.7% -à 1.7%	MET
Dh	4nm	-2.1%	MET
Ih	6-7 nm	-3.1% au cœur -0.7% en périphérie	MET*
fcc	7 nm	-0.5%	MET
Dh	3-7 nm	+0.3%	GIWAXS*

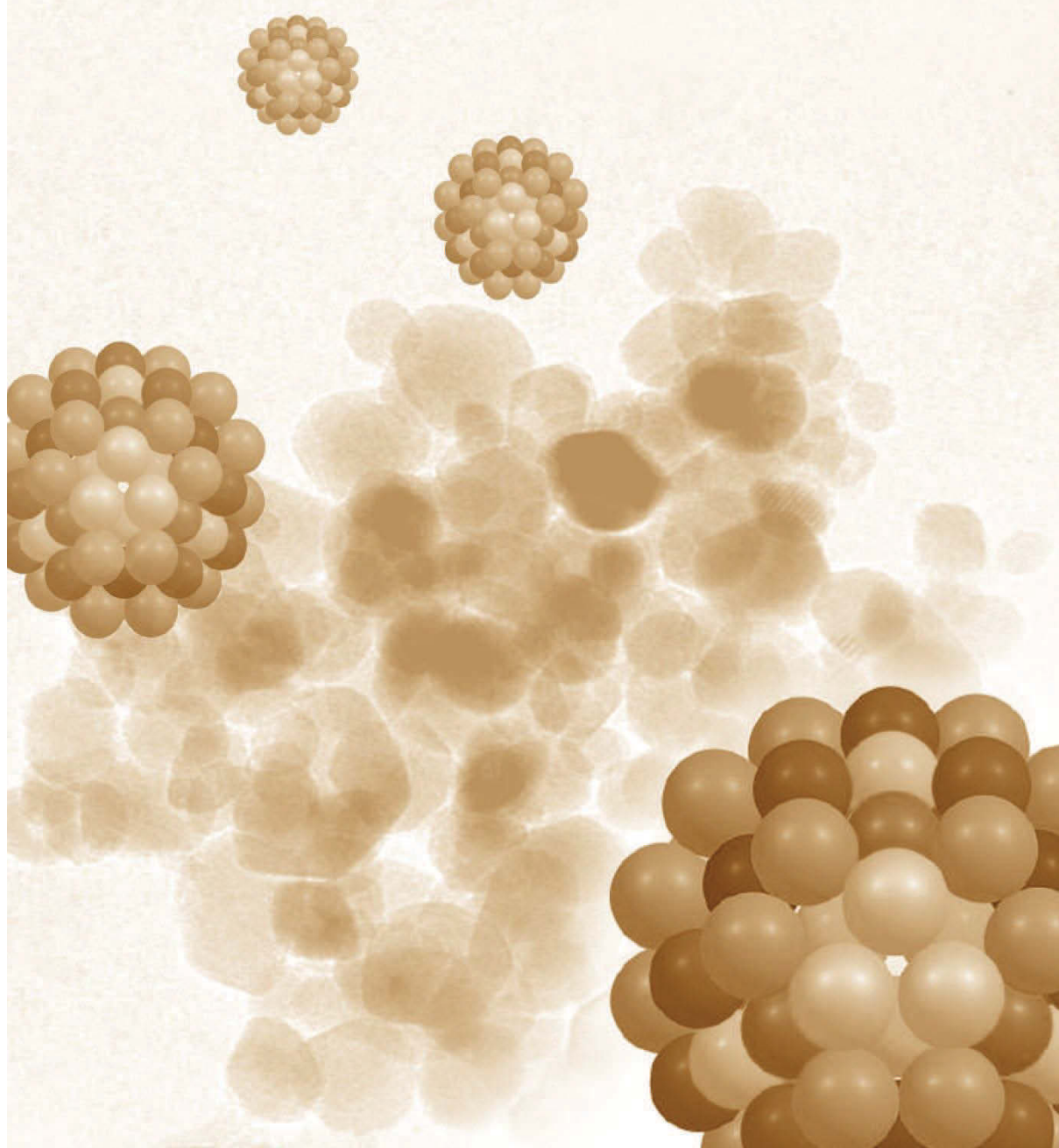
Tableau III.5 Valeur des relaxations des distances interatomiques pour des particules d'argent, la mesure est donnée comparativement à la valeur du massif. Certaines mesures ont été faites sur des particules isolées (MET) ou sur des assemblées de particules donc moyennées (GIWAXS)

Nous retrouvons globalement une contraction de la distance interatomique. La contraction est importante dans l'icosaèdre surtout au cœur (-3.1%) alors qu'en périphérie elle rejoint les valeurs des particules fcc (-0.7%). La contraction dans les particules fcc ne semble pas dépendre de la taille pour des tailles comprises entre 2 et 7nm. En ce qui concerne le décaèdre, la valeur moyenne des relaxations est de -2.1%. Les valeurs pour les structures Ih et Dh sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par Hofmeister et al. (1997) pour des particules d'argent de 4.2 nm enrobées dans une matrice de verre (-2.7%). Par ailleurs des particules d'argent ont été préparées par agrégation en vol dans une atmosphère d'argon par Montano et al. (1984). Les analyses par EXAFS ont montré une contraction de 2% de la maille d'argent, pour les particules de 2.5nm. Ces deux groupes ne précisent pas la structure des particules.

Il faut noter que les mesures des distances interatomiques sont très délicates à réaliser et que dans notre cas la nanoparticule est supportée. La question importante est quel est le rôle du support sur ces distances ? Il a été montré que sur des supports cristallins, il pouvait y avoir de fortes influences sur la structure et parfois de fortes relaxations à l'interface surtout dans le cas où la particule était en épitaxie [(Goniakowski, (2006) ; (Mottet, 2009)]. Dans notre cas, du fait de la nature du support il n'y a pas de relations d'épitaxie mais l'influence de la troncature doit tout de même avoir une conséquence sur les distances interatomiques.

Chapitre 4

Structure des nanoparticules de cobalt-argent



Sommaire du chapitre IV

<i>IV – 1. Dépôt séquentiel Ag - Co</i>	<i>127</i>
IV - 1.1. Dépôt séquentiel : particules d'équicomposition Co-Ag	127
IV – 1.1.1. Modèles morphologiques	127
IV - 1.1.1.1 : Modèle de particules mixtes Ag ₅₀ Co ₅₀	129
IV - 1.1.1.2 : Modèle d'une seule distribution de particules partiellement ségréguées Ag@Co.	130
IV - 1.1.1.3 : Modèle comportant deux familles de particules : des particules Ag@Co et des particules monométalliques de Co.	131
IV - 1.1.1.4 : Modèle comportant deux familles de particules Ag@Co avec des compositions différentes :	133
IV – 1.1.1.5 : Bilan morphologique	134
IV - 1.1.2. Modèle structural	136
IV - 1.2. Dépôt Séquentiel : particules riches en cobalt	138
IV – 1.2.1. Modèle morphologique	138
IV – 1.2.2. Modèle structural	140
IV- 1.3. Bilan sur la croissance séquentielle	144
<i>IV – 2. Dépôt simultané de Co et Ag</i>	<i>145</i>
IV – 2.1. Dépôts mixtes CoAg d'équicomposition.	146
IV – 2.1.1. Modèles morphologiques	146
IV – 2.1.1.1 Modèle de particules mixtes	147
V – 2.1.1.2 Modèles de particules ségréguées	148
IV – 2.1.2. Modèle structural	148
IV – 2.2. Dépôts mixtes CoAg riche en cobalt	151
IV - 2.3. Bilan de la croissance en dépôt simultané	154
<i>IV – 3. Effet de recuit</i>	<i>154</i>
IV – 3.1. Recuit des échantillons d'équicomposition	154
IV – 3.1.1. Echantillon Ag@Co	155
IV – 3.1.2. Echantillon CoAg	158
IV – 3.2. Recuit des particules riches en Co	162
IV – 3.2.1. Echantillons CoAg	162
IV – 3.2.2. Echantillons Ag@Co	165
IV – 3.3. Bilan des effets de recuits	169
<i>IV – 4. Conclusion sur les échantillons Co-Ag</i>	<i>170</i>

Dans cette partie sont présentés les résultats obtenus pour des nanoparticules bimétalliques CoAg. Deux configurations de dépôt ont été mises en œuvre : le dépôt séquentiel et le dépôt simultané des deux métaux. Les résultats présentés concernent principalement deux compositions : l'une proche de l'équi-composition, l'autre plus riche en Co. Les vitesses de dépôt d'Ag et les vitesses de Co ont été adaptées à la composition recherchée (voir dans chacune des parties). Suite aux dépôts faits à température ambiante, des recuits ont été mis en œuvre dans la gamme comprise entre 100 et 500°C. Certains échantillons ont été partiellement préparés sur les lignes de lumière synchrotron permettant ainsi le suivi in-situ sans remise à l'air.

Pour simplifier la compréhension, nous incluons en début de chapitre un exemple de spectre WAXS avec la position en vecteur de diffusion des raies principales de diffraction des phases bulk cristalline fcc de Ag et Co pure et de CoO. Les rapports d'intensités du spectre (ligne noire) présenté sur cette figure ci-dessous correspondent assez bien aux rapports d'intensités des phases bulk fcc des trois phases.

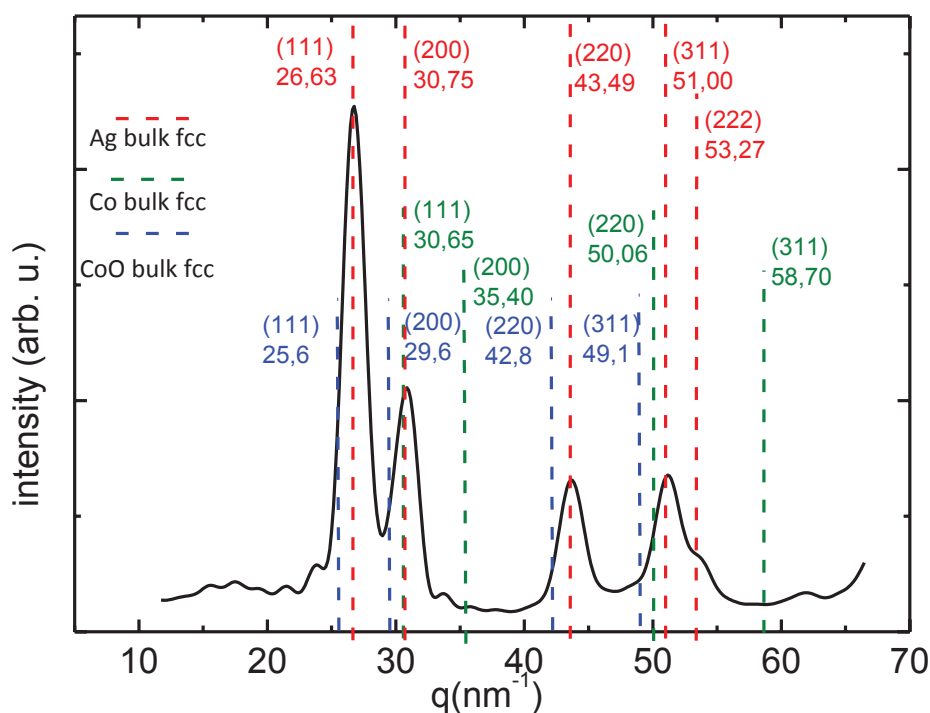


Figure IV-0a: raies principales de diffraction des phases bulk cristalline fcc de Ag et Co pure et de CoO en pointillés sur une spectre d'Ag nanocristallin (courbe noire).

Les modèles de particules bimétalliques que nous allons évoquer en cohérence avec des considérations d'équilibre thermodynamique ou de métastabilité due à la cinétique de croissance présentés au chapitre I sont la structure alliée, la structure cœur-coquille ou la structure Janus pour les plus simples. D'autres modèles intermédiaires peuvent également exister.

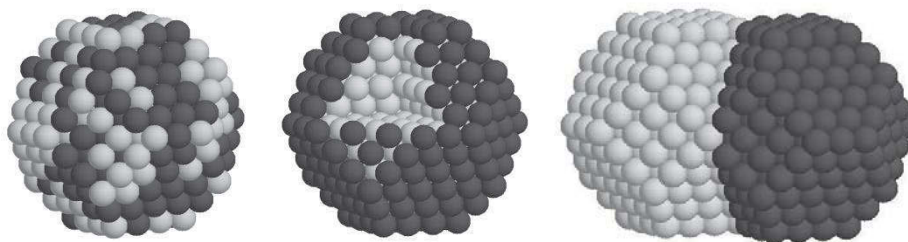


Figure IV-0b: modèles alliés, cœur-coquille et Janus

IV – 1. Dépôt séquentiel Ag - Co

IV - 1.1. Dépôt séquentiel : particules d'équicomposition Co-Ag

Plusieurs échantillons ont été préparés par dépôt séquentiel des métaux : l'Ag a été déposé en premier, suivi du Co. Dans tous les cas les dépôts sont effectués sur des couches de carbone amorphe. Les échantillons observés en microscopie électronique ont été déposés séquentiellement sans remise à l'air entre les deux séquences de dépôt. Pour ce qui concerne les échantillons étudiés en diffusion des rayons X, ceux-ci ont été élaborés au laboratoire pour le dépôt d'Ag puis transférés sur la ligne BM32 de l'ESRF où le dépôt de Co a été effectué car il n'a pas été possible d'avoir accès à la fois à une source de Co et d'Ag sur BM32. Dans ce cas il y a donc eu remise à l'air de l'échantillon entre les deux séquences. Par contre le suivi au cours du dépôt du cobalt et au cours des recuits post-dépôt ont eu lieu *in situ* sans remise à l'air. La vitesse de dépôt d'Ag est celle du chapitre précédent ($0.27 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2/\text{h}$) et celle de Co est de $0.62 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2/\text{h}$. La quantité de matière totale déposée mesurée pour ces échantillons par RBS est : $Q = 5.4 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2$ dont 44% ($2.4 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2$) sont des atomes d'argent et 56% ($3 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2$) des atomes de cobalt. Dans la suite du chapitre, ces échantillons qui sont proches de l'équicomposition seront nommés ($Ag_{50}@Co_{50}$).

IV – 1.1.1. Modèles morphologiques

Les images MET montrent que le dépôt d'argent a conduit à la formation de particules de 5.3nm. Suite au dépôt de Co, le diamètre moyen augmente pour atteindre 5.5nm avec une distribution de taille relative $\sigma_D/D = 0.29$ et une densité moyenne des particules de $6.2 \cdot 10^{11} \text{ NPs/cm}^2$. (fig. IV-1)

Résultats MET	D (nm)	σ_D/D	d (10^{11} NPs/cm^2)
Ag	5.3	0.27	5.89
$Ag_{50}@Co_{50}$	5.5	0.29	6.2

Tableau IV-1 : paramètres morphologiques des NPs d'Ag et $Ag_{50}@Co_{50}$ déterminés par analyse MET.

L'ajout de Co montre une légère augmentation de la densité qui pourrait être due soit à la nucléation de nouvelles particules soit au fait que certaines particules d'argent de très petites tailles initialement, donc non visible par MET, aient augmenté en taille par ajout de Co et de ce fait deviennent visibles au MET. Pour pouvoir aller plus loin dans la détermination de la localisation du Co, les données de la diffusion des rayons X aux grands et aux petits angles en incidence rasante ont été analysées en considérant différents types d'arrangements atomiques (cœur-coquille, mélange) et organisations (distribution mono- ou bi-modale).

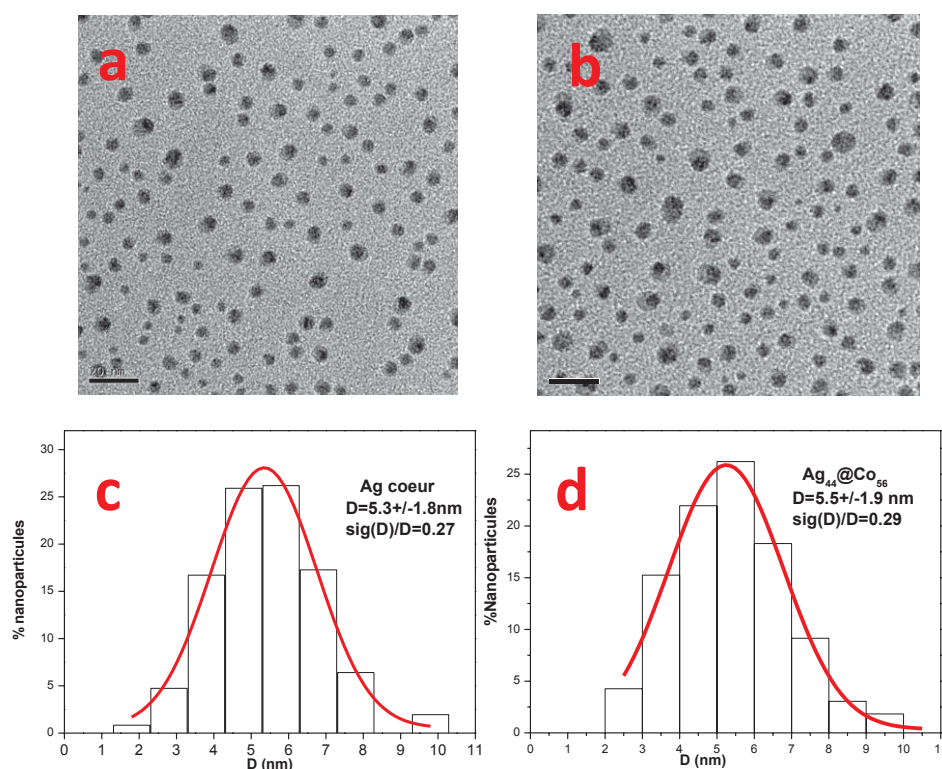


Figure IV-1 : Images MET et histogrammes de taille des nanoparticules d'Ag (a et c) et des nanoparticules du dépôt séquentiel $Ag_{50}@Co_{50}$ (b et d). La barre d'échelle sur les images MET représente 20nm.

Les spectres de diffusion aux petits angles (fig. IV-2) montrent que le principal effet du dépôt de cobalt est localisé aux grandes valeurs des vecteurs de diffusion parallèle et perpendiculaire au plan du substrat (au niveau de la première oscillation). Par ailleurs la pente du spectre en q_z change de façon significative ce qui fait penser à une modification de la forme des particules.

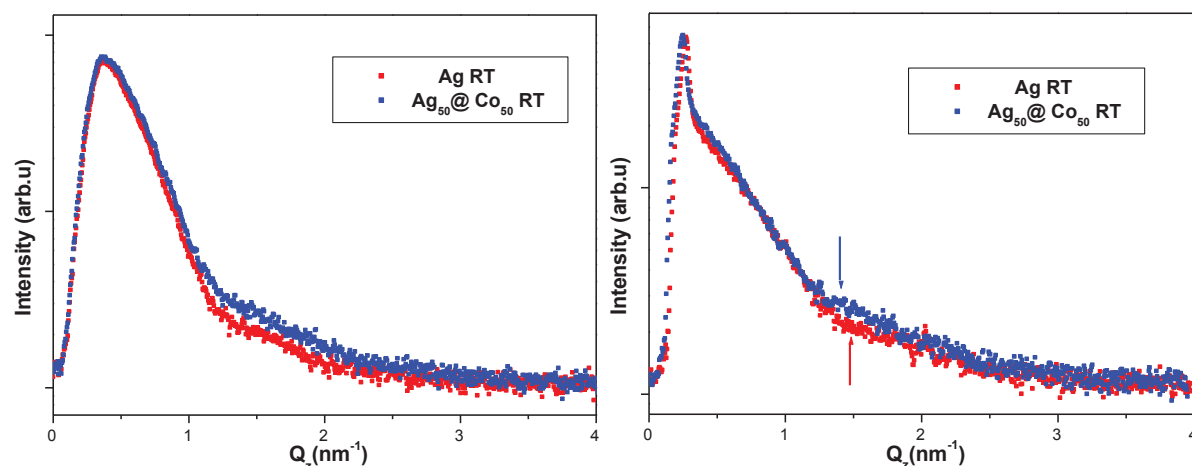


Figure IV-2 : spectres de diffusion GISAXS à température ambiante des nanoparticules : d'argent (rouge) et Ag₅₀@Co₅₀ (bleu).

A partir d'un dépôt de Co sur une assemblée de particules d'Ag on peut imaginer plusieurs scenarii dont les 3 suivants:

- 1) Soit les atomes de Co diffusent dans les particules d'Ag tout en formant un mélange CoAg.
- 2) Soit les atomes de Co restent en surface en formant des particules : cœur Ag et coquille Co. Ces deux modèles restent en cohérence avec les distributions en taille données (figure 1). Le facteur d'interférence reste inchangé puisque la densité des particules est conservée.
- 3) Soit les atomes de Co se déposent sur et entre les particules d'Ag en formant dans ce cas deux distributions : la première d'Ag@Co et la deuxième de Co seul. En fait l'espace libre entre les particules d'Ag est assez large (13 nm de centre à centre, voir Chap. III) ce qui peut autoriser la nucléation de nouvelles particules entre les particules précédemment formées. Ces différents scenarii ont été testés pour l'exploitation des données GISAXS dans la suite.

IV - 1.1.1.1 : Modèle de particules mixtes Ag₅₀Co₅₀

En considérant que les atomes de Co ne se déposent, par capture directe ou par diffusion, que sur les nanoparticules d'Ag, et donc en conservant la même distance interparticules que celle déterminée pour les particules d'Ag, le meilleur fit a été obtenu avec les paramètres suivants :

	D (nm)	σ_D/D	H/D	H (nm)	Λ (nm)	W_Λ
Ag ₅₀ Co ₅₀	5.5	0.34	0.92	5	13.5	6

Tableau IV-2 : paramètres morphologiques issus du traitement des données GISAXS en considérant un modèle mixte Ag₅₀Co₅₀.

Sur la figure IV-3, on peut noter que le spectre ajusté ne reproduit pas parfaitement le spectre expérimental (marqué par une flèche). De plus, le calcul de la quantité de matière totale (on

procède de la même méthode décrit dans le chapitre précédent III.2.1), compte tenu des paramètres obtenus pour ce modèle donne : $3.9.10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$ ce qui constitue 72% de la quantité obtenue expérimentalement par RBS ($Q_{\text{totale}} = 5.4.10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$).

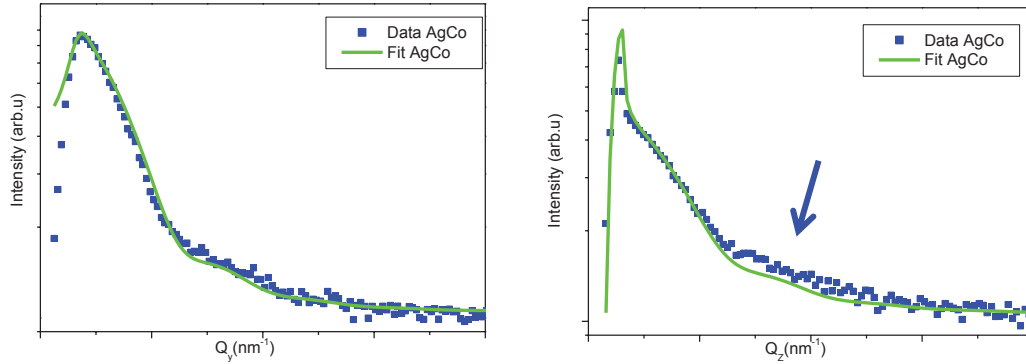


Figure IV-3 : ajustement du spectre de diffusions GISAXS à température ambiante de l'échantillon $Ag_{50}@Co_{50}$ par un modèle de particules mixtes.

IV - 1.1.1.2 : Modèle d'une seule distribution de particules partiellement ségréguées $Ag@Co$.

La même méthodologie a été utilisée pour le modèle partiellement ségrégué $Ag@Co$. Le meilleur ajustement obtenu donne les paramètres du tableau IV-3 et la figure IV-4:

	D (nm)	dR(nm)	σ_D / D	H/D	H (nm)	dH	Λ (nm)	W_Λ
$Ag_{50}Co_{50}$	5.84	0.25	0.36	0.81	4.32	0.4	13.5	6

Tableau IV-3 : paramètres morphologiques issus du traitement des données GISAXS en considérant un modèle cœur/coquille $Ag@Co$.

Concernant l'ajustement du spectre selon q_y il est satisfaisant, par contre selon q_z l'ajustement n'est pas satisfaisant dans la même gamme de valeurs du vecteur de diffusion (marqué d'une flèche). En plus ces paramètres ne permettent pas d'obtenir la totalité de la quantité de matière déposée.

Pour le calcul de la quantité de matière de Co lors d'une structure cœur/ coquille $Ag@Co$ on procède comme suit :

$$- V_{\text{coquilleCo}} = V_{\text{Ag@Co}} - V_{\text{cœur}}$$

Où $V_{\text{Ag@Co}} = \int N(D)V(D)dD$ est le volume moyen compte tenu de la distribution de taille, avec $N(D)$ la densité de particules ayant le volume $V(D)$

$$\text{et } Q(\text{Co} / \text{Ag@Co}) = \frac{V_{\text{coquilleCo}}}{V_{\text{Co}}} * d_{\text{Ag@Co}}.$$

Rappelons que V_{Co} est le volume d'un atome Co et $d_{Ag@Co}$ est la densité des particules Ag@Co.

Le calcul de la quantité correspondante de Co par cet échantillon donne seulement $1.2 \cdot 10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$ de cobalt c'est à dire seulement 40% de la quantité déterminée par RBS ($Q_{Co} = 3.10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$).

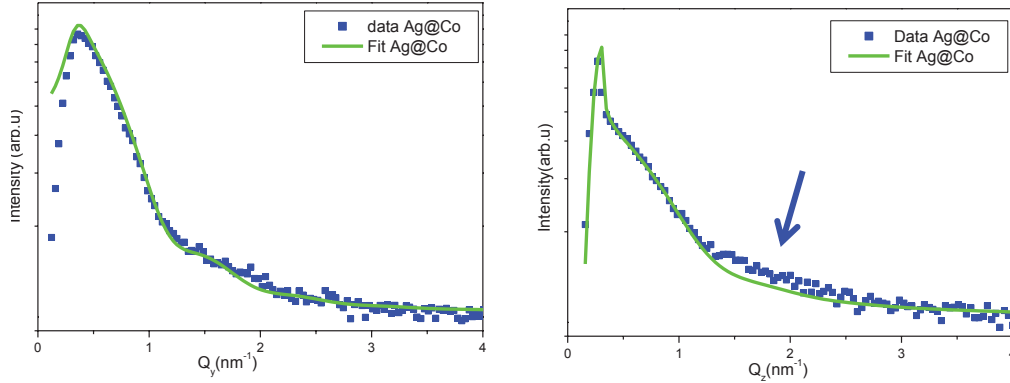


Figure IV-4 : ajustement du spectre de diffusions GISAXS à température ambiante de l'échantillon $Ag_{50}@Co_{50}$ par un modèle cœur/coquille Ag@Co.

IV - 1.1.1.3 : Modèle comportant deux familles de particules : des particules Ag@Co et des particules monométalliques de Co.

Dans ce cas, le facteur d'interférence change suite à l'apparition de nouveaux centres de nucléation autour desquels se forment des particules de Co. Le programme de traitement IsGISAXS ne permet pas de préciser directement une distance interparticules pour chacune des deux distributions mais c'est la proportion de chacune d'entre elles qui le permet à partir du calcul des densités partielles.

Le meilleur ajustement pour ce modèle a été obtenu pour une proportion de 46% de particules bimétalliques et 54% pour les particules monométalliques. La distance interparticules (Λ) moyenne est de 9nm ($W_{\Lambda} = 7.5$). La densité de chacune des deux familles est donc :

$$d_{Ag@Co} = 0.46 * \frac{1}{\Lambda^2} = 0.46 * \frac{1}{9^2} = 5.6 \cdot 10^{11} \text{ NPs} / \text{cm}^2$$

$$d_{Co} = 0.54 * \frac{1}{\Lambda^2} = 0.54 * \frac{1}{9^2} = 6.66 \cdot 10^{11} \text{ NPs} / \text{cm}^2$$

	%	D (nm)	dR(nm)	σ_D / D	H/D	H (nm)	dH	Λ (nm)
Ag@Co	0.46	6	0.4	0.3	0.87	5.2	0.9	9
Co	0.54	3.8	0	0.3	0.51	2	0	9

Tableau IV-4 : paramètres morphologiques issus du traitement des données GISAXS en considérant un modèle de deux distributions des particules : a-bimétalliques Ag@Co et b- monométalliques Co.

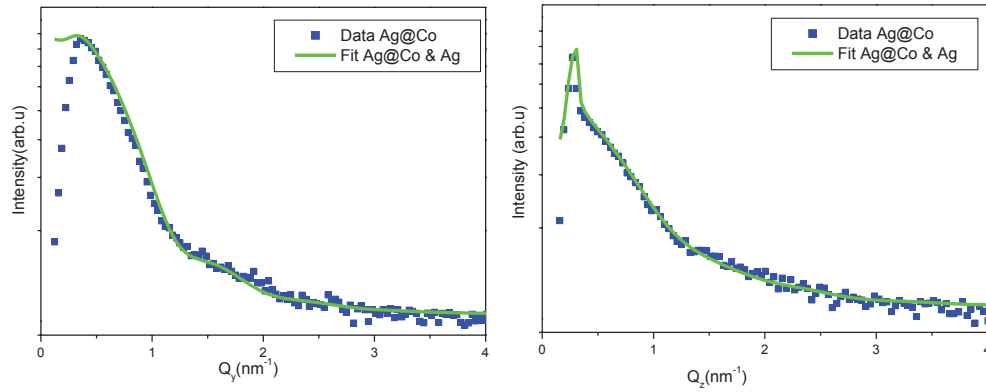


Figure IV-5 : ajustement du spectre de diffusions GISAXS à température ambiante de l'échantillon Ag₅₀@Co₅₀ par le modèle de deux distributions : des particules bimétalliques Ag@Co et monométalliques de Co.

Selon les deux directions, ce modèle ajuste de façon satisfaisante les coupes expérimentales.

Pour la quantité de matière de Co :

Pour les particules Ag@Co, D'après le calcul à partir des paramètres donnés ci-dessus la quantité de Co dans les particules bimétalliques est $Q_{(Co/Ag@Co)} = 2.10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$ avec donc une composition de Ag₅₈Co₄₂.

- Pour les particules de Co seul, on trouve que la quantité de Co au sein des particules monométalliques est $Q_{Co/Co} = 1.2.10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$.

Donc la quantité totale de Co est $Q_{Co} = Q_{Co/Ag@Co} + Q_{Co/Co} = 3.2.10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$. Ce qui constitue $Q_{RBS} + 6\%$, erreur qui tombe bien dans l'incertitude de la technique RBS.

Ce modèle a pu à la fois bien reproduire les spectres expérimentaux de la diffusion GISAXS et est cohérent avec la quantité de matière déposée. Cependant il impose une distribution de taille bimodale ($D_{Co} = 3.8 \text{ nm}$ et $D_{Ag@Co} = 6 \text{ nm}$) et une très forte densité de particules.

$d = d_{Ag@Co} + d_{Co} = 5.6.10^{11} \text{ NPs} / \text{cm}^2 + 6.7.10^{11} \text{ NPs} / \text{cm}^2 = 12.3.10^{11} \text{ NPs} / \text{cm}^2$, ce qui n'est pas du tout en adéquation avec les observations MET.

IV - 1.1.1.4 : Modèle comportant deux familles de particules Ag@Co avec des compositions différentes :

A travers ce modèle nous voulions prendre en compte un effet de croissance des particules de compositions différentes. Pour cela, nous avons considéré deux familles de particules Ag@Co de rapport Ag/Co différent. Les spectres du modèle ajustent bien les coupes expérimentales (figure IV-6) et les paramètres sont les suivants:

	%	D (nm)	dR(nm)	σ_D/D	H/D	H (nm)	dH	Λ (nm)
$Ag_{82}@Co_{18}$	0.4	6,2	0.2	0.3	0.88	5.4	0.2	11.6
$Ag_{29}@Co_{71}$	0.6	5.2	0.4	0.35	0.75	3.9	1.6	11.6

Tableau IV-5 : Paramètres morphologiques issus du traitement des données GISAXS en considérant un modèle avec deux familles des particules bimétalliques de compositions différentes.

Dans ce cas les quantités de matière sont :

$$Q_{Ag} = Q_{Ag / Ag_{82}@Co_{18}} + Q_{Ag / Ag_{29}@Co_{71}} = 2.89.10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$$

$$Q_{Co} = Q_{Co / Ag_{82}@Co_{18}} + Q_{Co / Ag_{29}@Co_{71}} = 2.18.10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$$

$Q_{totale} = 5.07.10^{15} \text{ atomes} / \text{cm}^2$, et la composition moyenne des particules est donc $Ag_{57}@Co_{43}$. Ces résultats restent en accord (erreur <10%) avec ceux obtenus par RBS concernant la quantité de matière totale et la composition. La densité totale des particules pour ce modèle est de $7.4.10^{11} \text{ NPs} / \text{Cm}^2$, proche de celle trouvée par MET ($6.2.10^{11} \text{ NPs} / \text{Cm}^2$). De plus les deux familles de ce modèle conduisent finalement à une seule distribution de taille, mais plus large dont le diamètre moyen est de 6nm ce qui est cohérent avec les observations MET.

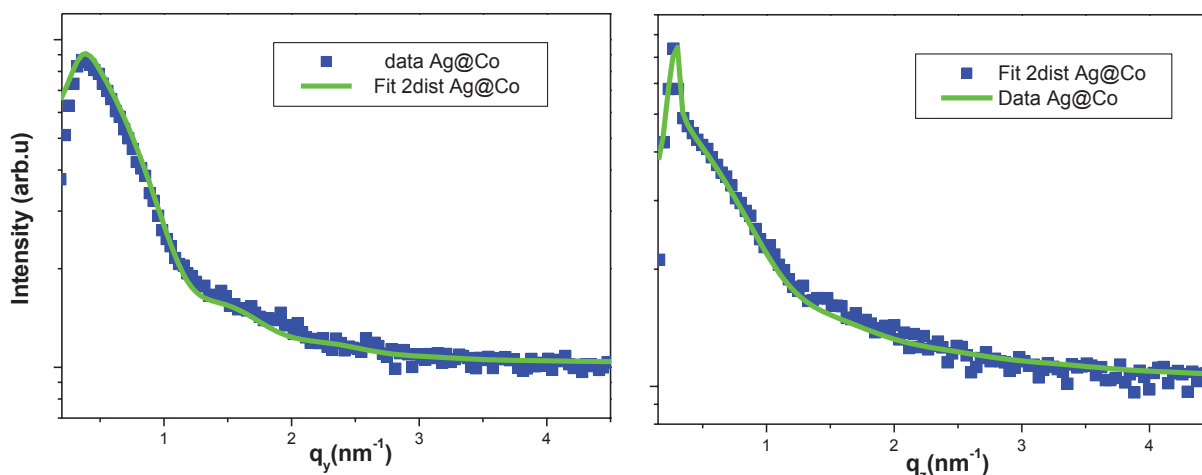


Figure IV-6 : ajustement du spectre de diffusions GISAXS à température ambiante de l'échantillon $Ag_{50}@Co_{50}$ par le modèle de deux familles des particules de compositions différentes.

La croissance de particules avec des compositions différentes est cohérente. En effet, lors de la deuxième étape du dépôt séquentiel, les atomes de Co déposés avec un flux constant vont être capturés par des particules de taille variable compte tenu de la distribution de taille initiale des particules d'Ag.

Le temps nécessaire pour former une monocouche sur les plus petites particules est alors plus court que le temps nécessaire pour former une monocouche sur les particules les plus grosses. Ainsi, à la fin du dépôt séquentiel les petites particules seront plus riches en cobalt que les plus grosses particules. La croissance en diamètre des plus petites particules sera évidemment plus rapide. Par ailleurs, il y a probablement aussi l'apparition de nouveaux domaines diffusants qui existaient déjà mais comportant un nombre d'atomes d'argent trop faible pour contribuer significativement à la diffusion mesurée par GISAXS ou pour être observés par MET. Ceci pourrait expliquer la légère évolution de la densité de particules.

IV – 1.1.1.5 : Bilan morphologique

Il faut noter que le programme de traitement d'analyse de diffusion (IsGISAXS) ne permet pas de faire varier l'épaisseur de la coquille en même temps que la distribution de taille du coeur (dR et dH supposées identiques pour toutes les particules d'une distribution donnée) [Lazzari IsGISAXS]. Ceci conduit obligatoirement à des particules de compositions différentes où les plus petites sont les plus riches en cobalt. En effet, en admettant qu'on a déposé une épaisseur de deux monocouches de Co sur toutes les particules d'Ag, une particule de diamètre 2.5nm, aura une composition d' $Ag_{24}@Co_{76}$ et la composition d'une particule de 5nm de diamètre sera $Ag_{44}@Co_{56}$. Comme nous l'avons remarqué ci-dessus, durant la

formation d'une seule monocouche sur une particule d'Ag de 5nm, les particules plus petites peuvent s'accroître de plus d'une seule monocouche, d'où la nécessité de pouvoir modéliser des particules avec différentes épaisseurs de coquille. Nous aurions pu pour palier à cela, envisager de prendre plus de familles de particules, chacune avec des épaisseurs de coquilles spécifiques. Cela nous aurait très certainement permis d'ajuster les courbes en cohérence avec la quantité de matière et la composition globale pour plusieurs cas de figure mais aucun critère nous aurait permis de conclure sur la configuration réelle de l'échantillon.

En effet, il est toujours possible de trouver une configuration s'ajustant parfaitement avec l'expérience, il faut donc toujours s'appuyer sur une vraisemblance physique et sur des informations issues d'analyses complémentaires.

Enfin, le programme de simulation IsGISAXS ne permet pas de modéliser des particules de type Janus ou Janus-Like ce qui ne permet pas de tester ce type de modèles, qui sont proposés par la littérature (calculs atomistiques numériques).

En conclusion de l'étude détaillée menée sur ces échantillons, prenant en compte différents modèles, nous pouvons dire que l'analyse des données GISAXS seules peut conduire à plusieurs configurations permettant l'ajustement des courbes. La prise en compte à la fois de la composition globale et de la quantité totale de matière permet de conclure sur les points suivants :

- Le dépôt de cobalt sur des particules d'argent ne conduit pas à une configuration de particules de type alliage.
- La nucléation du Co a lieu sur les particules d'argent, même si l'on ne peut pas exclure une nucléation, très probablement très minoritaire, entre les particules d'argent.
- Le modèle de particules cœur coquille avec une composition chimique plus ou moins riche en Co permet le bon ajustement des courbes GISAXS en cohérence avec les résultats des analyses MET et RBS. Cela confirme la présence d'une couche superficielle de Co en surface des particules d'Ag. Cette répartition est très probablement différente selon la taille des particules. Ces résultats ne permettent pas de conclure si cette ségrégation est sous la forme d'une couche continue ou sous forme d'îlots de Co à la surface des particules d'Ag.

Enfin, la configuration de type Janus n'a pu être testée pour les données GISAXS mais l'observation des contrastes sur les images MET ne nous laisse pas penser que les particules adoptent cette configuration.

IV - 1.1.2. Modèle structural

Les spectres de diffraction à la fin du dépôt d'Ag et à la fin du dépôt de Co effectué à température ambiante sont représentés sur la figure IV-7. Ces spectres montrent que le pic principal et les pics autour de $q = 43.5\text{nm}^{-1}$, $q = 51.0\text{nm}^{-1}$ et $q = 53.25\text{nm}^{-1}$, qui sont les pics relatifs à l'argent ont conservé leur position au cours du dépôt du Co. De plus, une surintensité distribuée sur une large gamme du vecteur de diffusion entre $q = 28.5\text{nm}^{-1}$ et $q = 36.5\text{nm}^{-1}$ est observée.

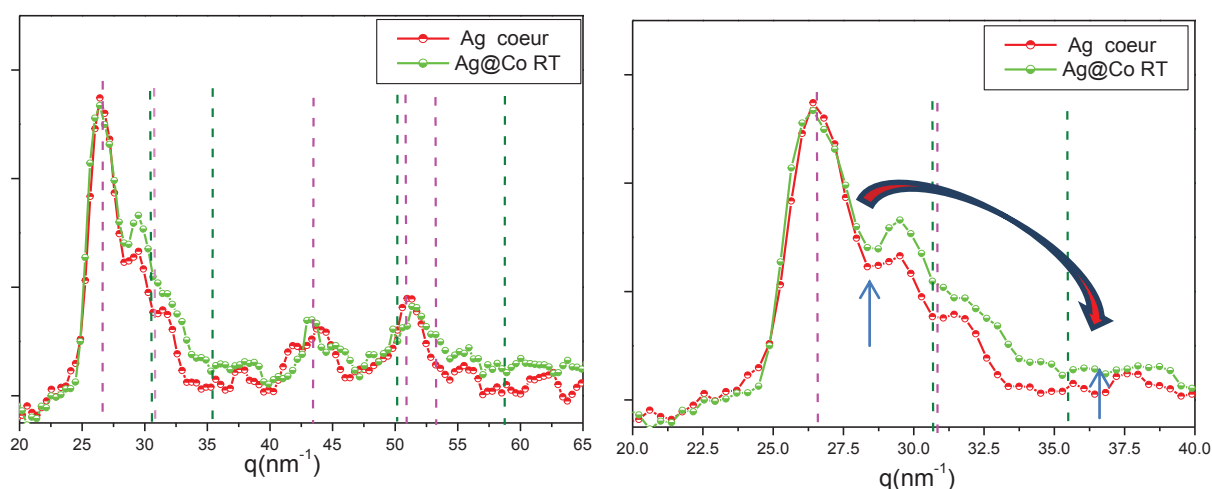


Fig IV-7 : spectres GIWAXS à température ambiante des nanoparticules à la fin du dépôt d'argent (rouge) et à la fin du dépôt de Co (vert). fig de droite = agrandissement de la fig de gauche. (lignes discontinues correspondant aux pics de Bragg du cobalt (vert) et d'argent (rouge)).

Cette évolution ne montre pas l'apparition de contributions significatives à la position des distances caractéristiques relatives aux distances inter-plans (111) et (200) de la structure fcc du cobalt bulk, soit à $q = 30.65\text{nm}^{-1}$ et $q = 35.4\text{nm}^{-1}$. Tout d'abord, le pic principal inchangé pour l'argent nous permet de déduire que la proportion des liaisons entre plus proches voisins de type Ag-Ag demeure constante. De plus, ces liaisons n'ont subi ni contraction ni relaxation après l'apport supplémentaire des atomes de cobalt. Ceci signifie que l'argent a conservé sa structure. Les particules du cœur d'argent n'ont pas été dissociées pour que les deux espèces chimiques forment une solution solide ou pour que les atomes de cobalt diffusent vers l'intérieur des particules d'argent en formant des particules de type Co@Ag. En fait chacune de ces deux configurations exigerait une rupture/réorganisation du réseau d'Ag or l'évolution du spectre de diffraction montre ici qu'il demeure identique.

L'apparition de la large distribution de surintensité entre $q = 28.5 \text{ nm}^{-1}$ et $q = 36.5 \text{ nm}^{-1}$, reflète de nouvelles liaisons telles que : $d_{\text{Ag-Ag}}^{\text{Bulk}} \leq d_{\text{atomes-atomes}} \leq d_{\text{Co-Co}}^{\text{Bulk}}$, c.a.d. intermédiaires entre celles de type Ag-Ag et Co-Co, qui sont certainement une signature de la création de liaisons de type Co-Ag ou Co-Co plus ou moins déformées. Le cobalt est donc lié à l'argent mais sans prendre le paramètre du réseau de l'Ag. Ces contributions s'étalent sur une large plage de q sans prendre la position spécifique du réseau de cobalt. En fait la cohésion du cobalt dans des domaines indépendants doit contribuer au spectre de diffraction par des pics au niveau ou au voisinage des pics de Bragg de Co, ce qui est loin d'être le cas ici. D'après tout ce qui précède, on peut conclure que la configuration atomique de ce système ne peut pas être une séparation de phases conduisant à la croissance d'îlots de Co de taille comparable à l'Ag. La croissance de Co a probablement suivi l'arrangement imposé par le mode d'élaboration, où l'argent est resté figé au cœur des particules et le cobalt a occupé les positions périphériques en une couche de surface plus ou moins continue et plus ou moins épaisse. En effet, la structure cœur Ag coquille Co continue n'est pas la seule possible. Nous avons simulé la somme de la contribution du cœur Ag inchangé avec une contribution de Co sous forme de très petits clusters de quelques dizaines d'atomes (fig. IV-8). Le résultat est frappant de similitude qualitative avec nos spectres expérimentaux. Du point de vue énergétique, cette configuration du système $\text{Ag}_{50}@\text{Co}_{50}$ est métastable compte tenu des résultats thermodynamiques donnés dans la littérature (cf chapitre 1). On peut donc se demander pourquoi la structure d'Ag est stable pendant le dépôt de Co ?

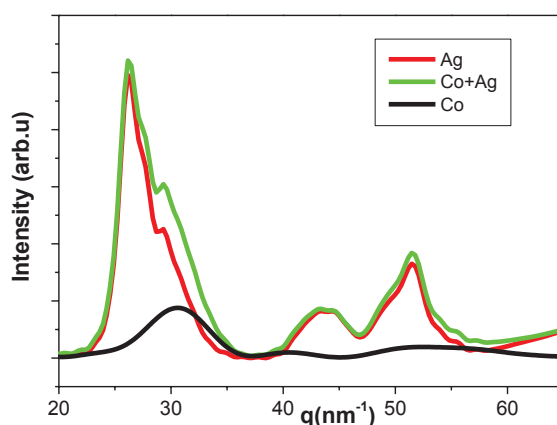


Fig IV-8 : simulation des spectres WAXS de modèles de nanoparticules Ag (rouge) correspondant aux cœur Ag (5nm), nanoparticules de Co de 1nm (noir) et la somme des deux Ag+Co (vert).

IV - 1.2. Dépôt Séquentiel : particules riches en cobalt

Afin d'étudier des échantillons plus riches en Co, sans augmenter significativement la taille tout en essayant de minimiser la dispersion en taille, il a été décidé de partir d'un dépôt d'argent de quantité moins importante que l'échantillon précédemment décrit. Nous avons donc choisi comme dépôt de cœur les conditions d'élaboration de l'échantillon 2 ($V_{Ag} = 0.27 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2/h$) décrit dans le chapitre précédent. Ainsi à la fin du dépôt d'Ag, la quantité d'argent déposée est de $1.4 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2$. Les nanoparticules présentes à température ambiante sont sous la forme de sphères tronquées avec un diamètre moyen de 2.5nm, un rapport d'aspect H/D=0.68 et une densité moyenne des particules de l'ordre de $16 \cdot 10^{11} \text{ NPs/cm}^2$. Les analyses structurales par HRTEM et GIWAXS ont montré que leur structure est de type cristalline fcc et multi-maclée de type icosaédrique. Sur cet échantillon, des atomes de cobalt ont été déposés ($V_{Co} = 0.84 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2/h$) selon le mode de dépôt séquentiel.

IV - 1.2.1. Modèle morphologique

La quantité de matière totale déposée déterminée par spectroscopie RBS est $Q = 5.2 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2$ avec une composition chimique de 27% d'atomes d'Ag et 73% d'atomes de Co. Ce type d'échantillon sera nommé dans la suite $Ag_{30}@Co_{70}$.

Les images MET (fig. IV-9) montrent la présence d'une distribution de taille bimodale comprenant deux familles de particules d'une taille moyenne centrée sur 2.3nm et 4.9nm à la fin du dépôt de Co. La différence avec l'échantillon précédent $Ag_{50}@Co_{50}$ peut s'expliquer par la différence de taille du cœur d'argent. En fait les deux échantillons ont la même quantité de matière totale ($\sim 5.3 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2$) mais avec un diamètre du cœur d'Ag différent (2.5nm pour cet échantillon et 5.3nm pour le précédent). Lors du dépôt de cobalt chaque particule d'Ag peut constituer un site préférentiel de croissance. La présence de particules d'Ag très petites et non visibles par MET est plus probable dans l'échantillon de plus faible diamètre du cœur. Par suite de l'apport supplémentaire de cobalt, les nanoparticules les plus petites peuvent grossir parallèlement aux particules plus grosses et contribuer dans la suite à une nouvelle famille de particules qui deviennent à leur tour visibles au MET.

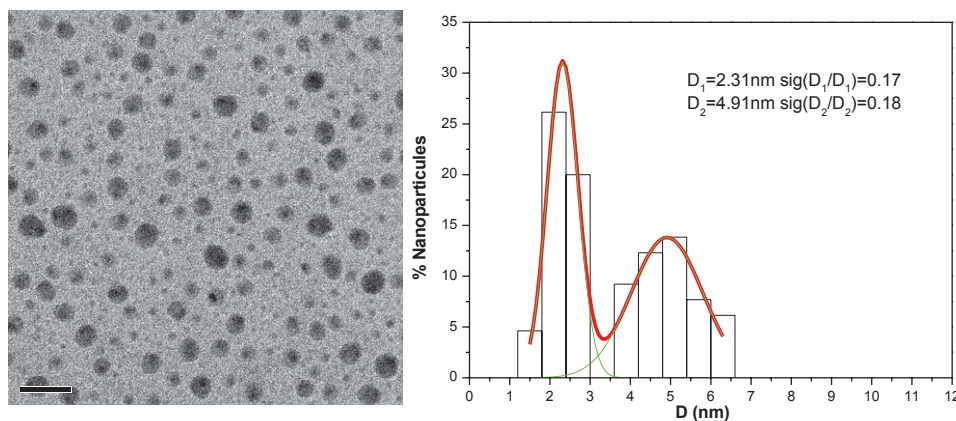


Figure IV-9 : Images MET et histogrammes de taille des nanoparticules obtenues par dépôt séquentiel $Ag_{30}@Co_{70}$. La barre d'échelle sur l'image MET représente 20 nm.

Ces échantillons ont été analysés sur la ligne SIXS du synchrotron Soleil, par diffusion de rayons X (GISAXS et GIWAXS) à une énergie de 7605 eV. Pour l'analyse de la morphologie par diffusion des rayons X aux petits angles, nous avons procédé de la même façon que pour l'échantillon $Ag_{50}@Co_{50}$. Nous avons utilisé les différents modèles présentés précédemment.

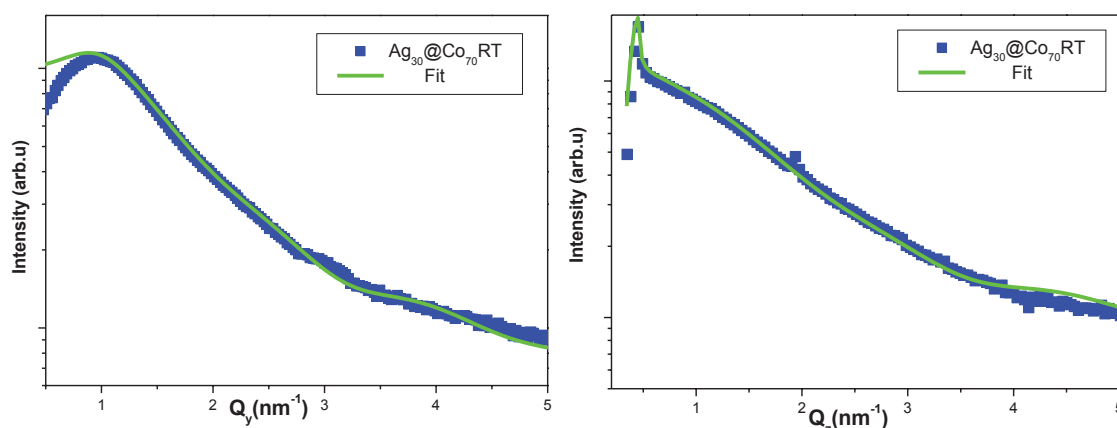


Figure IV-10 : ajustement du spectre de diffusion GISAXS à température ambiante de l'échantillon $Ag_{30}@Co_{70}$ par le modèle de deux familles des particules bimétalliques de compositions différentes.

Nous ne présentons ici que les modèles morphologiques qui sont cohérents avec les analyses RBS, c'est-à-dire cohérents avec la quantité totale et la composition. Un bon ajustement est obtenu pour un modèle constitué de deux familles de particules bimétalliques de type $Ag@Co$. Les deux familles diffèrent par leurs compositions chimiques et leurs distributions de taille : $D_1 = 2.3\text{ nm}$ et $D_2 = 3.5\text{ nm}$ et des compositions respectivement de $Ag_{20}@Co_{80}$ et $Ag_{69}@Co_{31}$ (Fig. IV-10). Avec les paramètres de ce modèle, la quantité de matière trouvée est en accord avec les résultats RBS (17% d'erreur).

IV – 1.2.2. Modèle structural

La figure IV-11 montre la superposition des deux spectres de diffusion WAXS : celui des particules du cœur d'Ag et celui des particules d' $Ag_{30}@Co_{70}$. Dans le chapitre précédent nous avons déjà discuté de la contraction des paramètres pour les particules d'argent attribuées à des effets de taille et de structure. Pour le spectre d' $Ag_{30}@Co_{70}$ le pic principal de diffusion à $q_1 = 27.0nm^{-1}$ apparaît encore à un vecteur de diffusion plus grand que celui de l'argent massif ($q_{111} = 26.65nm^{-1}$). Ce pic est aussi décalé par rapport au premier pic des nanoparticules d'Ag ($q_{111} = 27.3nm^{-1}$). La distance interatomique moyenne des nanoparticules $Ag_{30}@Co_{70}$ ($d = 2.85\text{\AA}$) se trouve donc relaxée par rapport à celle obtenue pour les particules d'Ag $d_{Ag-Ag} = 2.82\text{\AA}$.

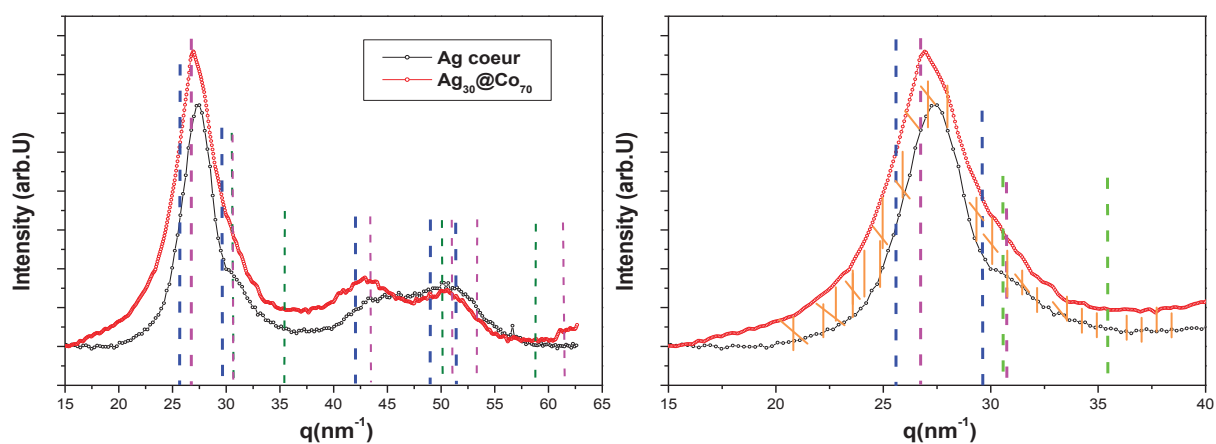


Fig IV-11 : spectres de diffusions GIWAXS à température ambiante des nanoparticules : d'argent (noir) et $Ag_{30}@Co_{70}$ (rouge). La figure de droite représente un agrandissement de la figure de gauche. Les lignes discontinues correspondent à la position des pics de Bragg du cobalt (vert) et d'argent (rose) et d'oxyde de cobalt (bleu).

De l'analyse MET nous avons constaté la présence d'une distribution bimodale à la fin du dépôt séquentiel. De plus, l'évolution des spectres de diffraction montre un décalage du pic principal d' $Ag_{30}@Co_{70}$ par rapport à celui de l'Ag, signalant ainsi une réorganisation de structure. On se demande donc quelle est l'origine de cette réorganisation ? Les deux familles de particules sont-elles bimétalliques ? Les systèmes bimétalliques, ont-ils conservé la ségrégation imposée par le type du dépôt séquentiel Ag@Co ? Ou bien un réarrangement atomique a-t-il eu lieu ? Et si oui dans quel sens a-t-il fait évoluer le système ?

Tout d'abord, en ce qui concerne la contribution principale du spectre GIWAXS (pic principal), la relaxation des distances interatomiques correspondantes vers les valeurs plus élevées que l'Ag pur (chapitre III), suite au dépôt de cobalt exclut toute hypothèse de

formation d'un mélange CoAg désordonné au sein des particules bimétalliques (ce qui était de toute façon peu probable, au vu à la fois de la thermodynamique du système immiscible CoAg et du mode de croissance séquentiel). Cependant une telle configuration de mélange avec de nombreuses liaisons Ag-Co peut correspondre à un état métastable de désordre chimique dû à un début de migration de l'Ag du cœur vers la surface (mécanisme possible vu la différence des énergies de surface entre Ag et Co). Ceci est d'autant plus à considérer pour ces échantillons que le dépôt de Co a été réalisé sans remise à l'air du cœur d'Ag. Vue la taille de l'atome de cobalt qui est plus petit que l'atome d'argent, cette configuration devrait conduire à des distances plus petites que celle de l'argent. Or le dépôt d'atomes de Co augmente les distances moyennes mesurées. Cette hypothèse n'est donc pas à prendre en considération.

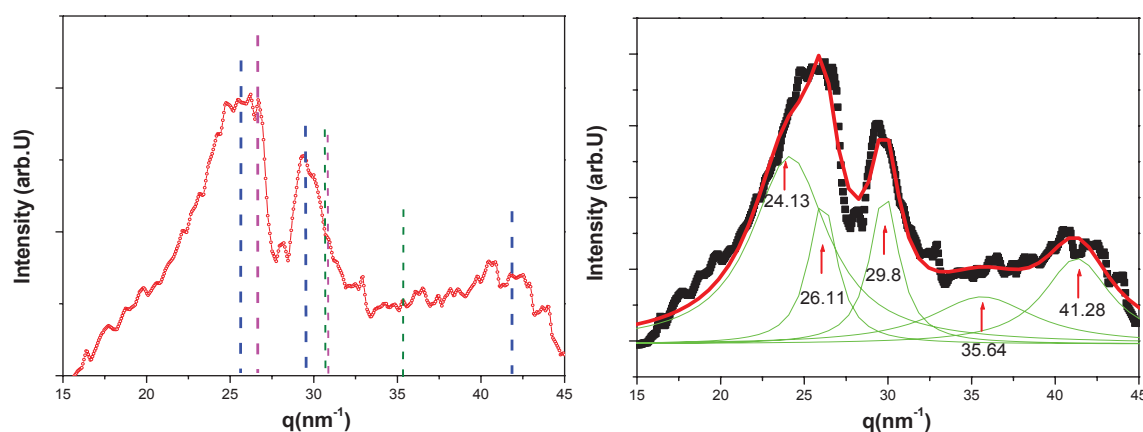


Fig IV-12 : spectre résultant de la soustraction des spectres de diffusions GIWAXS à température ambiante des nanoparticules d' $Ag_{30}@Co_{70}$ et d'argent. Le spectre de droite est un agrandissement de la figure de gauche. Les lignes discontinues correspondent à la position des pics de Bragg du cobalt (vert) et d'argent (rose) et d'oxyde de cobalt (bleu).

Par ailleurs, des contributions supplémentaires par rapport au spectre de diffraction de l'Ag pur apparaissent pour l'échantillon $Ag_{30}@Co_{70}$. La figure IV-12 montrant la soustraction « brutale » du signal des nanoparticules d'Ag de celui d' $Ag_{30}@Co_{70}$ (effectuée pour révéler ces contributions en faisant une supposition que le signal de l'Ag est conservé) met en évidence une surintensité distribuée sur une large plage de vecteurs de diffusions : $[20\text{nm}^{-1} - 45\text{nm}^{-1}]$, signature d'une large distribution des distances interatomiques.

Des contributions apparaissent clairement au voisinage de $q_1 = 24.13\text{nm}^{-1}$, $q_2 = 29.8\text{nm}^{-1}$, $q_3 = 41.28\text{nm}^{-1}$ qui sont proches des positions des pics de Bragg d'oxyde de cobalt massif (25.61nm^{-1} , 29.57nm^{-1} et 41.82nm^{-1}). D'autres contributions de liaisons ayant les mêmes distances que celles de type Co-Co métalliques apparaissent entre $q = 30$ et 35nm^{-1} . Ceci

permet d'en déduire que l'échantillon a subi une oxydation du cobalt, mais que le Co n'est pas totalement oxydé et qu'il apparaît aussi sur ce spectre sous forme métallique mais avec une proportion plus faible. Enfin tous les pics se décalent vers les petits vecteurs de diffusion en s'approchant des positions de Bragg de l'Ag massif (tableau IV.6), les deux pics autour de 44.69nm^{-1} et 50.76nm^{-1} deviennent mieux résolus. Cela indique une réorganisation structurale de l'argent vers une structure plus ordonnée. Mais une réorganisation de structure est la conséquence soit d'une activation thermique soit d'un effet de taille. Or les particules ont été élaborées et analysées à température ambiante, l'activation thermique n'a donc pas pu avoir lieu. Concernant l'effet de taille, il ne peut être que la conséquence de la deuxième étape du dépôt séquentiel et donc ne peut avoir comme origine que l'ajout des atomes de cobalt ce qui confirme la configuration bimétallique des particules.

Pics Ag fcc nm^{-1}	Pics Ag cœur nm^{-1}	Pics $\text{Ag}_{27}@\text{Co}_{73}$ nm^{-1}
26.63	27.3	27.01
30.75	31.28	30.36
43.49	44.69	42.96
51.00	50.76	50.56

Tableau IV-6 : Comparaisons des positions des pics de diffusion GIWAXS des nanoparticules d'argent, d' $\text{Ag}_{30}@\text{Co}_{70}$ et des pics de Bragg de l'Ag massif fcc.

Un échantillon de la même composition mais de quantité totale plus importante, préparé dans les mêmes conditions de dépôt séquentiel que le précédent a pu être analysé en microscopie électronique à très haute résolution sur le microscope du laboratoire MPQ à Paris. La taille moyenne des nanoparticules formant cet échantillon était de 3.5nm. Il a aussi été possible de faire des images EFTEM mais l'obtention d'images EFTEM pour des particules de ce diamètre reste difficile à mettre en œuvre du fait de la faiblesse du signal, seule l'imagerie au seuil du Co a pu être concluante dans ce cas. La figure IV-13 montre une cartographie des atomes de Co. En comparant cette image à celle obtenue en fond clair, ces observations montrent que le cobalt est présent dans l'ensemble des particules et est réparti sur la globalité des particules.

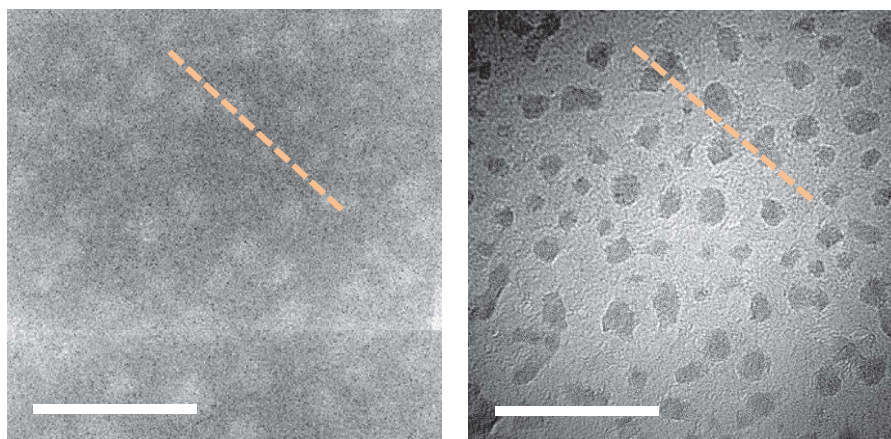


Figure IV-13 : Image de gauche : cartographie du Co de l'échantillon $Ag_{30}@Co_{70}$, image de droite image en fond clair correspondante. La ligne en trait pointillé est un guide pour l'œil pour voir la correspondance entre les deux images. La barre d'échelle sur les images représente 20nm.

La figure IV-14 montre une sélection d'images obtenues sur cet échantillon. Une vue d'ensemble de l'échantillon (fig. IV-14a) indique que la plupart des particules sont des particules multidomaines. Un agrandissement sur quelques particules montre la présence de domaines attribués à l'argent, d'autres attribués au cobalt ou à l'oxyde de cobalt montrant ainsi une ségrégation des deux espèces. Il faut noter que sur de telles images, il est difficile de mettre en évidence une coquille de Co à la surface de l'argent si cette coquille est de l'ordre d'une monocouche d'autant plus si elle est en épitaxie sur la particule d'argent. Sur la figure IV-14b, en regardant attentivement le pourtour du domaine attribué à l'argent (partie droite de la particule qui a une taille de l'ordre de 3.5nm), on remarque une différence de contraste sur une épaisseur correspondant à une ou deux monocouches qui pourrait être attribuée à une composition différente de celle du cœur, en l'occurrence le cobalt ou l'oxyde de cobalt. Sur cette particule si l'on considère que le domaine de droite est composé d'un cœur d'argent et d'une coquille de cobalt de deux monocouche d'épaisseur et que celui de gauche est composé d'un oxyde de cobalt, la particule aurait une composition de l'ordre de $Co_{67}Ag_{33}$ ce qui est proche de la composition de l'échantillon. Enfin, en ce qui concerne la phase oxydée du cobalt, celle-ci correspond à la phase cubique à faces centrées du CoO de paramètre de maille $a=4.25\text{\AA}$. Sur cet échantillon, la plupart des domaines contenant du cobalt sont oxydés, lorsque cela n'est pas le cas, c'est la phase hexagonale du cobalt qui a été identifiée.

Plusieurs échantillons ont été observés après différents temps de remise à l'air, l'oxydation a lieu très rapidement soit quelques heures après la remise à l'air.

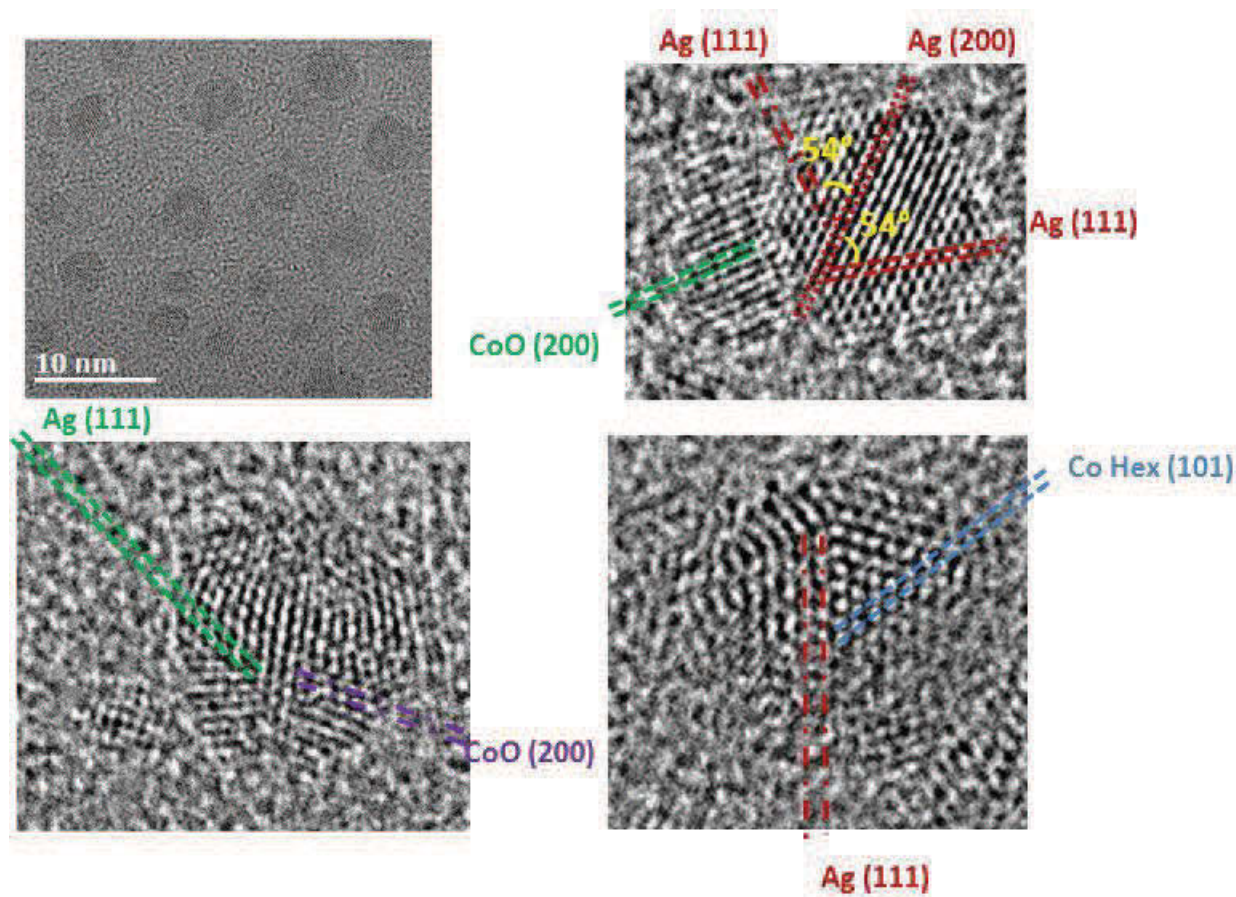


Figure IV-14 : Images obtenues en microscopie électronique à très haute résolution de particules d' $Ag_{30}@Co_{70}$. a) vue d'ensemble montrant les particules multidomaines, b) et c) particules montrant la coexistence de la phase cubique de l'argent et de l'oxyde de cobalt CoO, d) particule montrant la coexistence de la phase cubique de l'argent et hexagonale du cobalt.

IV- 1.3. Bilan sur la croissance séquentielle

L'étude a porté sur deux séries d'échantillons ayant la même quantité de matière totale ($\approx 5.3 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2$) mais de taille moyenne et de composition différentes : $(Ag_{50}@Co_{50})_{\approx 6nm}$ et $(Ag_{30}@Co_{70})_{\approx 2.3-4.5nm}$. Nous avons montré que la configuration chimique du système CoAg suit le mode de dépôt séquentiel par lequel les particules ont été élaborées, c.a.d. le dépôt des atomes de Co sur l'Ag.

Un paramètre important différencie ces deux séries d'échantillons : la mesure in situ ou non. Pour les particules $(Ag_{50}@Co_{50})_{\approx 6nm}$ de plus grandes tailles, les mesures de diffusions GISAXS et GIWAXS ont été effectuées directement à la fin du dépôt de Co, in-situ sans remise à l'air de l'échantillon. Alors que les particules $(Ag_{30}@Co_{70})_{\approx 2-4.5nm}$ ont été soumises à l'air avant les mesures de diffusion des rayons X et de microscopie électronique. Des mesures XPS réalisées à posteriori ont été réalisées mettant en évidence un état d'oxydation du Co en plus d'un état métallique. Des spectres de diffractions GIWAXS et des

observations MET nous avons déterminé la présence d'une phase d'oxyde de cobalt en plus du cobalt métallique dans les particules lorsqu'elles avaient été remises à l'air alors que le cobalt des particules non remises à l'air est totalement métallique.

- Dans les deux cas le dépôt séquentiel du cobalt sur les particules d'argent a engendré une distribution de composition chimique des particules expliquées par la distribution en taille initiale.
- Pour les échantillons présentant les particules de plus grandes tailles qui ont pu être analysées in situ, la structure de l'argent n'évolue pas pendant le dépôt de cobalt. Ce dernier se dépose sur les particules d'argent très probablement sous la forme d'une coquille (faible domaine de cohésion) d'épaisseur variable selon la taille de la particule.
- Pour les échantillons présentant les particules de plus petites tailles, une réorganisation de la structure du cœur est observée très probablement liée à la taille des particules. En effet comme il l'a été montré dans le chapitre précédent autour de 2-3nm les particules sont dans des structures qui peuvent être fcc ou icosaoédriques alors qu'autour de 4-5nm une seule structure est observée, la structure décaédrique. Enfin dans le cas de ces particules le cobalt se retrouve à l'état métallique et oxydé, présent très probablement sous la forme d'une coquille qui semble épitaxiée sur l'argent mais aussi sous forme d'îlots présents à la surface des particules et dans ce cas sous la forme oxydée.
- Nous pouvons enfin faire l'hypothèse que lorsque la coquille est de faible épaisseur, elle adopte le paramètre du cœur et qu'une relaxation s'opère à mesure que la coquille devient plus épaisse.

IV – 2. Dépôt simultané de Co et Ag

Dans cette partie nous allons traiter de séries d'échantillons obtenus par co-dépôt c'est-à-dire pour lesquels les deux métaux sont déposés simultanément. Le but était de suivre l'évolution du système CoAg à partir d'une configuration atomique initiale mixte. Les deux séries d'échantillons ont différentes compositions chimiques qui se rapprochent de celles des échantillons présentés dans la partie précédente et qui ont donc été élaborés avec différentes vitesses de dépôt d'Ag, la vitesse de dépôt de Co étant la même pour les deux.

IV – 2.1. Dépôts mixtes CoAg d'équicomposition.

Nous présentons dans cette section les échantillons élaborés avec les vitesses de dépôt suivant $V_{Ag} = 0.75 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2/\text{h}$ et $V_{Co} = 0.62 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2/\text{h}$. Cet échantillon contient $3 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2$ d'argent et $2.4 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2$ de cobalt. Sa composition $Co_{45}Ag_{55}$ et la quantité de matière ($Q_{totale} = 5.4 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2$) sont proches de celles de l'échantillon $Ag_{50}@Co_{50}$. Le présent échantillon a été préparé au CRMD, les mesures de diffusion GIWAXS et GISAXS ont été effectuées sur la ligne BM32 à l'ESRF. Dans la suite cet échantillon sera nommé $Co_{50}Ag_{50}$.

IV – 2.1.1. Modèles morphologiques

Un échantillon identique a été préparé pour l'observation en MET (fig. IV-15). L'analyse des images a permis de déterminer une taille moyenne de 5nm avec une large distribution de taille, $\sigma_D / D = 0.47$ la densité des particules est de $7.9 \cdot 10^{11} \text{ NPs/cm}^2$.

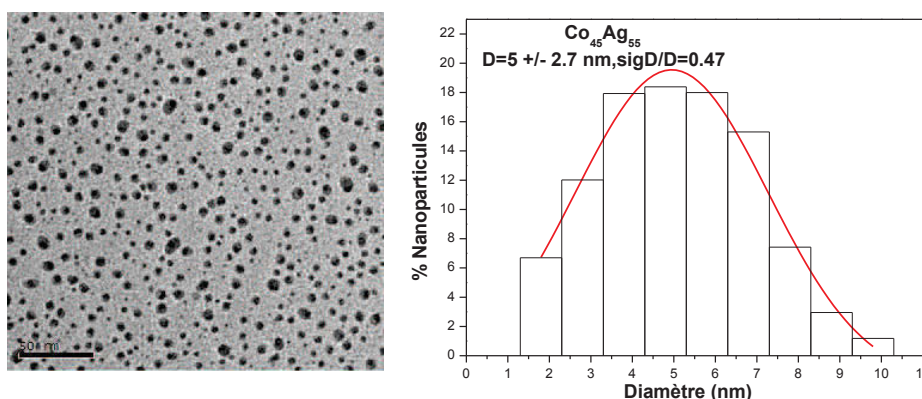


Figure IV-15 : Image MET et histogramme de taille correspondant de l'échantillon de nanoparticules $Co_{50}Ag_{50}$ obtenues par co-dépôt. La barre d'échelle sur l'image MET représente 20nm.

Une particule en croissance pendant un co-dépôt Co-Ag peut capter aussi bien des atomes de cobalt que des atomes d'argent. Malgré le caractère immiscible de ce système, le mode de dépôt peut lui imposer une configuration initiale mixte métastable, qui peut par la suite évoluer vers l'état d'équilibre thermodynamique ségrégué. Parmi les différentes configurations possibles pour un système binaire, nous avons trouvé deux modèles qui s'ajustent de façon satisfaisante avec les spectres de diffusion aux petits angles (GISAXS).

IV – 2.1.1.1 Modèle de particules mixtes

Ce premier modèle attribue la configuration d'un alliage désordonné $Co_{50}Ag_{50}$ aux particules. Avec les paramètres morphologiques obtenus (tableau IV-7), la quantité de matière calculée ($Q_{totale} = 5.7.10^{15} \text{ atomes/cm}^2$) est en bon accord avec les résultats RBS (erreur de 6%). La figure IV-16 présente le résultat de l'ajustement.

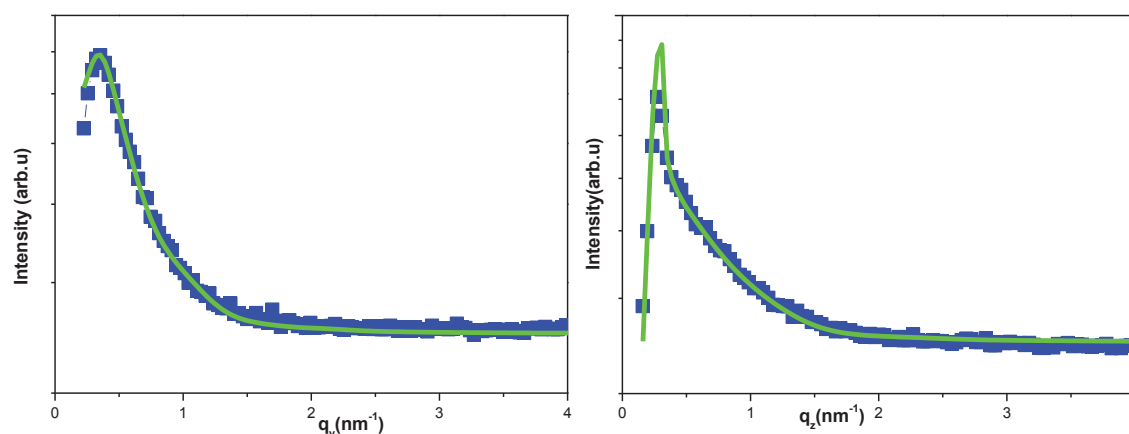


Figure IV-16 : ajustement du spectre de diffusion GISAXS à température ambiante de l'échantillon $Co_{50}Ag_{50}$ par un modèle comportant deux familles de particules mixtes alliées.

	%	D (nm)	σ_D/D	H/D	H (nm)
$Co_{50}Ag_{50}$	0.7	4.2	0.33	0.85	3.57
$Co_{50}Ag_{50}$	0.3	7.2	0.22	0.95	6.84

Tableau 1 : paramètres morphologiques issus du modèle mixte de NPs $Co_{50}Ag_{50}$.

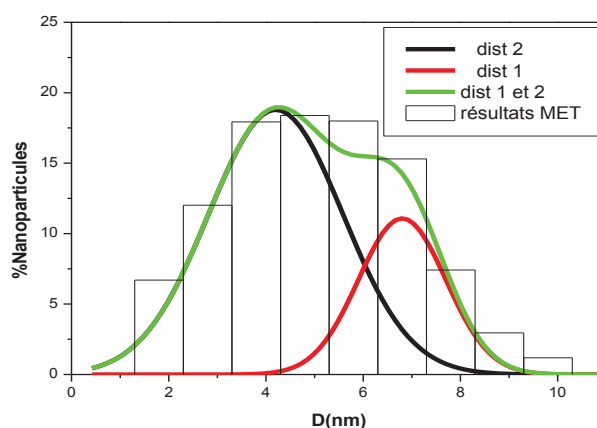


Figure IV-17 : histogramme de taille des nanoparticules $Co_{50}Ag_{50}$ issu des observations MET (bâtonnets) et les deux distributions de taille (rouge et noir) du modèle mixte utilisé pour ajuster les spectres de diffusion GISAXS avec la distribution résultante (vert).

Ce modèle partage les particules en deux distributions de taille $D_1 = 4.2nm$ et $D_2 = 7.2nm$. Comme le montre la figure IV-17, la distribution totale est cohérente avec celle déduite des observations MET (fig. IV-15).

V - 2.1.1.2 Modèles de particules ségréguées

Ce deuxième modèle consiste en deux familles de particules ségréguées de type cœur coquille, de même taille moyenne (5.3nm) mais avec différentes compositions ($Ag_{27}@Co_{73}$ et $Ag_{77}@Co_{23}$). Ce modèle a aussi permis de conserver la quantité de matière totale (erreur 12%) et la composition ($Co_{50}Ag_{50}$) trouvées par les analyses RBS.

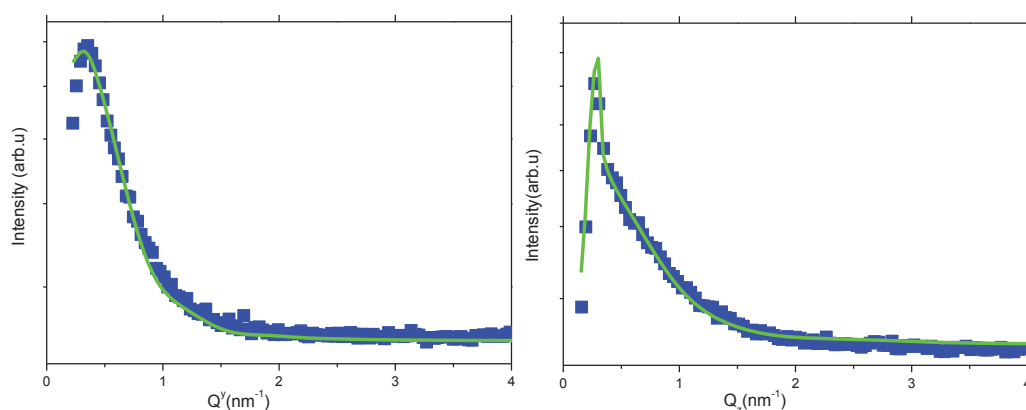


Figure IV-18 : ajustement du spectre de diffusion GISAXS à température ambiante de l'échantillon $Co_{50}Ag_{50}$ par un modèle de deux familles de particules cœur/coquille de différentes compositions.

Comme nous venons de le montrer, les deux modèles ont conduit à un ajustement acceptable des spectres expérimentaux tout en conservant la quantité de matière déposée et la composition. Le premier modèle respecte le mode de dépôt et le deuxième respecte plus la tendance du système à ségréger. De plus, dans le second modèle le pic de Yonéda est mieux reproduit. Il n'est donc pas possible à l'issue de ces premières analyses de conclure quant à la configuration chimique des particules.

IV - 2.1.2. Modèle structural

Le spectre de diffraction de $Co_{50}Ag_{50}$ obtenu à température ambiante est présenté sur la figure IV-19. Le rapport signal/bruit du spectre de diffraction est faible surtout pour les plus grandes valeurs du vecteur de diffusion.

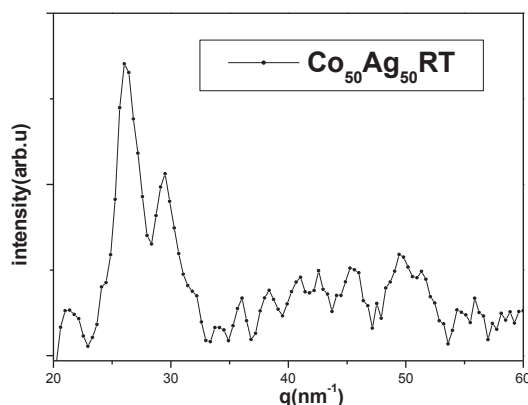


Figure IV-19 : spectre de diffusion GIWAXS à température ambiante des nanoparticules $Co_{50}Ag_{50}$.

Il nous a semblé utile de le comparer à celui du cœur d'Ag de l'échantillon $Ag_{50}@Co_{50}$ (fig. IV-20a). Tout d'abord, le pic principal de $Co_{50}Ag_{50}$ autour de $q = 26.45 nm^{-1}$ se trouve décalé par rapport à celui des nanoparticules d'argent qui est à $q = 27.0 nm^{-1}$. Néanmoins, la position du pic principal ($q = 26.45 nm^{-1}$) du système CoAg élaboré par co-dépôt reste très proche de celle de l'argent pur ($q = 26.65 nm^{-1}$) et loin de la position de celui d'une particule d'un alliage désordonné qui suivrait la loi de Vegard ($q = 28.3 nm^{-1}$ pour la composition $Co_{45}Ag_{55}$).

Ceci permet de conclure que la configuration atomique mixte imposée par le mode d'élaboration n'a pas été conservée du moins pas au sens d'un alliage homogène. Ce système, qui favorise la ségrégation a donc évolué même à température ambiante. Mais dans quel sens a-t-il évolué ?

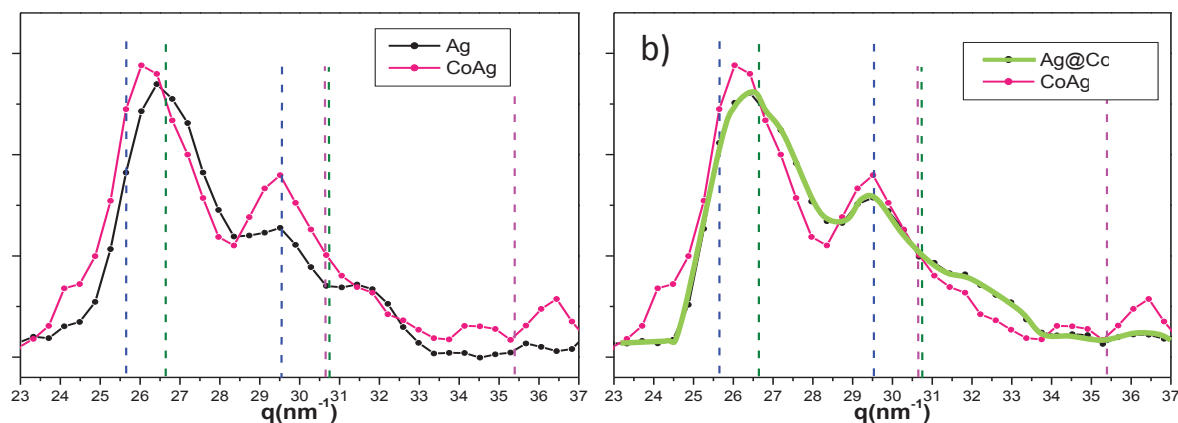


Figure IV-20 : spectres de diffusion GIWAXS à température ambiante des nanoparticules : d'argent (rose), de $Ag_{50}Co_{50}$ (noir) et $Ag_{50}@Co_{50}$ (trait vert/noir). Les lignes discontinues correspondent à la position des pics de Bragg de l'argent (vert), du cobalt (rose) et de l'oxyde de cobalt CoO (bleu).

En considérant une maille fcc, la position du pic principal ($q = 26.45\text{nm}^{-1}$) indique une distance interatomique de $2.91\text{\AA}$, distance dilatée de 0.7% par rapport à la distance interatomique de l'argent massif ($2.89\text{\AA}$), ce qui n'est pas significatif. D'autre part, par rapport au spectre d'Ag, de nouvelles contributions apparaissent au voisinage de $q = 25.6\text{nm}^{-1}$ et $q = 29.55\text{nm}^{-1}$ qui correspondent respectivement aux positions des plans (111) et (200) du monoxyde de cobalt. D'autres contributions plus faibles apparaissent au niveau des pics ($q = 30.65\text{nm}^{-1}$ et $q = 35.4\text{nm}^{-1}$) du cobalt métallique. À part le décalage et ces nouvelles contributions du cobalt et de l'oxyde de cobalt, le spectre du CoAg ressemble au profil du spectre des NPs d'Ag.

Par comparaison au profil de diffraction d' $\text{Ag}_{50}@\text{Co}_{50}$, les deux spectres sont très proches à première vue. Et pourtant, rappelons que cet échantillon CoAg a été remis à l'air avant les analyses de diffusion ce qui a entraîné une oxydation du cobalt. En fait, à la fois l'argent (domaines plus grands pour $\text{Ag}_{50}\text{Co}_{50}$) et le cobalt (oxydation ou non) sont dans un état structural différent.

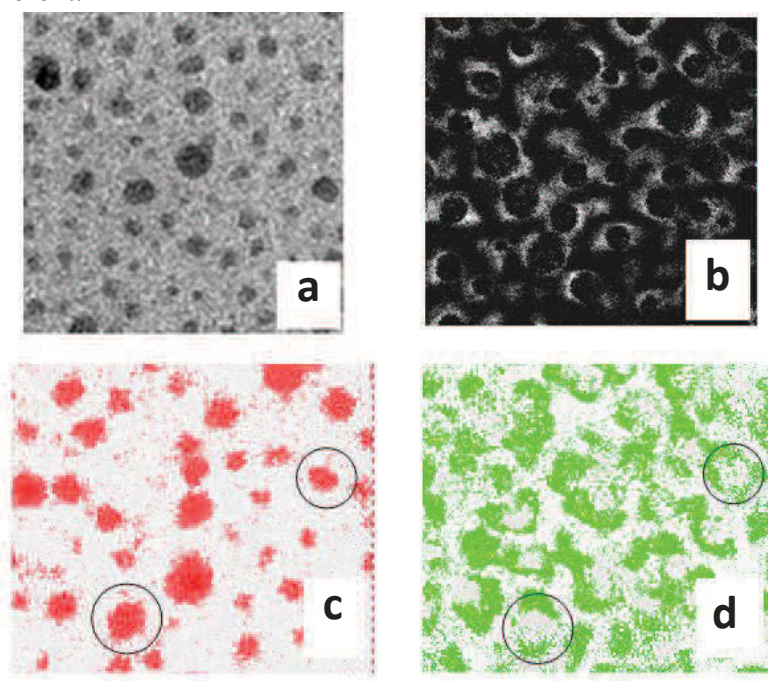


Figure IV-21: a- image MET des nanoparticules de $\text{Co}_{50}\text{Ag}_{50}$ obtenues par co-dépôt à température ambiante, de taille moyenne 4nm , b- cartographie du cobalt (Co en clair), c et d cartographies respectivement d'Ag (rouge) et du Co (vert) reproduites avec un jeu de couleurs prises sur une même zone. Les deux cercles sur l'image servent de guide de correspondance des deux images pour l'observation.

Un échantillon proche de $\text{Co}_{50}\text{Ag}_{50}$ élaboré par co-dépôt à température ambiante (Fig. IV-21a) a été observé par TEM (particules d'un diamètre moyen de 4nm) et EFTEM (imagerie filtrée en énergie). La figure IV-21b montre une cartographie du cobalt (énergie filtrée au

seuil du cobalt), qui apparaît en clair sur cette image. Le cobalt occupe préférentiellement une position périphérique et parfois se retrouve entre deux particules proches. Sur les figures IV-21c et d sont montrées respectivement les cartographies au seuil de l'argent et du cobalt d'une même zone. Ces images montrent que l'argent est au cœur de la particule et que le cobalt se retrouve en coquille, cette coquille étant d'épaisseur plus ou moins homogène. Ces résultats confirment les hypothèses déduites des analyses GIWAXS

IV – 2.2. Dépôts mixtes CoAg riche en cobalt

La deuxième série d'échantillons a été élaborée avec une vitesse de dépôt d'Ag de $0.35 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2/\text{h}$ et de Co de $0.91 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2/\text{h}$. La quantité de matière totale est $6.35 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2$ dont $4.6 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2$ sont des atomes Co et $1.75 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2$ d'Ag, ce qui fait une composition $\text{Co}_{70}\text{Ag}_{30}$. Cet échantillon a aussi été préparé sur le dispositif du CRMD et les mesures de diffusion GIWAXS et GISAXS ont été effectuées sur la ligne SIXS du Synchrotron Soleil.

Pour avoir des informations sur la taille moyenne, un échantillon identique a été préparé pour les observations MET. Le résultat de la statistique menée sur différentes images montre que les particules de cet échantillon ont un diamètre moyen de 2.3nm avec une distribution de taille $\sigma_D/D=0.2$ (fig. IV-22). En accord avec les effets cinétiques de croissance montrés sur l'Ag pur (chapitre III-1.2), l'échantillon ($\text{Co}_{70}\text{Ag}_{30}$) est plus homogène en taille que l'échantillon $\text{Co}_{50}\text{Ag}_{50}$ qui est élaboré avec une vitesse de dépôt plus grande.

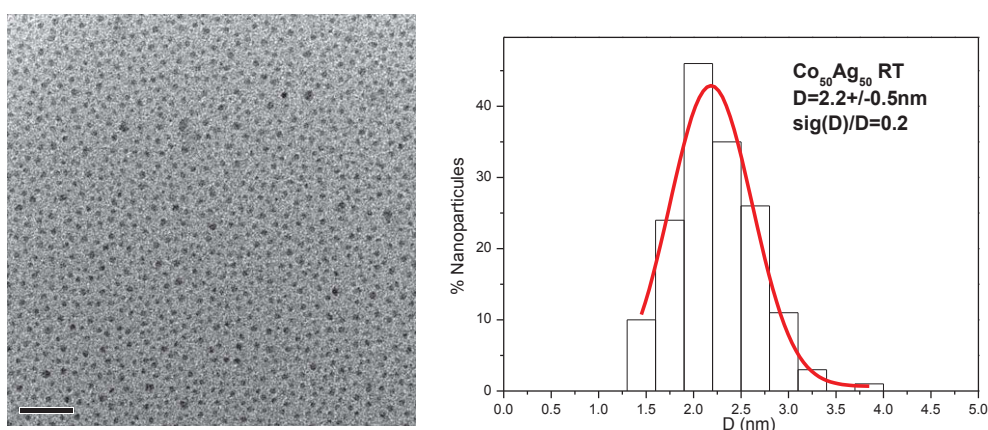


Figure IV-22 : Images MET et histogramme de taille des nanoparticules $\text{Co}_{70}\text{Ag}_{30}$ obtenues par co-dépôt [Lemoine, 2012]. La barre d'échelle sur l'image représente 20nm.

Pour l'ajustement des spectres issus des images de diffusion GISAXS de cet échantillon, nous avons pris en compte différentes configurations possibles pour un système binaire comme

précédemment. Nous n'avons trouvé aucun modèle comportant des particules désordonnées qui peut ajuster les spectres de façon acceptable. Un modèle comportant deux familles de particules de type cœur/coquille, de compositions différentes permet de bien ajuster les spectres expérimentaux (fig. IV-23) tout en respectant la composition et la quantité de matière trouvées par RBS (erreur de 9%). La taille moyenne des particules de ces deux familles est $D=2.8\text{nm}$ avec $H/D_{\text{moyen}}=0.71$, les compositions des deux familles considérées sont $\text{Co}_{80}\text{Ag}_{20}$ pour la famille majoritaire et $\text{Co}_{15}\text{Ag}_{85}$ pour la famille minoritaire.

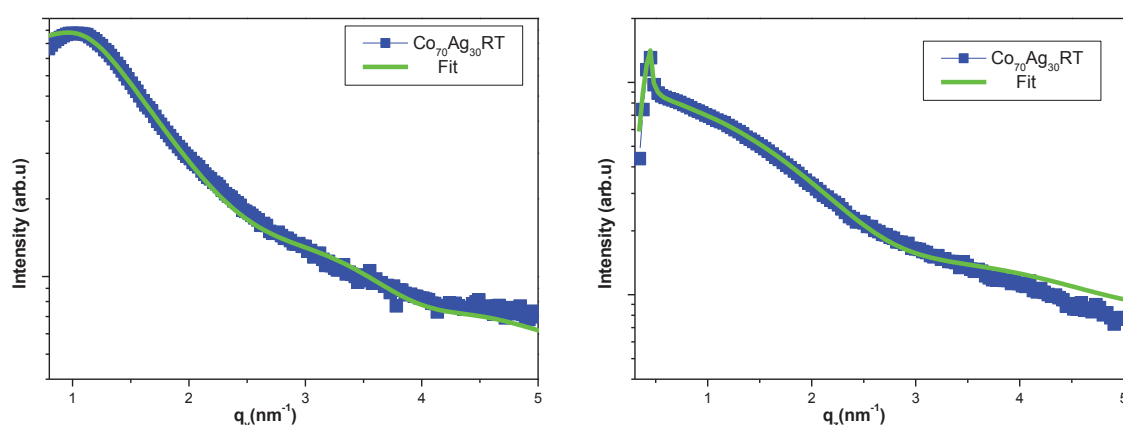


Figure IV-23 : ajustement du spectre de diffusion GISAXS à température ambiante de l'échantillon $\text{Co}_{70}\text{Ag}_{30}$ par un modèle de deux familles des particules cœur/coquille de compositions différentes.

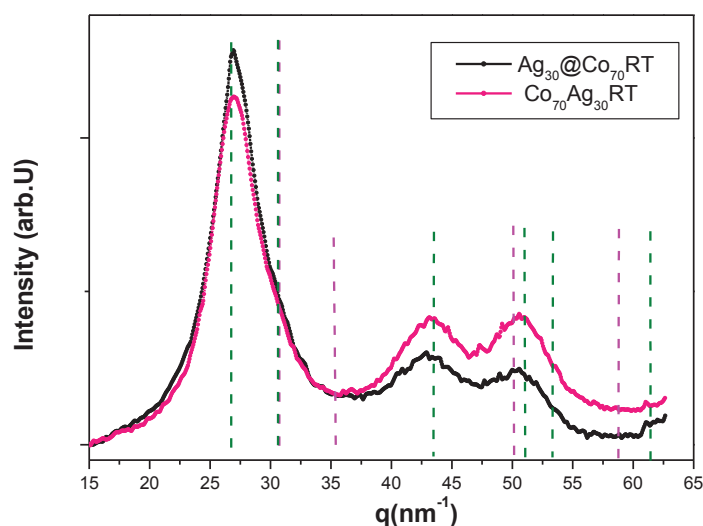


Figure IV-24 : spectres de diffusion GIWAXS à température ambiante des nanoparticules : de $\text{Co}_{70}\text{Ag}_{30}$ (rouge) et $\text{Ag}_{30}@\text{Co}_{70}$ (noir). Les lignes discontinues correspondent à la position des pics de Bragg d'Ag (vert) et de Co (rose).

Le spectre de diffusion GIWAXS de cet échantillon $\text{Co}_{70}\text{Ag}_{30}$ ainsi que celui de l'échantillon $\text{Ag}_{30}@\text{Co}_{70}$ obtenus à température ambiante sont superposés sur la figure IV-24. Le spectre

de $Co_{70}Ag_{30}$ présente une ligne de base différente de celle de l'échantillon $Ag_{30}@Co_{70}$. Bien que les deux échantillons aient été élaborés par deux modes de dépôt différents, leurs spectres de diffraction sont extrêmement proches. Notamment les profils des pics et leurs positions sont presque identiques. Ceci suggère une structure identique des particules pour les deux échantillons.

Un échantillon de même composition que celui-ci mais avec une quantité de matière plus importante $9.8 \cdot 10^{15} \text{ atomes/cm}^2$ a été observé en MET haute résolution. La figure IV-25a montre une vue d'ensemble où l'on peut voir le caractère multidomaines des particules qui ont un diamètre moyen de l'ordre de 3.5nm. Les figures IV-25b et c montrent deux particules où les deux métaux sont ségrégués au sein de la particule et où le cobalt semble majoritairement oxydé. Comme déjà mentionné plus haut, il est difficile en MET de mettre en évidence une forme cœur coquille lorsque celle-ci est de l'ordre d'une à deux monocouches, cependant il semble que dans ce cas de composition riche en Co, le cobalt ait tendance à se ségréger plus sous forme d'îlots.

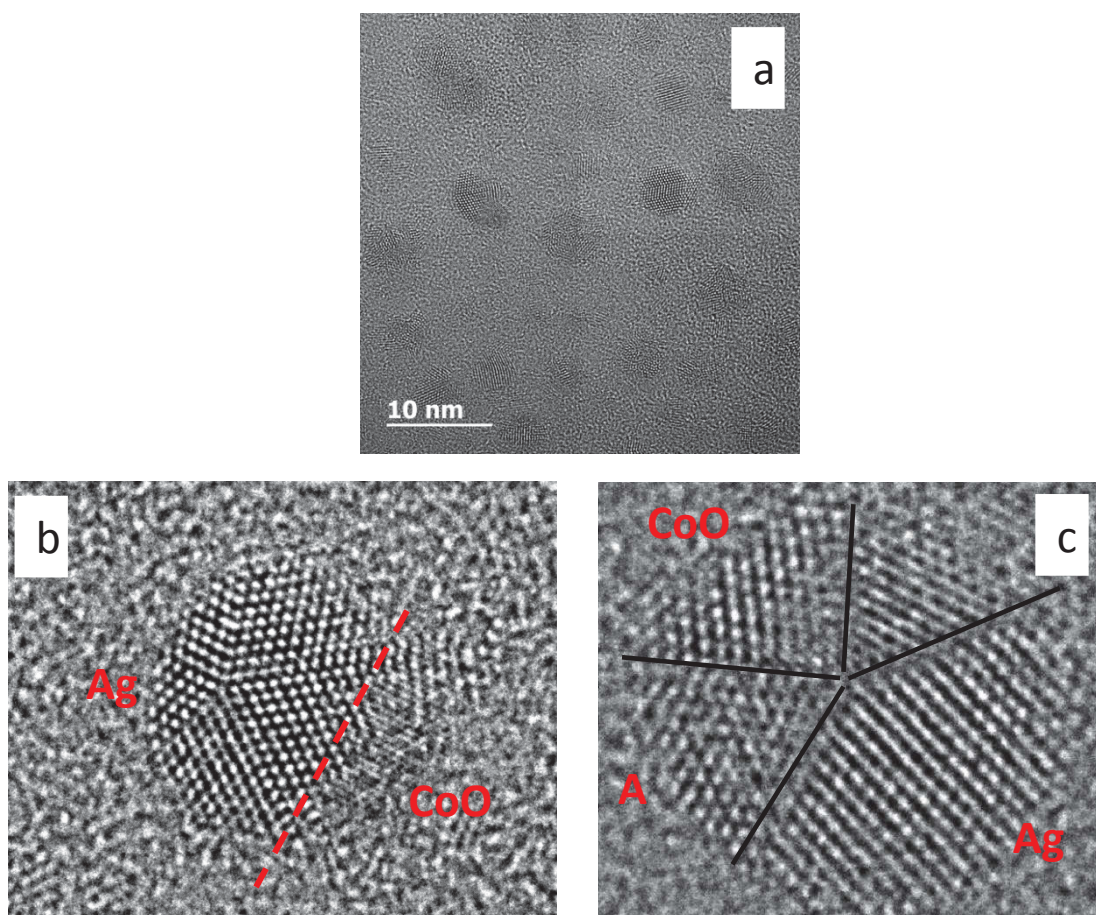


Figure IV-25 : Images TEM de l'échantillon $Co_{70}Ag_{30}$, a) vue d'ensemble, b) et c) vue sur une particule Avec des domaines Ag et CoO

IV - 2.3. Bilan de la croissance en dépôt simultané

Dans cette section, nous avons étudié l'évolution du système CoAg élaboré, par le mode de co-dépôt. L'étude inclut des échantillons qui diffèrent par la taille moyenne des particules et leur composition : $(Co_{70}Ag_{30})_{2.3nm}$, $(Co_{70}Ag_{30})_{3.5nm}$ et $(Co_{50}Ag_{50})_{5.3nm}$.

- Bien que les échantillons aient été élaborés en mode de co-dépôt, la configuration chimique des échantillons après remise à l'air ne conduit pas à une configuration de type alliée.
- Dans tous les cas il y a ségrégation des espèces avec une configuration cœur coquille à l'équicomposition et plutôt une ségrégation sous la forme d'îlots lorsque la composition est riche en Co.
- La remise à l'air a entraîné une oxydation importante quelle que soit la composition. Le cobalt se présente sous forme d'îlots oxydés au moins partiellement à la surface de l'Ag.

Afin d'étudier l'effet d'un apport énergétique extérieur sur la structure et la configuration chimique des particules, nous avons effectué des recuits à différentes températures sur les particules présentées dans les paragraphes précédents.

IV – 3. Effet de recuit

Dans le chapitre III, nous avons étudié l'effet de la température du recuit sur les particules monométalliques d'Ag. L'énergie thermique apportée aux particules a permis d'activer une évolution de taille (par coalescence), une réorganisation morphologique et par la suite une réorganisation de structure. Pour un système binaire l'énergie thermique peut aussi contribuer à l'évolution de sa configuration chimique. Le but de cette section est d'étudier l'influence du recuit sur les différents systèmes CoAg élaborés à température ambiante : $Ag_{50}@Co_{50}$, $Co_{50}Ag_{50}$, $Ag_{30}@Co_{70}$ et $Co_{70}Ag_{30}$.

IV – 3.1. Recuit des échantillons d'équicomposition

Les échantillons $Ag_{50}@Co_{50}$ et $Co_{50}Ag_{50}$ ont été soumis à des paliers de température d'environ 1h30-2h, allant de 100°C jusqu'à 500°C par pas de 100°C et des spectres GISAXS et GIWAXS ont été simultanément enregistrés.

IV – 3.1.1. Echantillon Ag@Co

Rappelons que les particules de cet échantillon se présentent à température ambiante sous forme de particules bimétalliques multi domaines : soit un domaine central d'Ag avec une coquille ou des îlots représentant des domaines plus ou moins continus couvrant la surface particules. L'évolution du profil d'intensité diffusée GISAXS et GIWAXS à température ambiante et durant les cinq étapes du recuit est présentée sur les figures IV-26 et IV-27.

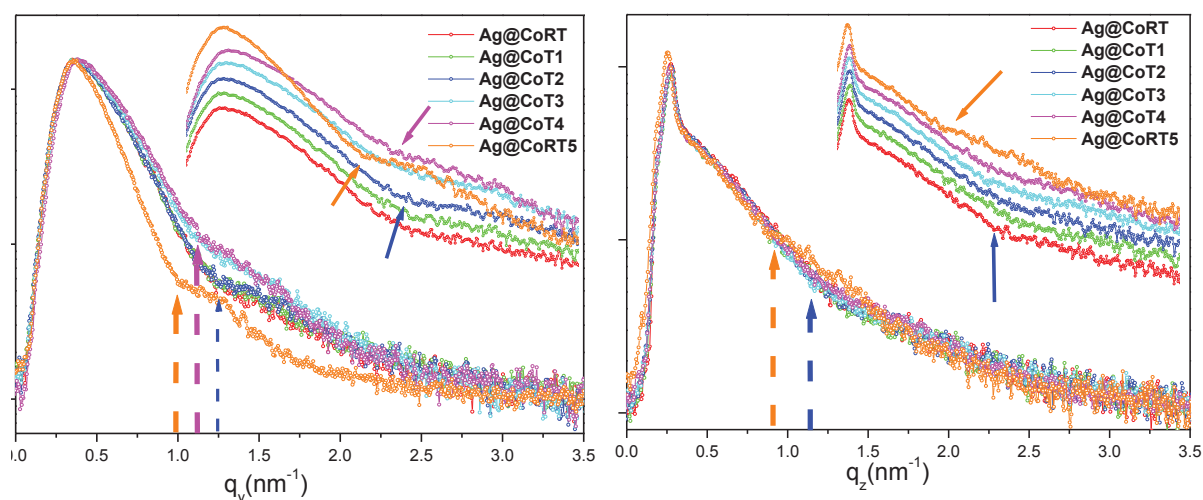


Figure IV-26 : évolution des intensités GISAXS à 1D (parallèles et perpendiculaires) de l'échantillon $Ag_{50}@Co_{50}$ durant les étapes de recuit : de la température ambiante jusqu'à 500°C par pas de 100°C. T_1 , T_2 , T_3 , T_4 et T_5 correspondent à des recuits respectifs de 100°C, 200°C, 300°C, 400°C et 500°C

Après recuit à 100°C et 200°C le signal GISAXS (fig. IV-26) des profils d'intensités est quasiment identique dans les deux directions (pour ces trois températures) : les pentes de décroissance ainsi que les positions des minima dans les directions (q_y et q_z). Par conséquent, les paramètres morphologiques de diamètre, hauteur et distance moyenne inter-particules demeurent donc constants après ces deux étapes de recuit. De même au niveau de la structure (spectres GIWAXS fig. IV-27) : à 100°C il n'y a pas d'effets remarquables ; alors qu'à partir de 200°C, le spectre évolue avec une augmentation de l'intensité des pics d'Ag. Les pics d'Ag s'affinent au fur et à mesure que la température de recuit augmente tout en conservant leur position, signalant ainsi une réorganisation structurale du réseau d'Ag. La figure IV-28(a et b) indique que l'évolution n'a lieu qu'entre la température ambiante et 300°C.

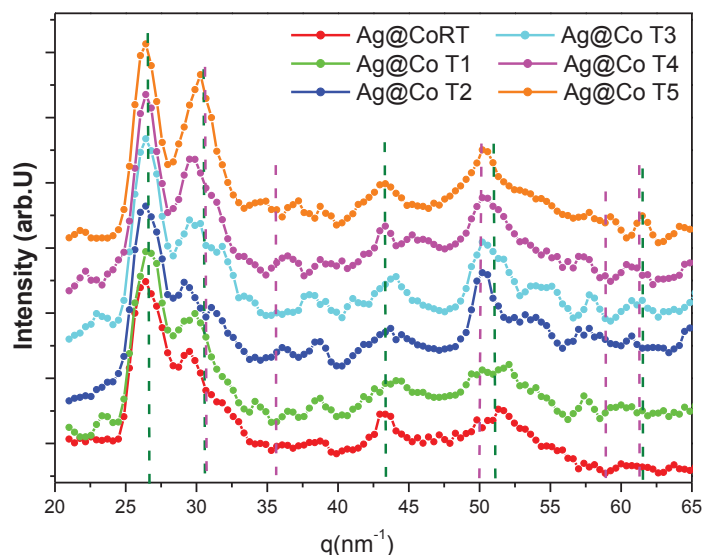


Figure IV-27 : évolution des spectres de diffractions GIWAXS de l'échantillon $Ag_{50}@Co_{50}$ durant les étapes de recuit de température ambiante jusqu'à $500^{\circ}C$ par pas de $100^{\circ}C$.

D'autre part, la signature de la structure cœur d'argent-coquille de cobalt déjà identifiée dans la paragraphe IV-1.1 par une distribution de la contribution du cobalt sur la large gamme du vecteur de diffusion entre $q = 28.35nm^{-1}$ et $q = 34.6nm^{-1}$, s'est transformée en un pic autour de la position du pic de Bragg du cobalt, vers $q = 31.05nm^{-1}$. Cette évolution est plus faible entre la température ambiante et $300^{\circ}C$ et devient bien plus importante entre $300^{\circ}C$ et $500^{\circ}C$.

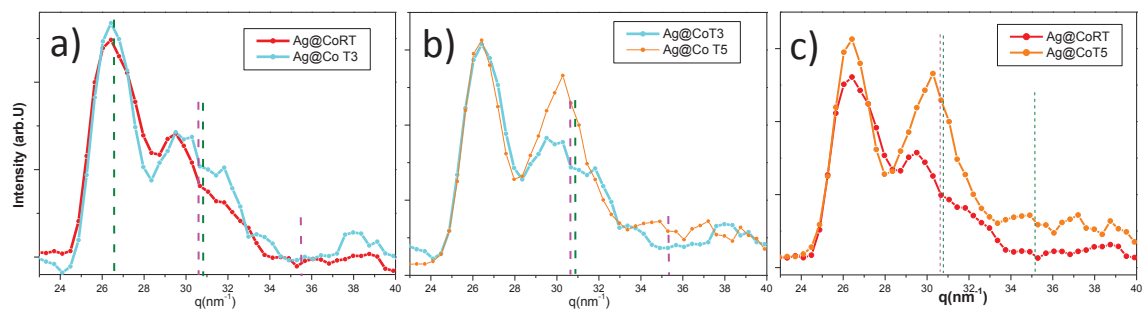


Figure IV-28: Comparaison entre spectres de diffraction deux à deux autour des pics principaux à : a) $T=RT$ et $T=300^{\circ}C$, b) $T=300^{\circ}C$ et $T=500^{\circ}C$ et c) $T=RT$ et $T=500^{\circ}C$

A $300^{\circ}C$ et $400^{\circ}C$ l'intensité (GISAXS) diffusée dans la direction du substrat montre une légère augmentation du diamètre moyen, s'accompagnant d'un élargissement de la distribution de taille (décalage de position du minima vers les grandes valeurs des vecteurs de diffusion et élargissement du pic), alors que la moyenne de la distance inter-particules est quasiment constante (fig. IV-26). L'intensité diffusée dans l'autre direction ne montre pas de changement de la hauteur moyenne. A $500^{\circ}C$ la morphologie des nanoparticules change

considérablement. Il y a augmentation du diamètre moyen et réduction du désordre de taille, la hauteur moyenne est plus grande et présente moins de dispersion.

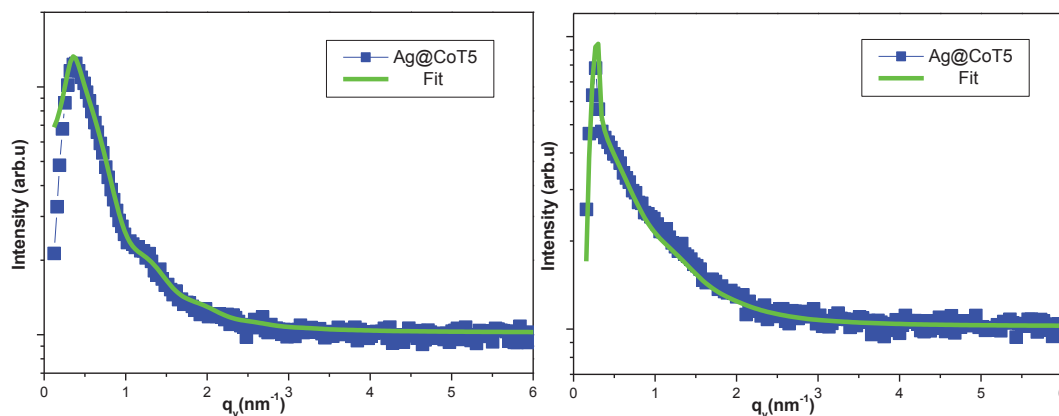


Figure IV-29: ajustement du spectre de diffusion GISAXS après recuit jusqu' à 500°C de l'échantillon $Ag_{50}@Co_{50}$.

Quantitativement, l'ajustement de spectres de diffusion GISAXS à température ambiante et après recuit à 500°C, montre une évolution de taille d'environ 5.7nm à RT jusqu'à 7.4nm à $T=500^{\circ}C$, soit un grossissement de 23%. Le rapport d'aspect est passé d' ~ 0.8 à 0.95 avec une hauteur qui a évolué d' ~ 4.5 nm à RT jusqu'à 7nm à $T=500^{\circ}C$. Ces paramètres morphologiques à $T=500^{\circ}C$ correspondent à l'ajustement présenté sur la figure IV-29.

Entre la température ambiante et 400°C, la morphologie générale des particules change peu. Alors que chimiquement et structuralement entre RT et 300°C, une réorganisation structurale des domaines de cohérence de l'Ag s'opère accompagnée d'un début de ségrégation du Co. La ségrégation du cobalt contribue à une augmentation de taille latéralement (diamètre) et une diminution de la hauteur moyenne. A partir de 300°C, la réorganisation des domaines de Co devient plus importante. A 500°C, l'énergie thermique active la diffusion des nanoparticules s'accompagnant de phénomènes de coalescence conduisant à des nanoparticules plus grosses et moins nombreuses (coalescence dynamique). La diminution de hauteur due à la diffusion du cobalt vers la partie latérale de la particule est compensée par la réorganisation structurale et la coalescence.

Un ajustement du spectre de diffraction à 500°C (fig. IV-30) a été effectué avec un modèle de séparation des phases de cobalt et de l'argent. Le domaine d'Ag a été ajusté par un mélange de particules de type cristalline fcc et décaédrique. Le domaine de cobalt a été ajusté avec des particules de type icosaédrique. La taille des domaines équivalente pour les deux métaux de l'ordre de 3.5nm donne un ajustement très satisfaisant.

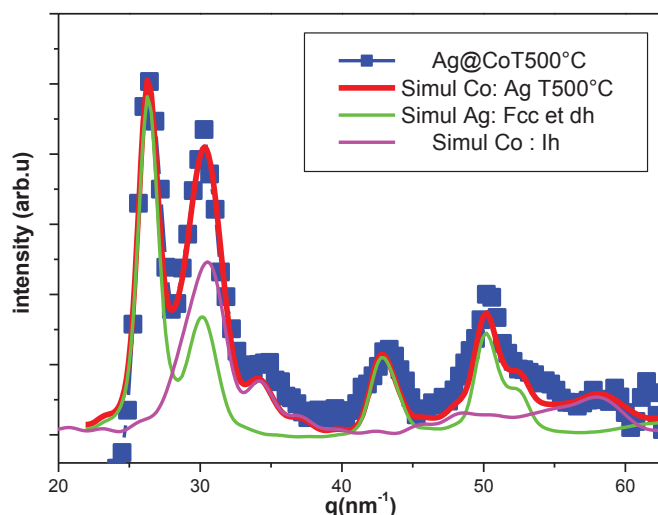


Figure IV-30: ajustement du spectre de diffraction (GIWAXS) de l'échantillon $Ag_{50}@Co_{50}$ après les étapes de recuit jusqu'à $500^{\circ}C$ (carrés bleu) par un modèle (ligne rouge) de particules constituées de deux domaines métalliques de cobalt et d'argent. Le domaine d'argent est un mélange des structures FCC et Dh (ligne verte) et le domaine de cobalt est formé d'une structure Ih (ligne rose).

IV – 3.1.2. Echantillon CoAg

Le même programme de recuit a été appliqué à l'échantillon $Co_{50}Ag_{50}$. A température ambiante les particules de cet échantillon avaient une configuration très proche de celle de l'échantillon précédent mais présentait des domaines oxydés. Au cours des étapes de recuit, les contributions en diffusion aux grands angles (GIWAXS) liées à l'oxyde de cobalt s'atténuent au fur et à mesure que la température augmente (fig. IV-31). En effet l'asymétrie du pic principal de l'Ag vers les positions de l'oxyde de Co s'affaiblit pour être quasiment nulle après recuit jusqu'à $400^{\circ}C$. À température ambiante, $T=100^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ et $300^{\circ}C$, les spectres montrent des profils semblables, montrant des effets peu importants dans cette gamme de température. Figure IV-32, le spectre à $400^{\circ}C$ montre le regroupement de l'épaule d'intensité entre $q = 28.3nm^{-1}$ et $q = 33.3nm^{-1}$ en un seul pic mieux résolu autour $q = 30.7nm^{-1}$ (très proche des positions de diffraction des plans (111) du Co fcc et des plans (200) d'Ag fcc). Il y a aussi l'apparition d'une faible oscillation autour de la position de diffraction (200) du Co fcc ($q = 35.5nm^{-1}$). Par contre à cette température les pics spécifiques de l'argent (autour de $q = 43.5nm^{-1}$ et $q = 53.25nm^{-1}$) restent inchangés.

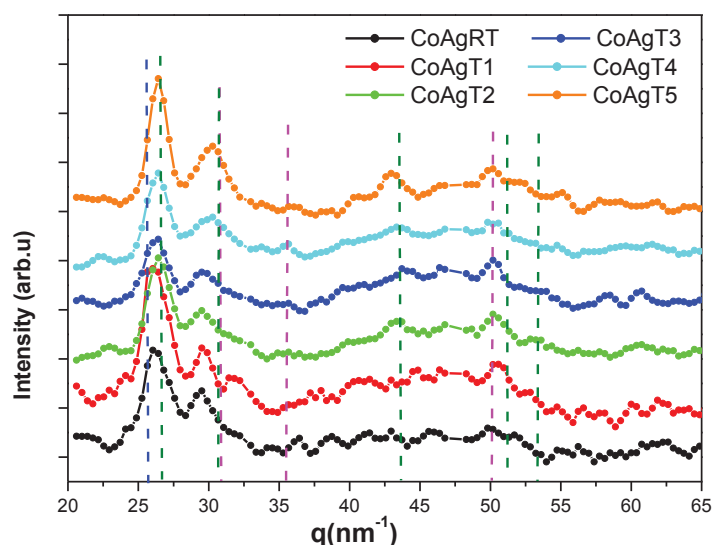


Figure IV-31 : évolution des spectres de diffraction GIWAXS de l'échantillon $\text{Co}_{50}\text{Ag}_{50}$ durant les étapes de recuit de la température ambiante jusqu'à 500°C par pas de 100°C .

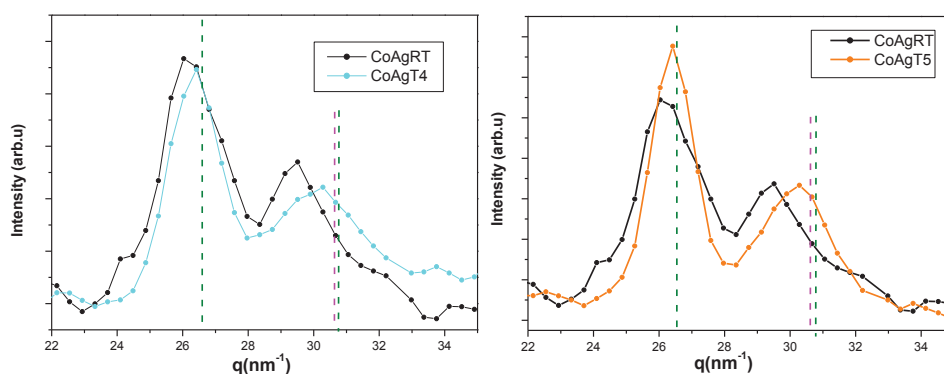


Figure IV-32 : évolution des spectres de diffractions GIWAXS de l'échantillon $\text{Co}_{50}\text{Ag}_{50}$ durant les étapes de recuit a) comparaison entre la température ambiante et 400°C , et b) entre la température ambiante et 500°C .

Morphologiquement (spectres GISAXS, fig. IV-33) les effets sont faibles. De la température ambiante jusqu'à 200°C , les deux dimensions (hauteur et diamètre) augmentent légèrement, s'accompagnant d'une réduction de la distribution de taille. Ceci est certainement dû à une réorganisation de la forme des particules suite à un faible phénomène de coalescence dynamique. En effet cet échantillon présente une large distribution en taille ($(\sigma_D/D = 0.47)_{\text{MET}}$), à température ambiante l'énergie thermique à 200°C semble être suffisante pour activer la diffusion des petites particules qui viennent s'agglomérer à d'autres particules de plus grosse taille. À partir de 200°C et jusqu'à 500°C , l'intensité diffusée selon q_y est quasiment constante, selon q_z la pente rejoint celle de la température ambiante.

D'après les deux coupes parallèle et perpendiculaire au substrat (Fig. IV-33a-b), les caractéristiques morphologiques dans le plan et hors du plan des particules évoluent faiblement mais continuellement pendant l'augmentation de la température de l'ambiante jusqu'à 500°C. Quantitativement les modèles d'ajustement de ces spectres montrent que le diamètre a évolué d'environ 27% ($D \approx 5.2\text{nm}$ à RT et $D \approx 6.6\text{nm}$ à 500°C) et la hauteur de 10% ($H \approx 4.5\text{nm}$ à RT et $H \approx 5\text{nm}$ à 500°C). Ces évolutions morphologiques des particules de l'échantillon $\text{Co}_{45}\text{Ag}_{55}$ restent faibles par comparaison avec celles des particules de l'échantillon $\text{Ag}_{44}@\text{Co}_{56}$, ceci peut être une conséquence de la distribution de taille plus large pour cet échantillon.

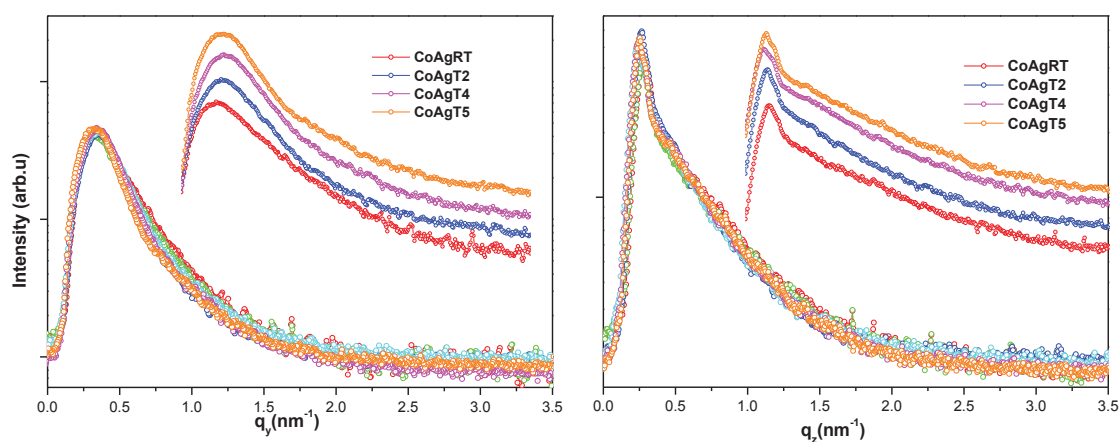


Figure IV-33 : évolution des intensités GISAXS à 1D (parallèles et perpendiculaires) de l'échantillon $\text{Co}_{50}\text{Ag}_{50}$ durant les étapes de recuit de température ambiante jusqu'à 500°C par pas de 100°C.

D'un point de vue de la structure, le pic principal d'Ag ainsi que le pic d'Ag autour de $q = 43.49\text{nm}^{-1}$, se trouvent mieux résolus après l'apport thermique à 500°C. Le pic principal est plus fin, signifiant ainsi une réorganisation structurale du réseau d'argent et une augmentation de la taille des domaines cohérents d'Ag (fig. 7b). Le pic autour de $q = 43.49\text{nm}^{-1}$ est encore plus intense et plus fin. L'évolution de ce pic peut se référer à la réorganisation de l'Ag déjà affirmée mais aussi à une réorganisation supplémentaire des domaines de Co métalliques phénomènes déjà entamés à 400°C. La figure IV-34 montre le meilleur ajustement obtenu pour le spectre de diffraction de l'échantillon en fin de recuit jusqu'à 500°C. Ce modèle qui reproduit d'une façon acceptable les comportements de l'intensité expérimentale est composé d'une phase d'argent avec un mélange de structures décaédrique et fcc et d'une phase de cobalt de structure icosaédrique. La taille des domaines est d'environ 3.1nm pour les deux métaux.

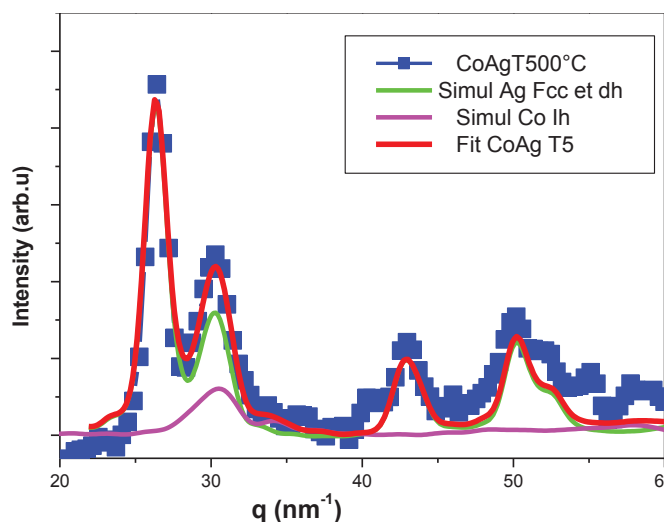


Figure IV-34: ajustement du spectre de diffraction (GIWAXS) de l'échantillon $Co_{50}Ag_{50}$ après les étapes de recuit jusqu'à $500^{\circ}C$ (carrés bleu) par un modèle (ligne rouge) de particules constituées de deux domaines métalliques de cobalt et de l'argent. Le domaine d'argent est un mélange des structure fcc et Dh (ligne vert) et le domaine de cobalt est formé du structure Ih.

D'après ce qui précède il apparaît que l'énergie thermique rendue au système $Co_{50}Ag_{50}$ pendant les étapes de recuit jusqu'à $400^{\circ}C$ a permis une désoxydation du Co ainsi qu'une ségrégation en formant des domaines de Co métallique. Un échantillon identique a été préparé sur des grilles MET, en suivant les mêmes étapes de recuit jusqu'à $500^{\circ}C$. Cet échantillon a été analysé par EFTEM à température ambiante. Les cartographies au seuil de l'argent (fig. IV-35a) et au seuil du cobalt (fig. IV-35b), montrent que le cobalt et l'argent ont ségrégué en deux domaines contigus. De plus une fine coquille de Co entoure le domaine d'Ag montrant une évolution de la structure vers une structure de type Janus-Like.

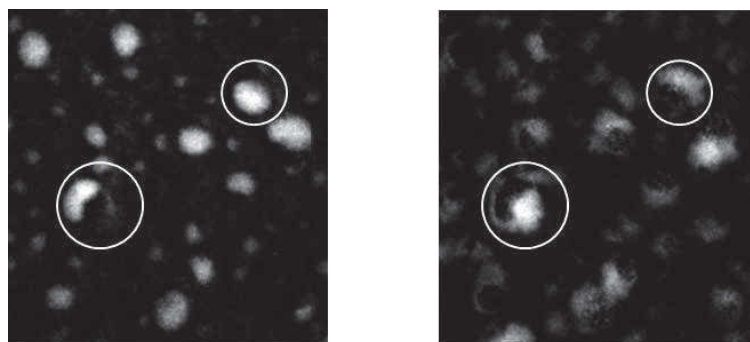


Figure IV-35 : Cartographies EFTEM (a) au seuil de l'Ag qui apparaît en clair, (b) au seuil du Co qui apparaît en clair. Les nanoparticules présentent une configuration ségrégée de type Janus où chacun de deux élément forme une zone monométallique et les zones contenant l'Ag sont entourées par une couche de Co. Les cercles blancs sont un guide de correspondance pour l'œil.

IV – 3.2. Recuit des particules riches en Co

Les échantillons riches en cobalt (croissance initialement à RT) ont suivi un programme de traitement thermique différent : des paliers de température d'environ 1h00, par pas de 100°C, allant de 200°C jusqu'à 400°C.

IV – 3.2.1. Echantillons CoAg

La figure IV-36 de l'échantillon $Co_{70}Ag_{30}$ présente les évolutions des intensités diffusées, GISAXS selon q_y et q_z aux différentes étapes de recuit de cet échantillon. Une transition brutale après recuit à 300°C est observée dans les deux directions q_y et q_z . À température ambiante et à 200°C les profils des spectres sont quasiment identiques, de même entre 300°C et 400°C, il n'y a pas d'effets remarquables. Tout se passe entre 200 et 300°C.

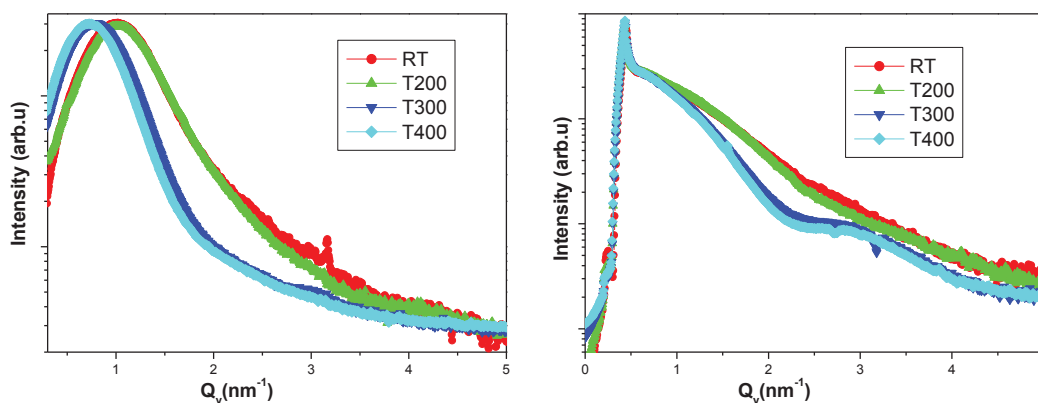


Figure IV-36 : évolution des intensités GISAXS à 1D (parallèles et perpendiculaires) de l'échantillon $Co_{70}Ag_{30}$ à température ambiante et durant les étapes de recuit de 200°C jusqu'à 400°C.

En ce qui concerne la structure (spectres GIWAXS, fig. IV-37), l'évolution la plus remarquable se situe entre 30 et 32 nm^{-1} sur la contribution principale du Co (111 si Co fcc) et la deuxième de l'Ag (200 si Ag fcc). Plus en détail, concernant le Co métallique, les contributions d'intensité apparaissent sans ambiguïté à partir de 300°C, indiquant une désoxydation du Co déjà bien avancée. Enfin à 400°C, des pics proches de $q = 35.49 nm^{-1}$ et $q = 58.7 nm^{-1}$ (respectivement les positions de (200) et (311) du Co massif fcc) apparaissent et sont bien résolus. Sur la figure IV-37, on observe une diminution d'intensité sur le flanc du pic principal de l'Ag ($q \approx 24 - 26 nm^{-1}$) et une augmentation sur la position du pic principal du Co ($q \approx 30 - 32 nm^{-1}$) alors que la forme des particules mesurées en GISAXS ne change pas entre RT et 200°C. L'hypothèse d'un début de désoxydation du Co est la plus probable, puisque l'hypothèse d'un affinement de pics d'Ag due à une modification de structure de l'Ag

ne peut être validée que si l'ensemble des pics d'Ag sont concernés, ce qui n'est pas le cas (les autres pics d'Ag demeurent identiques). A partir de 300°C on observe bien l'affinement des autres pics d'Ag, mais dans ce cas le GISAXS confirme bien une modification de forme et de taille. Ceci est une signature d'une réorganisation structurale des deux métaux.

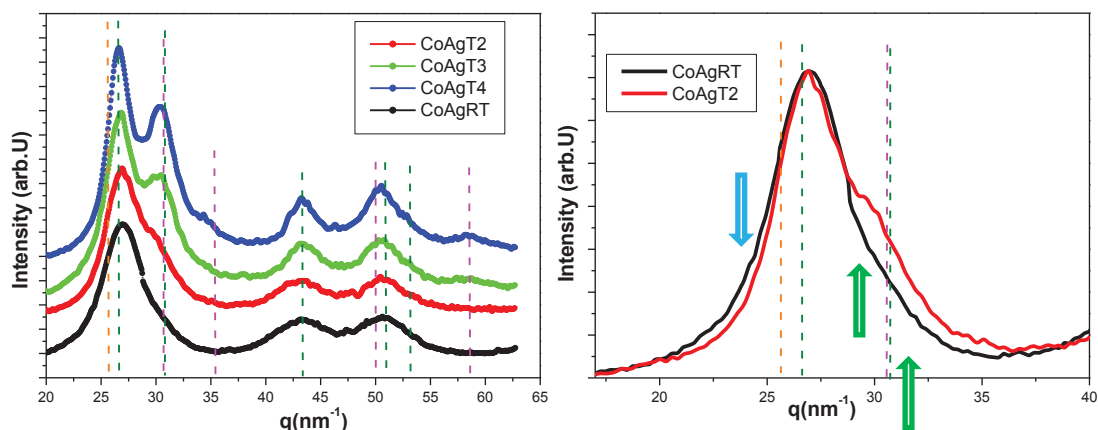


Figure IV-37 : a-évolution des spectres de diffractions GIWAXS de l'échantillon $Co_{70}Ag_{30}$ à température ambiante et durant les étapes de recuit de 200°C jusqu'à 400°C par pas de 100°C. b- agrandissement autour du pic principal de la superposition des deux spectres à RT et 200°C. Les flèches bleues indiquent l'emplacement de l'oxyde de cobalt.

Ces évolutions montrent que les particules commencent à 200°C par une désoxydation, température à laquelle commence tout juste la formation des domaines de cohésion du cobalt métallique. A 300°C un changement radical s'opère conduisant à des domaines distincts. Les particules évoluent à partir d'une configuration multi domaines c.a.d. un cœur d'Ag avec des domaines de cobalt en surface formant une coquille discontinue vers des particules ségrégées de type Janus ou Janus Like.

L'ajustement des coupes de diffusion GISAXS à 400°C (fig. IV-38) a permis de déterminer une évolution du diamètre et du rapport d'aspect respectivement de $D = 2.8\text{nm}$ et $H/D = 0.71$ à RT jusqu'à 4.1 nm et $H/D = 0.67$ à 400°C.

L'énergie thermique peut activer la réorganisation d'une particule monométallique (ou d'un système alliage ordonné comme CoPt [Penuelas 2008]) vers une morphologie plus isotrope, soit une réduction de l'anisotropie de forme selon la direction de croissance. Ce n'est pas le cas, les particules du système $Co_{70}Ag_{30}$ sont plus aplaties après recuit. Ceci est cohérent avec l'hypothèse de l'évolution vers des particules de types Janus. Par ailleurs le meilleur ajustement des spectres GISAXS n'a pas bien pu reproduire le profil d'intensité dans la

direction de l'échantillon. Il faudrait pouvoir avoir un modèle adapté aux particules de configuration Janus.

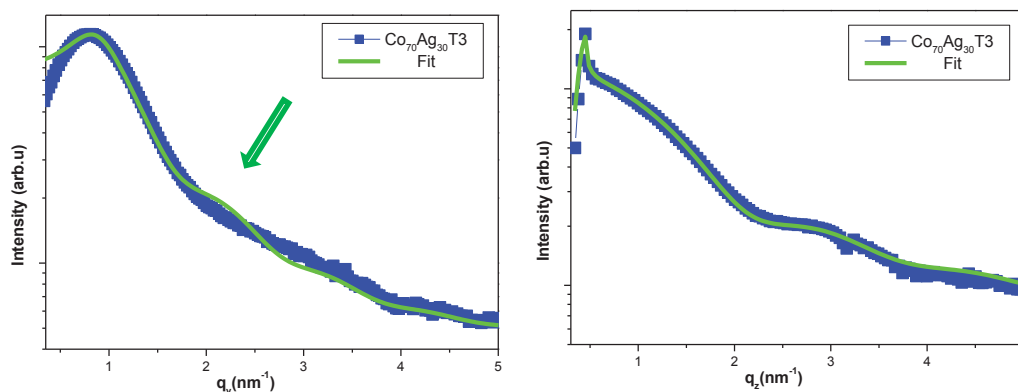


Figure IV-38 : ajustement du spectre de diffusion GISAXS après recuit à 300 ou 400°C de l'échantillon $Co_{70}Ag_{30}$.

Un échantillon identique à celui-ci mais n'ayant été recuit que jusque 300°C a été observé par MET. L'image HAADF (fig. IV-39) montre que chaque particule est composée de deux lobes

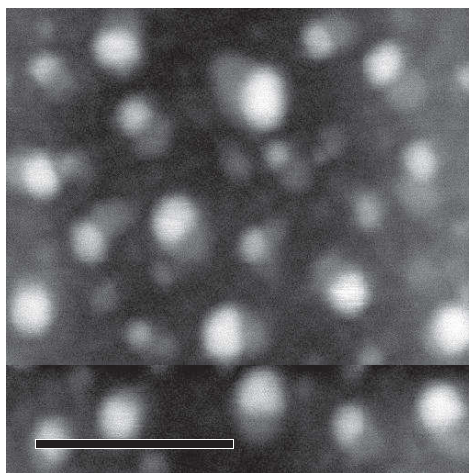


Figure IV-39 : Image HAADF de l'échantillon $Co_{70}Ag_{30}$ après recuit jusque 300°C

de contraste différent. Sachant que dans ce mode d'observation le contraste est proportionnel à $Z^{1.7}$ il est possible de conclure à une ségrégation des deux métaux. Il n'est pas possible dans ce mode de savoir si une couche fine du second métal entoure le lobe formé par le premier métal. Les images haute résolution confirment la ségrégation des deux métaux en des domaines qui sont de l'ordre de 3nm.

IV – 3.2.2. Echantillons Ag@Co

L'échantillon $Ag_{30}@Co_{70}$ a suivi aussi les mêmes étapes de recuit. Les évolutions des intensités GISAXS et GIWAXS sont présentées respectivement sur les figures IV-40 et 41.

L'évolution morphologique de cet échantillon ($Ag_{30}@Co_{70}$) est continue de RT à 400°C, elle ne présente pas de transition brutale comme c'était le cas pour l'échantillon $Co_{70}Ag_{30}$ (fig. IV-40). Cette différence de comportement peut être attribuée à la distribution en taille qui est différente pour les deux échantillons. En effet les particules élaborées en mode de co-dépôt sont beaucoup plus homogènes en taille ($D = 2.3nm; \sigma_D / D = 0.2$) que celles élaborées par le mode du dépôt séquentiel où il y avait deux distributions en taille : ($D_1 = 2.3nm; \sigma_{D_1} / D_1 = 0.2, D_2 = 4.9nm; \sigma_{D_2} / D_2 = 0.18$).

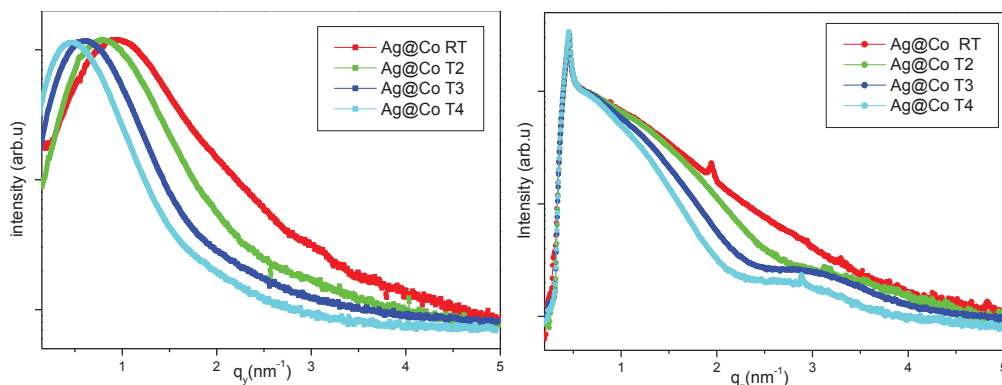


Figure IV-40 : évolution des intensités GISAXS à 1D (parallèles et perpendiculaires) de l'échantillon $Ag_{30}@Co_{70}$ à température ambiante et durant les étapes de recuit de 200°C jusqu'à 400°C par pas de 100°C.

Rappelons que la capacité d'une particule à se réorganiser structuralement ou morphologiquement dépend de sa taille, les particules les plus grosses nécessitent une énergie thermique plus grande pour surmonter la barrière énergétique de la mobilité atomique ou des particules. Dans le cas du dépôt séquentiel, du fait de la forte dispersion en taille, les petites particules doivent se réorganiser ou diffuser sur la surface à des températures plus basses (200°C) que les grosses particules (vers 300°C), d'où une évolution continue.

En ce qui concerne la structure (fig. IV-41) ce système évolue de la même manière que le système précédent, le cobalt commence à se désoxyder en formant des domaines de cobalt métallique à 200°C. Puis à 300°C il y a réorganisation structurale de chacun des deux domaines indépendamment l'un de l'autre. Enfin à 400°C le système présente un ordre cristallin plus élevé.

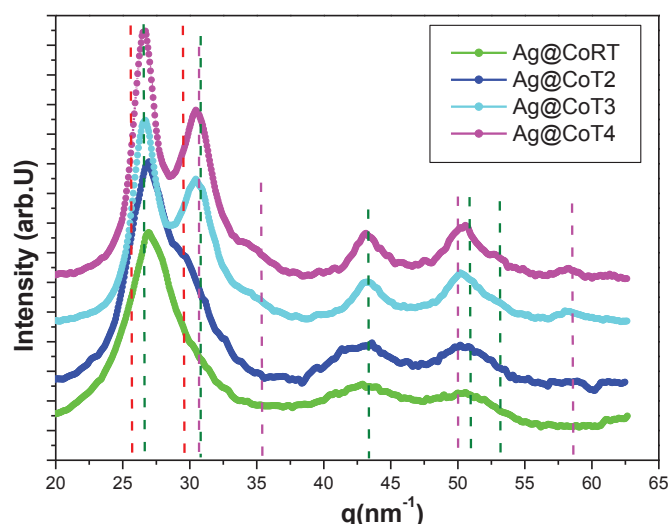


Figure IV-41 : évolution des spectres de diffractions GIWAXS de l'échantillon $Ag_{30}@Co_{70}$ à température ambiante et durant les étapes de recuit de 200°C jusqu'à 400°C par pas de 100°C.

La figure IV-42 montre deux ajustements du spectre de diffraction à 400°C. Le premier modèle correspond au meilleur ajustement constitué par un domaine d'Ag de structure cristalline fcc et un domaine de Co de structure multi-maclées. Le deuxième modèle est constitué par un domaine d'Ag de structure multi-maclées et un domaine de Co aussi de structure multi-maclées. Les domaines sont d'une taille de l'ordre de 3.5nm dans les deux cas. Ce dernier ajustement plus satisfaisant est en accord avec les résultats trouvés dans le chapitre précédant, où nous avons montré que l'Ag s'organise préférentiellement dans la structure décaédrique après recuit jusqu'à 400°C pour des particules autour de 3-4nm.

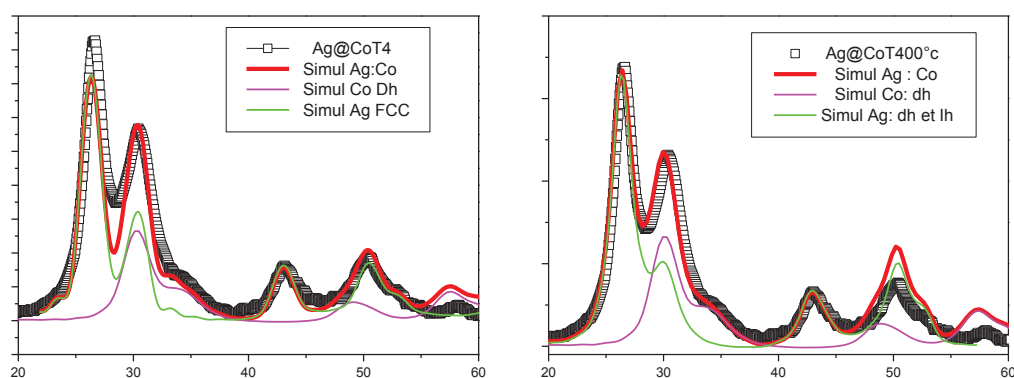


Figure IV-42 : ajustement du spectre de diffraction (GIWAXS) de l'échantillon $Ag_{30}@Co_{70}$ après les étapes de recuit jusqu'à 400°C (carrés noirs) par deux modèles (ligne rouge) des particules constituées de deux domaines métalliques de cobalt multi-maclé (rose) et de l'argent : a- cristalline FCC, b-multi-maclé.

L'image obtenue en TEM (fig. IV-43) obtenue après recuit à 300°C, montre aussi que chaque particule est composée de deux domaines de contraste différent, attribué aux deux métaux. La

taille des domaines observés est de l'ordre de 3-4 nm. Ceci montre que la ségrégation a complètement pris place dès 300°C.

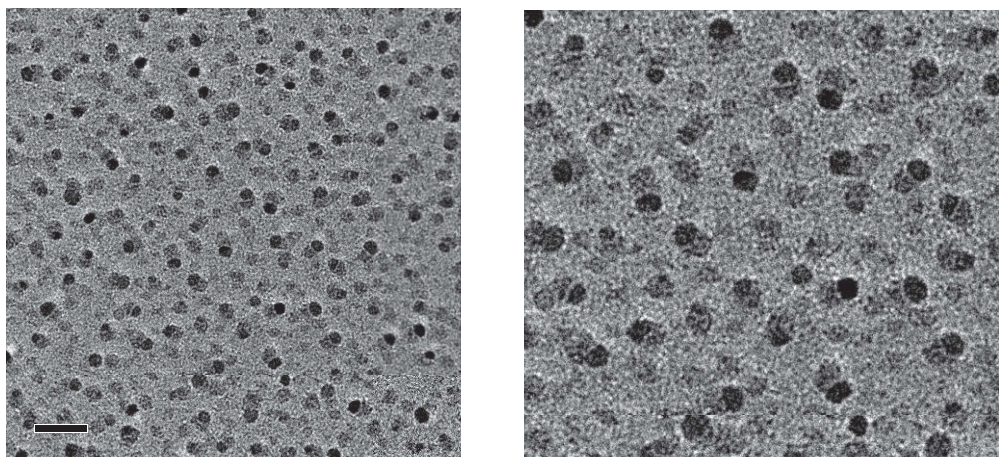


Figure IV-43 : Image MET de l'échantillon $Ag_{30}@Co_{70}$ après recuit jusqu'à 300°C

La figure IV-44 montre les meilleurs ajustements obtenus pour les spectres GISAXS aux trois températures étudiées. La figure IV-45 schématise l'évolution du diamètre et du rapport d'aspect pendant les étapes de recuit. Pour des particules de 3nm, de la température ambiante à $T=200^{\circ}C$, le principal effet morphologique est la réduction de la distribution de taille et de hauteur (pente plus forte selon q_y et q_z) avec un léger décalage de $q_{y_{max}}$. (figur IV.40)

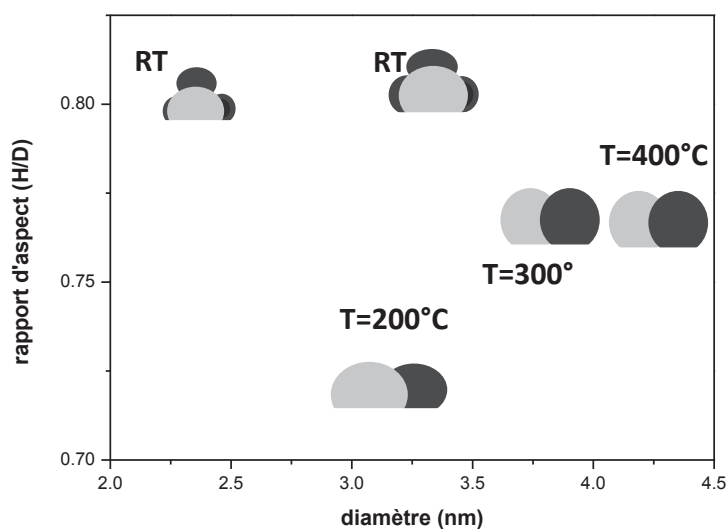


Figure IV-45 : schéma de l'évolution du diamètre et du rapport d'aspect des nanoparticules de l'échantillon $Ag_{30}@Co_{70}$ pendant le recuit

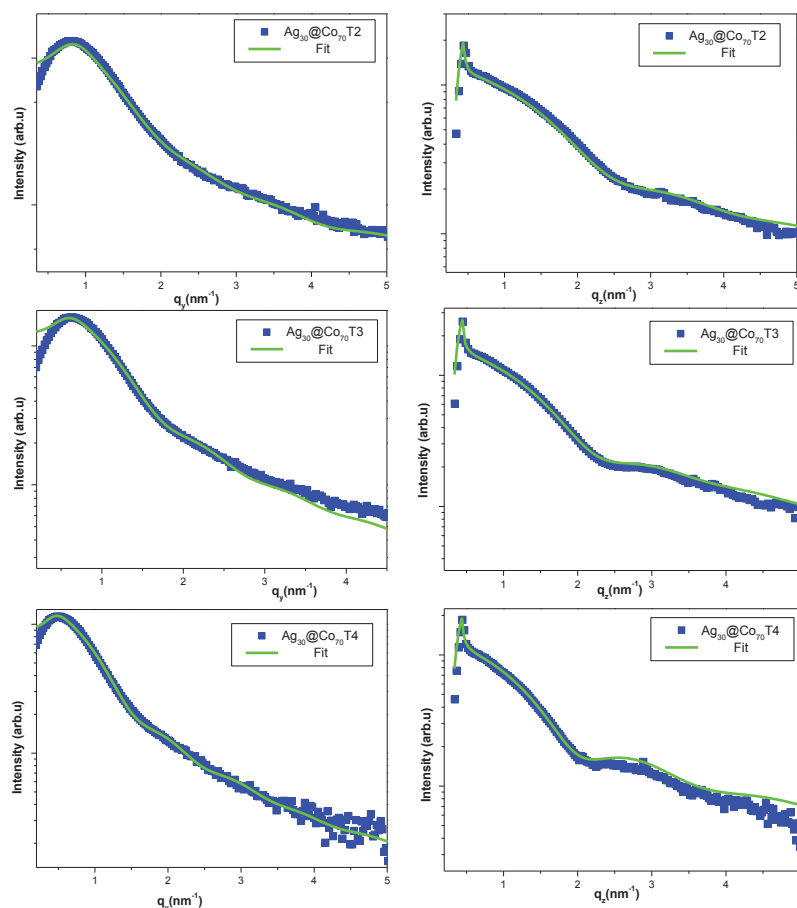


Figure IV-44 : ajustement des spectres de diffusions GISAXS après recuit à $T=200^{\circ}\text{C}$, 300°C et 400°C de l'échantillon $\text{Ag}_{30}@\text{Co}_{70}$.

Quantitativement le rapport d'aspect a diminué ($(H/D)_{RT} = 0.8$, $(H/D)_{200^{\circ}\text{C}} = 0.71$). Ceci est dû à deux effets : d'une part la ségrégation du cobalt présent à la surface de l'argent et sa cohésion en un seul domaine selon la direction du substrat et d'autre part le phénomène de coalescence par diffusion des petites particules qui contribuent à la formation de particules ramifiées où des zones de contact se forment entre deux ou plusieurs particules voisines.

De $T=200^{\circ}\text{C}$ à $T=300^{\circ}\text{C}$, 400°C , les particules se relaxent morphologiquement en présentant des formes plus isotrope ($H/D=0.77$), ceci est accompagné par la réorganisation structurale de chacun de deux domaines métalliques (évolution des spectres GIWAXS).

IV – 3.3. Bilan des effets de recuits

Les deux types d'échantillons d'équicomposition avaient avant recuit une configuration multi-domaines: les domaines d'Ag au cœur (plus grands en taille pour $Ag_{50}Co_{50}$), le Co en périphérie sous forme de coquille et/ou d'îlots métalliques pour $Ag_{50}@Co_{50}$ et majoritairement oxydés pour $Co_{50}Ag_{50}$.

Par traitement thermique jusqu'à 500°C, les deux systèmes ont évolué vers une ségrégation de type Janus ou Janus-Like. La température de transition du système $Ag_{50}@Co_{50}$ est $T=300^{\circ}C$, alors que celle du système $Co_{50}Ag_{50}$ est plus grande, $T=400^{\circ}C$. La différence est due au fait que pour $Co_{50}Ag_{50}$, une l'étape préliminaire à la ségrégation et au réarrangement structural est nécessaire, celle du franchissement de la barrière énergétique de désoxydation du cobalt. De ce fait, les particules ont une grande stabilité de la taille pendant le recuit alors que leur structure évolue

Après ségrégation les deux domaines métalliques Co et Ag se réorganisent structuralement indépendamment l'un de l'autre. L'Ag se présente en structures fcc et Dh et le Co en structure Ih avec des tailles de domaines équivalents. Cependant la comparaison des rapports d'intensité des deux premiers pics des spectres de diffraction des deux échantillons montre un déficit en Co pour l'échantillon CoAg. Ceci peut être dû à une incorporation d'une partie des atomes de Co à l'intérieur du réseau d'argent.

Les deux systèmes $Ag_{30}@Co_{70}$ et $Co_{70}Ag_{30}$ avaient avant recuit une configuration présentant un cœur d'Ag entouré de domaines de cobalt oxydé

Par traitement thermique, la désoxydation du Co commence à la première étape du recuit à $T=200^{\circ}C$ dans les deux systèmes. A cette température, la ségrégation du Co métallique débute. Une réorganisation morphologique a aussi lieu mais uniquement dans le système $Ag_{30}@Co_{70}$, elle est attribuée à la présence d'une distribution en taille plus importante pour cet échantillon

A $T=300^{\circ}C$ la ségrégation en deux domaines distincts jointifs a lieu avec une réorganisation structurale et morphologique conduisant à des domaines de 3nm multi-maclés pour les deux métaux et les deux systèmes qui adoptent une configuration identique.

IV – 4. Conclusion sur les échantillons Co-Ag

Plusieurs groupes de recherches ont obtenu des résultats expérimentaux similaires aux nôtres c'est-à-dire avec une ségrégation du Co à la surface des particules. Pour des particules $Co_{50}Ag_{50}$ préparées par un mode de co-dépôt (LECBD) dans une matrice de SiO_2 , le Co a été identifié à la surface des particules d'Ag et des liaisons de type Co-O et un alliage Co-Ag-Si ont également été identifiés [Tuaillon-Combes, 2013]. Par ailleurs, des particules de type $(Ag_{55}@Co_{45})_{11.5nm}$ ont été préparées par voie chimique par Kalska-Szostko et al., (2012). Les auteurs attribuent cette configuration à la cinétique de la réaction qui permet la formation des particules d'Ag avant le Co. D'autres auteurs ont aussi obtenu par réduction chimique, des particules plus grosses qui étaient de type $(Ag@Co)_{13-28nm}$ [Parang, 2012]. Théoriquement cette configuration Ag@Co est considérée comme instable. En effet, de nombreux auteurs (cf chapitre I) qui ont étudié numériquement le système CoAg, ont montré une riche famille de structures : cœur coquille, Janus, multicoquilles dépendant de la taille, la concentration, la température, la cinétique de formation... mais à notre connaissance, tous les articles mentionnent la présence du Co toujours sous la surface de la particule. Les échantillons que nous avons étudiés dans ce qui précède montrent tous une occupation du cobalt en surface. Nous pouvons émettre l'hypothèse que l'oxydation peut activer la diffusion du cobalt vers la surface (cas des échantillons : $(Co_{70}Ag_{30})$, $(Co_{50}Ag_{50})$ et $(Ag_{30}@Co_{70})$) mais la même configuration a été identifiée pour les particules préparées et analysées in situ ($(Ag_{50}@Co_{50})$). Dans ce cas nous pouvons dire qu'à température ambiante, la configuration atomique de ces systèmes a suivi l'arrangement imposé par le mode d'élaboration, où l'argent déposé en premier est resté au cœur des particules et le cobalt, déposé en second est resté en surface où il a formé une coquille plus ou moins continue. Nous expliquons ceci par une très forte stabilité du domaine d'Ag. L'entropie du système ne permet pas à température ambiante d'engendrer une migration de l'argent à la surface une fois que la particule est formée. Le cœur est dans un état de stabilité tel que les forces motrices d'échange d'atomes entre Co et Ag ne sont pas suffisantes pour rompre cette stabilité. C'est aussi probablement le cas dans les travaux de Sobal et al. (2002) où la structure de type Ag@Co a été stabilisée par la cinétique de réaction lors de la formation des particules par chimie colloïdale (les auteurs ont montré l'absence d'oxydation). Il serait intéressant d'étudier numériquement des configurations de dépôts d'atomes de Co, à température ambiante et faible flux, sur des structures d'argent

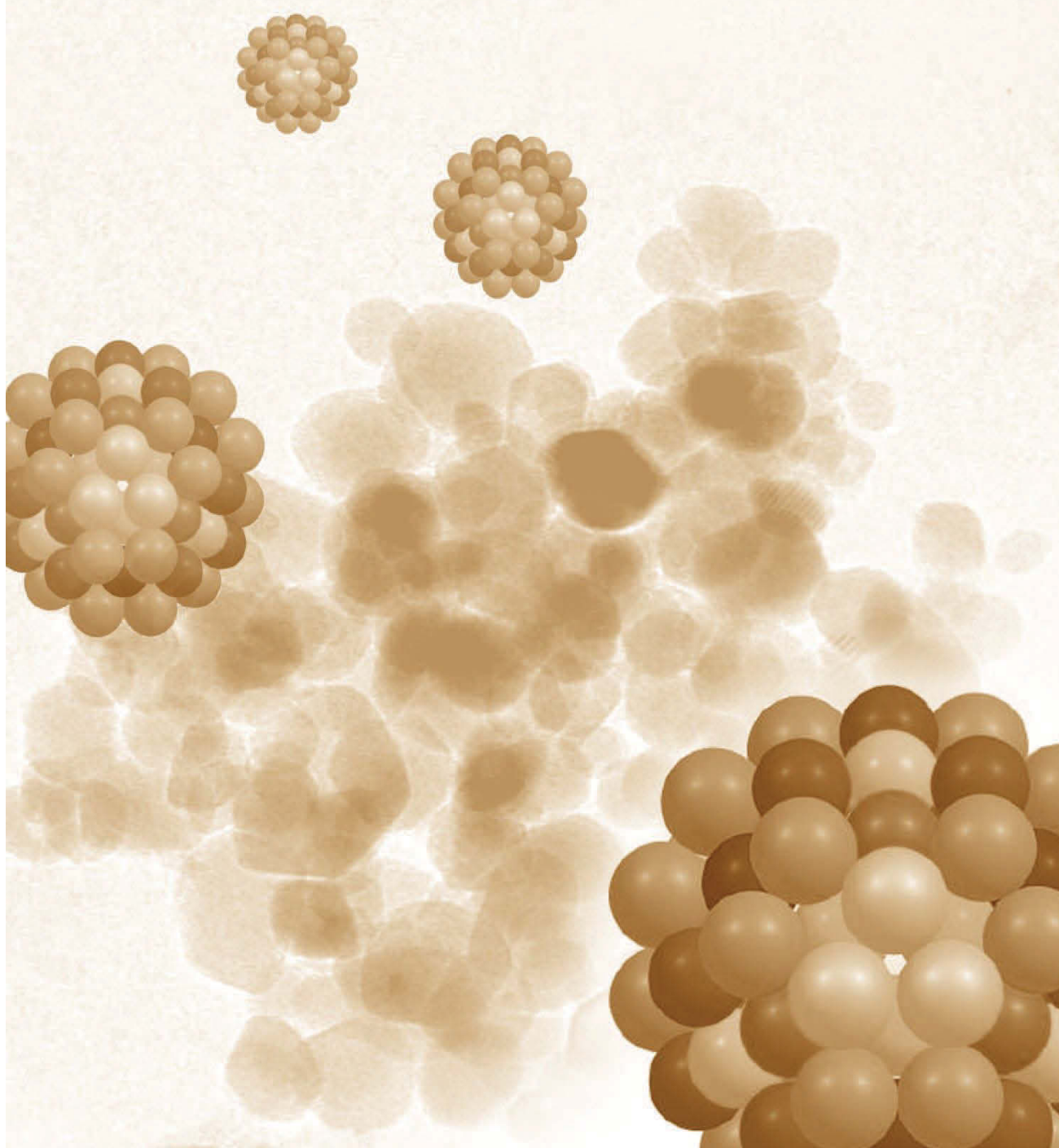
énergétiquement stables d'une taille supérieure à celles étudiées par Parsina et al. (2010). Il faut noter qu'entre le dépôt d'argent et celui du cobalt la particule a été remise à l'air, y aurait-il un effet qui stabilise encore plus la particule d'argent ? La structure du cœur d'argent est par ailleurs contrainte, est ce que cet effet de contraintes a un rôle dominant sur la stabilité du cœur ? D'autres expériences avec des compositions différentes mais aussi effectuées complètement in-situ sont nécessaires pour aller plus loin dans l'interprétation.

La configuration finale semble être le résultat : soit d'une stabilisation du Ag@Co par l'oxydation de la coquille de Co, sans l'étape de migration de Ag en surface; soit après une étape de migration de Ag comme le prédise les considérations thermodynamiques (énergie de surface...).

En ce qui concerne les recuits, dans tous les cas il a été mis en évidence une ségrégation des deux métaux conduisant à une structure de type Janus. Dans la littérature (Parsina, 2010), pour des fortes concentrations en Co (>40%) la structure stable est cœur coquille alors que c'est la structure Janus dans les autres cas mais ceci n'a été étudié que pour des systèmes de petite taille (de l'ordre de 1,5nm). Qiang et al. (2009) ont par ailleurs montré que cette dernière configuration Janus n'était stable qu'à haute température (>500K). Ceci est en contradiction avec nos observations. Il faut noter que dans notre cas, avant le recuit la configuration de nos particules est cœur Ag, Co en surface. Le Co se retrouve donc dans cette configuration, dans un état peu cohésif ce qui n'est pas le cas de tous les modèles étudiés. Nous pensons donc que le recuit conduit tout d'abord à une étape permettant une meilleure cohésion du Co et donc une migration du Co de la surface de la particule vers un domaine cohésif voisin de celui de l'argent déjà existant.

A notre connaissance il n'y a pas de littérature faisant mention d'observations expérimentales de la configuration de type Janus pour le système CoAg. Cette configuration a cependant été observée pour d'autres systèmes bimétalliques comme CuAg. C. Langlois et al. (2012) ont observé que ce système bascule d'une structure cœur coquille vers une structure Janus pour des recuits à 550°C et des tailles de particules de l'ordre de 20-30nm.

Conclusion et perspectives



Dans cette thèse, nous avons tenté de comprendre comment les effets thermodynamiques (mélange/séparation de phase), les effets cinétiques de croissance ou les effets d'environnement peuvent influencer la structure de nanoparticules supportées de CoAg.

Pour cela, nous avons utilisé différents modes de croissance (co-dépôt Co-Ag, dépôts séquentiels Ag@Co) et différentes températures de recuit. L'idée était d'élaborer des particules dans des états hors équilibres imposés par ces modes de croissance et de traitements thermiques sur ces objets pour observer l'évolution de leur état vers l'équilibre.

Cependant par rapport à cet objectif, il a également fallu prendre en compte les effets d'environnement (remise à l'aire, UHV) sur la structure de ces objets.

De plus, une étude préliminaire sur les nanoparticules d'Ag pur a été très riche en résultats d'une part pour comprendre l'évolution du système bimétallique Co-Ag en général et notamment dans le cas du dépôt séquentiel cœur Ag/ dépôt Co; et d'autre part, de façon indépendante, pour comprendre les effets de température, de cinétique et de support sur la structure de nanoparticules d'Ag.

Dans un premier temps, nous avons établi les paramètres d'élaboration spécifiques à la méthode de dépôt par évaporation sous ultra vide nous permettant d'obtenir une taille des nanoparticules comprise entre 1 et 5 nm avec une dispersion la plus fine possible.

Afin d'accéder à l'ensemble des caractéristiques des nanoparticules ainsi qu'à leur évolution pendant les étapes de recuit post-élaboration, nous avons décidé de coupler les techniques de diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles, en incidence rasante, respectivement GISAXS et GIWAXS, aux techniques de microscopie électronique en transmission mises en œuvre dans différents modes (HRTEM, HAADF, EFTEM). Ces techniques renseignent soit à l'échelle de la particule soit à l'échelle de l'assemblée de particules et s'avèrent complémentaires et indispensables pour obtenir des informations morphologiques, structurales et de configurations chimiques.

Afin de contrôler l'environnement des nanoparticules, certaines expériences de diffusion des rayons X ont pu être menées in-situ et en temps réel et ont été très riches en informations.

En ce qui concerne la structure des particules monométalliques d'Ag, pour une élaboration à température ambiante, la croissance a conduit à des structures dépendantes de la taille. Ainsi des structures cristallines fcc et non cristallines Ih ont été identifiées pour les petites (2-2.5nm) et grandes tailles (6-8nm). Une dominance de la structure décaédrique a été montrée entre ces deux extrêmes.

Le post traitement thermique, jusqu'à des températures de 400°C, a favorisé la réorganisation des particules conduisant à une morphologie plus isotrope. Au-dessus de 6nm la structure icosaédrique est majoritaire alors que pour les tailles intermédiaires (3-6nm) c'est la structure décaédrique qui l'est. En revanche, lors d'une élaboration en température ($T=200^{\circ}\text{C}$) c'est la structure cristalline fcc qui a été trouvée la plus favorable au détriment de la structure icosaédrique et cela pour toute la gamme de taille (2-15nm). La structure décaédrique dans cette même gamme de taille a disparu complètement.

Des résultats expérimentaux similaires (Ih pour les grandes tailles) ont été trouvés pour des particules élaborées avec des cinétiques de croissance beaucoup plus rapides que les nôtres. Nos résultats montrent que cette stabilité des Ih aux fortes tailles n'est pas uniquement due aux effets cinétiques. Nos résultats ont aussi montré que lorsque la particule était formée en température (473K) la structure fcc devenait majoritaire.

En ce qui concerne le système bimétallique Co-Ag, l'étude a porté sur deux séries d'échantillons ayant approximativement la même quantité de matière totale mais de taille moyenne et de compositions différentes (particules riches en cobalt $\text{Co}_{70}\text{Ag}_{30}$ et particules d'équi-composition $\text{Co}_{50}\text{Ag}_{50}$), chaque type ayant été élaboré selon les deux modes : co-dépôt et de dépôt séquentiel.

A température ambiante et indépendamment de la taille, de la composition et du mode d'élaboration tous les systèmes de CoAg et Ag@Co ont ségrégués sous une configuration de type cœur d'argent (ou plutôt une région centrale d'argent) entouré d'une coquille plutôt discontinue en cobalt oxydé (CoO) ou métallique. Les différentes techniques de diffusion GISAXS, GIXD et de microscopie HRTEM, EFTEM et HAADF, nous ont permis de valider cette configuration que nous avons attribuée à la fois au mode d'élaboration et à la stabilité du domaine de cœur d'Ag lors du dépôt séquentiel, analysé in-situ, et à la diffusion du Co vers la surface, un phénomène activé par sa forte tendance à l'oxydation dans le cas de remise à l'air des échantillons.

Par des traitements thermiques post élaboration, les différents systèmes cobalt-argent étudiés présentent une transition d'ordre chimique vers une ségrégation plus importante de type Janus ou Janus-Like. Nous avons trouvé que la température de transition est dépendante de la taille moyenne et de la présence de la phase d'oxyde de cobalt. Ainsi, la transition est brutale lors d'une dispersion en taille étroite et la température de transition est plus importante lors de la présence d'une phase d'oxyde. L'apport énergétique supplémentaire dans ce cas est nécessaire pour désoxyder en première étape le cobalt.

Une fois que le cobalt est métallique, nous pensons que cette espèce qui est dans un état peu cohésif (à la surface de l'Ag) va tout d'abord utiliser l'apport de la température pour former un domaine cohésif et donc aller vers une ségrégation totale en formant un domaine cohésif près du domaine d'Ag (configuration Janus). Ensuite le système relaxe sa structure pour des particules de 7nm environ, l'Ag adopte la structure fcc ou Dh et le Co une structure Ih.

Bien que nous ayons étudié le système bimétallique séquentiel par analyse in situ, nous n'avons pas pu suivre l'évolution in situ d'un système bimétallique élaboré par co-dépôt. Sachant que la mise à l'air induit très probablement une réorganisation structurale, il serait intéressant de faire un suivi in situ et en temps réel, au cours du dépôt et au cours des recuits des échantillons élaborés en mode co-dépôt. L'analyse par microscopie électronique a l'avantage d'apporter des informations à l'échelle de la particule, il faudrait pour ce système protéger les particules avant leur observation. Le mode de protection est à définir mais il doit servir de protection contre l'oxydation mais aussi être compatible avec les modes d'observation TEM.

D'autre part il serait intéressant d'utiliser l'effet anomal du facteur de diffusion atomique (chapitre II-2.1.3). Cet effet en diffusion des rayons X aux petits ou aux grands angles apparait comme un effet particulièrement bien adapté à la discrimination entre les configurations chimiques de mélange, cœur/coquille ou Janus puisqu'en enregistrant l'intensité diffusée à différentes énergies proches du seuil d'absorption d'un des éléments constituant les particules (Co ou Ag), on peut exalter la contribution de l'autre élément (respectivement Ag ou Co) et ainsi révéler la configuration chimique, notamment Janus des nanoparticules. Cet effet peut être appliqué aux petits angles comme cela a été montré pour le système CoPt [Andreazza, 2012b], mais aussi aux grands angles. Ces informations sont très similaires à celles revues de la technique EFTEM mais peuvent être obtenues in situ.

Enfin, la mise en œuvre d'outil numérique, reproduisant spécifiquement les conditions cinétiques d'élaboration utilisées, est nécessaire pour comprendre les effets des paramètres de croissance (flux d'atomes, coefficient de diffusion sur le support, mobilité des atomes (diffusion interne) dans les particules) sur l'évolution thermodynamique des particules.

Bibliographie

Bibliographie

- [Ajayan, 1988] P. M. Ajayan, L.D Marks, Quasimelting and phases of small particles. *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 585-587.
- [Alloyeau, 2007] D. Alloyeau, C. Langlois, C. Ricolleau, Y. Le Bouar and A. Loiseau A, *Nanotechnology* 18 (2007) 375301
- [Alloyeau, 2009] D. Alloyeau, C. Ricolleau, C. Mottet, T. Oikawa, C. Langlois, Y. Le Bouar, N. Braidy and A. Loiseau, Size and shape effects on the order–disorder phase transition in CoPt nanoparticles, *Nature. Matter*, 8 (2009) 940.
- [Alloyeau, 2010] D. Alloyeau, G. Prévot, Y. Le Bouar, T. Oikawa, C. Langlois, A. Loiseau, and C. Ricolleau, Ostwald Ripening in Nanoalloys: When Thermodynamics Drives a Size-Dependent Particle Composition, *Phys. Rev. Lett* 105 (2010) 255901.
- [Allpress, 1967] J.G. Allpress, J.V. Sanders, *Surf. Sci.* 7 (1967) 1.
- [Amano, 2009] C. Amano, H. Niina, Y. Mikami, Molecular dynamics on silver cluster structures along the icosahedral noncrystalline and the cuboctahedral c.c.p. growth sequence, *J. Mol. Struct.* 904 (2009) 64.
- [Andreazza, 2012a] P. Andreazza, D. Alloyeau, C. Mottet, C. Ricolleau, Probing nanoalloys structure and morphology by x-ray scattering and absorption methods, in « Nanoalloys : Synthesis, Structure & Properties », Springer Eds, (2012).
- [Andreazza, 2012b] P. Andreazza, H. Khelfane, O. Lyon, C. Andreazza-Vignolle, A.Y. Ramos and M. Samah, Trends in anomalous small-angle X-ray scattering in grazing incidence for supported nanoalloyed and core-shell metallic nanoparticles, *Euro. Phys. J. ST*, 208, 237, 2012.
- [Antoniak, 2006] C. Antoniak, J. Lindner, M. Spasova, et al., Enhanced Orbital Magnetism in Fe₅₀Pt₅₀ Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006)117201-117204.
- [Armstrong, 2012] P. Armstrong, P. Wolfgang, Size effect in the elastic deformation behavior of metallic nanoparticles, *J. Nanopt Res* 14 (2012) 1288.
- [Arrii, 2004] S. Arrii, F. Morfin, A. J. Renouprez, and J.-L. Rousset, Oxidation of CO on Gold Supported Catalysts Prepared by Laser Vaporization: Direct Evidence of Support Contribution, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1199-1205.
- [Atanasov, 2009] I. Atanasov, M. Hou, Equilibrium ordering properties of Au-Pd alloys and nanoalloys, *Surf. Sci.* 603 (2009) 2639–2651.

- [Babonneau, 2009] D. Babonneau, Etude de matériaux nanostructures préparés par faisceaux d'ions, HDR, Université de Poitiers (2009).
- [Babonneau, 2010] D. Babonneau: "FitGISAXS: software package for modelling and analysis of GISAXS data using IGOR Pro", J. Appl. Cryst. 43 (2010) 929–936.
- [Baker, 2004] S. H. Baker, M. Roy, S.J. Gurman, S. Louch, A. Bleloch, C. Binns, Atomic structure of embedded Fe nanoclusters as a function of host matrix material: a synchrotron radiation study, J. Phys. : Condens. Matter. 16 (2004) 7813-7821.
- [Baletto, 2000] F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando, Reentrant Morphology Transition in the Growth of Free Silver Nanoclusters, Phys. Rev.Lett, 84 (2000) 24.
- [Baletto, 2001] F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando, Microscopic mechanisms of the growth of metastable silver icosahedra, J. Phys. Rev.B, 63 (2001) 155408.
- [Baletto, 2002a] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, and C.Mottet, Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters, J. Chem. Phys. 116 (2002) 3856.
- [Baletto, 2005] F. Baletto, R. Ferrando, Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects, Rev. Mod. Phys.77 (2005) 371.
- [Balletto, 2002b] F. Balletto, C.Mottet, R.Ferrando, Freezing of silver nanodroplets J. Chem. Phys. Lett, 354 (2002) 82.
- [Bansmann, 2005] J. Bansmann, ; S. H. Baker, C. Binns, J. A. Blackman, J.P. Bucher, Dorantes-Davila, J.; Dupuis, V.; Favre, L.; Kechrakos, D.; Kleibert, A.; K. H. Meiwes-Broer, G. M. Pastor, A. Perez, O.Toulemonde, K. N. Trohidou, J. Tuillon, Y. Xie, "Magnetic and Structural Properties of Isolated and Assembled Clusters". Surf. Sci. Rep.56 (2005), 189-275.
- [Barnard, 2009] A S. Barnard, Young N, Kirkland A I, van Huis M A, Xu H, Nanogold: a quantitative phase map ACS Nano 3 (2009) 1431.
- [Barnard, 2010] A.S. Barnard, Modelling of nanoparticles: approaches tomorphology and evolution Rep. Prog. Phys. 73 (2010) 086502.
- [Battzil, 2002] M. Battzil, and Koel. B. E, Deposition of silver on the Pt(1 0 0)-hex surface: kinetic control of alloy formation and composition by surface reconstruction, Surf. Sci. Lett 498 (2002) L85-L90.
- [Bauer, 1986] E. Bauer, J.H. Van Der Merwe, Structure and growth of cristalline superlattices: from monolayer to superlattice, Physical Review B33 (1986) 3657.
- [Bessot, 1985] J.J. Bessot, "Dépôt par évaporation sous vide." techniques de l'ingénieur, (1985)1655.

- [Bouet, 2006] N. Bouet, Croissance de nanoparticules CoxPt1-x : effets dus à l'échelle nanométrique, thèse de doctorat, Université d'Orléans (2006)
- [Boyer, 2010] P. Boyer, D. Ménard, M. Meunier, Nanoclustered Co-Au Particles Fabricated by Femtosecond Laser Fragmentation in Liquids, J. Phys. Chem. C2010, 114, 13497-13500.
- [Buffat, 1976] Ph. Buffat, J.P. Borel, Size effect on the melting temperature of gold particles, Phys. Rev. A 13(1976) 6.
- [Calvo, 2008] F. Calvo, E. Cottancin, M. Broyer, Segregation, core alloying, and shape transitions in bimetallic nanoclusters: Monte Carlo simulations, Phys.Rev. B 77 (2008), 121406.
- [Cambridge University] <http://www-hrem.msm.cam.ac.uk/research/EFTEM/EFTEM.html>
- [Castro, 1990] T. Castro, R. Reifemberger, E. Choi, R. P. Andres. Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters. Phys. Rev. B. 42 (1990) 13.
- [Cazayous, 2007] M. Cazayous, C. Langlois, T. Oikawa, C. Ricolleau, and A. Sacuto, Confocal Raman and TEM measurements at the same area on nanoparticles, Microelectron. Eng. 84 (2007) 419.
- [Chen, 1994] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, Magnetic properties of nanophase cobalt particles synthesized in inversed Micelles, J. Appl. Phys. 76 (1994) 10.
- [Ciuculescu, 2006] E.D. Ciuculescu, Synthèse et étude de propriétés de nanoparticules magnétiques de type cœur-coquille, thèse de Doctorat, Université de Toulouse III-Paul Sabatier (2006).
- [Cleveland, 1991] C.L. Cleveland, and U. Landman, The energetics and structure of nickel clusters: Size dependence, J. Chem. Phys. 94 (1991) 7376.
- [Cleveland, 1997] C. L. Cleveland, U. Landman, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, P. W. Stephens, R. L. Whetten, Structural evolution of smaller gold nanocrystals : the truncated decahedral motif, Physical Review Letters 79 (1997) 1873.
- [Crisan, 2003] O. Crisan, M. Angelakeris, N.K. Flevaris, N. Sobal, M. Giersig, Anisotropies in ferromagnetic nanoparticles: simulation and experimental approach, SENSOR ACTUAT A-PHYS A 106 (2003)130-133.
- [Crisan, 2006] O. Crisan, M. Angelakeris, K. Simeonidis, Th. Kehagias, Ph. Komninou, M. Giersig, N.K. Flevaris, Structure effects on the magnetism of AgCo nanoparticles, Acta Materialia 54 (2006) 5251–5260.

- [Cullity, 1956] B. D. Cullity, Elements of x-ray diffraction, Ed Addison-Wesley Publishing Co (1956).
- [De Crescenzi, 1987] De Crescenzi. M, M. Diociaiuti, L. Lozzi, P. Picozzi, and S. Santucci. Surface electron-energy-loss fine-structure investigation on the local structure of copper clusters on graphite. Phys. Rev. B, 35 (1987)5997-6003.
- [Deng, 2010] L. Deng, W.Y. Hu, H.Q. Deng, S.F. Xiao, Surface segregation and structural features of bimetallic Au-Pt nanoparticles, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 11026–11032.
- [Deng, 2011] L. Deng, W. Hu, H. Deng, S. Xiao, and J. Tang, Au-Ag Bimetallic Nanoparticles: Surface Segregation and Atomic-Scale Structure, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 11355-11363.
- [Dinega, 1999] D. P. Dinega, M. G. Bawendi, A Solution-Phase Chemical Approach to a New Crystal Structure of Cobalt, Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) n°=12.
- [Dinnebier, 2008] Dinnebier R.E., Billinge, S.J.L.: Powder diffraction: theory and practice, Royal Society of Chemistry. Royal Society of Chemistry, London (2008)
- [Dorfbauer, 2006] F. Dorfbauer, T. Schrefl, M. Kirschner, G. Hrkac, D. Suess, Nanostructure calculation of CoAg core-shell clusters, J. Appl. Phys. (2006) 99 08G706.
- [Doye, 2001] J. P. K. Doye, F. Calvo, Entropic Effects on the Size Dependence of Cluster Structure, Phys. Rev. B, 86 (2001) 16.
- [Doye, 2005] J. P. K. Doye, L. Meyer, Mapping the magic numbers in binary Lennard-Jones clusters, Phys. Rev. Lett 95 (2005) 063401.
- [Du, 2010] K. Du, Ernest. F et al, Expansion of interatomic distances in platinum catalyst nanoparticles, Acta Materialia 58 (2010) 836–845.
- [Dureuil, 2001a] V. Dureuil, C. Ricolleau, M. Gandais, C. Grigis, Phase transitions in Co nanoclusters grown by pulsed laser deposition, Eur. Phys. J. D 14 (2001) 83.
- [Dureuil, 2001b] V. Dureuil, Croissance et propriétés structurales de nanoparticules de Cobalt sur allumine amorphe, thèse de Doctorat, Paris: Université Paris 7 (2001).
- [Esnouf, 2011] C. Esnouf, Imagerie par diffusion incohérente :HAADF (STEM), Université de Lyon INSA Lyon (2011)
- [Farrow, 2009] Farrow C.L., Billinge, S.J.L.: Relationship between the atomic pair distribution function and small-angle scattering: implications for modeling of nanoparticles. Acta Crystallographica Section A 65, 232-239 (2009).
- [Favre, 2004] L. Favre, S. Stanescu, V. Dupuis et al, Nanostructured thin films from mixed magnetic Co-Ag clusters, Applied Surface Science 226 (2004) 265-270

- [Fournier, 2001] R. Fournier, Theoretical study of the structure of silver clusters, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 2165.
- [Frank, 1949] F.C. Frank, J.H. Van Der Merwe. *Proceeding of the Royal Society A, London*, (1949) 216.
- [Furukawa, 1962] Furukawa, K.: The radial distribution curves of liquids by diffraction methods. *Rep. Prog. Phys.* 25 (1962) 395.
- [Garcia-Bastida, 2005] A. J. Garcia-Bastida, J. Rivas, M.A. Lopez-Quintela, A. Gonzalez-Penedo, A. Traverse, Synthesis and structural characterization of Co immersed in Ag nanoparticles obtained by successive reactions in microemulsions, *Sci. Technol. Adv.Mater.* 6 (2005) 411–419.
- [Garcia-gutierrez, 2004] D. Garcia-gutierrez, C. gutierrez-wing, M. miki-yoshida, M. jose-yacaman, HAADF study of Au-Pt core-shell bimetallic nanoparticles, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 481–487.
- [Garcia-Gutierrez, 2005] D. Garcia-Gutierrez, C. Gutierrez-Wing, L. Giovanetti, J. Ramallo-Lopez, F. Requejo, and M. Jose-Yacaman, Temperature Effect on the Synthesis of Au-Pt Bimetallic Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), 3813-3821
- [Garcia-Pinila, 2009] M. A. Gracia-Pinilla, D. Ferrer, S. Mejia-Rosales, E.Pérez-Tijerina, Size-Selected Ag Nanoparticles with Five-Fold Symmetry, *Nanoscale Res Lett* (2009) 4:896–902.
- [Garcia-Torres, 2010] J. Garcia-Torres, Synthesis and characterization of Co@Ag core-shell Nanoparticles, *J. Nanopart, Res*, 12 (2010) 2189-2199.
- [Gaudry, 2003] M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Lerme', L. Arnaud, J. R. Huntzinger et al, Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 155409.
- [Goniakowski, 2006] J. Goniakowski, C. Mottet, G. Noguera, Non-reactive metal/oxide interfaces: from model calculations towards realistic simulations, *Phys. Stat. Sol. (b)* 243 (2006) n°= 11, 2516-2532
- [Granqvist, 1976] C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, Ultrafine metal particles, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) N°.5,
- [Guinier, 1955] A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-rays*, Wiley, New York (1955).
- [Guinier, 1963] A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. Freeman, San Francisco (1963)

- [Hall, 1991] B. D. Hall, M. Flüeli, R. Monot, J.-P. Borel, Multiply twinned structures in supported ultrafine silver particles observed by electron diffraction, *Physical Review B* 43, 3906 (1991).
- [Hall, 2000] B. D. Hall, Debye function analysis of structure in deiffraction from nanometer-sized particles, *Journal of Applied Physics* 87, 1666 (2000).
- [Hall, 2000a] B.D. Hall, D. Zanchet, D. Ugarte, Estimating nanoparticle size from diffraction measurements. *Journal of Applied Crystallography* 33(2000)1335-1341 (2000).
- [Hammer, 2002] B. Hammer, J. K. Norskov, Why gold is the noblest of all the metals, *Nature* 376 (2002) 238.
- [Harris, 1986] P J F. Harris, Sulphur-induced faceting of platinum catalyst particles, *Nature* 323 (1986) 792
- [Hofmeister, 1997] H. Hofmeister, Theil. S, Dubiel. M, Schuri. E, *Appl Phys. Lett* 70 (1997) 1694.
- [Hosemann, 1962] Hosemann, R., Bagchi, S.N.: *Direct Analysis of Diffraction by Matter*. North Hollande, Amsterdam (1962).
- [Huang, 2007] Huang. Z, Thomson. P, Di. S, Lattice contractions of a nanoparticle due to the surface tension : A model of elasticity, *J. Phys.Chem. Solids* 68 (2007) 530.
- [Ijima, 1986] S. Ijima, T. Ichiyashi, Structural instability of ultrafine particles of metals. *Phy. Rev. Lett.* 56 (1986) 616.
- [Ino, 1966] S. Ino, Epitaxial Growth of Metals on Rocksalt Faces Cleaved in Vacuum. II. Orientation and Structure of Gold Particles Formed in Ultrahigh Vacuum *J. Phys. Soc. Jpn.* 21(1966) 346.
- [Ino, 1967] S. Ino, and S. Ogawa. Multiply Twinned Particles at Earlier Stages of Gold Film Formation on Alkali halide Crystals *J. Phys. Soc. Jpn.* 22 (1967) 1365.
- [Ino, 1969] S. Ino, Stability of Multiply-Twinned Particles, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 27 (1969) 941.
- [Istvan, 2003] D. Istvan, and J. C. Hamilton, A two-component Frenkel–Kontorowa model for surface alloy formation, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) 1827–1836.
- [Jacobs, 1987] JWM . Jacobs, Schryvers D, A high-resolution electron microscopy study of photodeposited Pd particles on TiO₂ and their oxidation in air, *J Catal* 1987;103:436.
- [Jensen, 1998] P.Jensen, H. Larralde, M. Meunier, A. Pimpinelli, Growth of three-dimensional structures by atomic deposition on surfaces containing defects: simulations and theory, *Surf. Sci.* 412/413 (1998) 458.

- [Kalska-Szostko, 2012] B. Kalska-Szostko, M. Hilgendorff, M. Giersig, P. Fumagalli, CoxAg_{1-x} core-shell nanoparticles: magnetic and magneto-optical studies, *Appl Phys A*, (2012) DOI 10.1007/s00339-012-7298-3.
- [Kaszkur, 2000] Z. Kaszkur, Nanopowder diffraction analysis beyond the Bragg law applied to palladium. *Journal of Applied Crystallography* 33, 87-94 (2000).
- [Kiryukhin, 2007] V. Kiryukhin, E. P. Bernard, V. V. Khmelenko, R. E. Boltnev, N. V. Krainyukova, D. M. Lee, Noble-gas nanoclusters with fivefold symmetry stabilized in superfluid helium, *Physical Review Letters* 98, (2007) 195506.
- [Kitakami, 1996] O. Kitakami, T. Sakurai, Y. Miyashita, Y. Takeno, Y. Shimada, H. Takano, H. Awano, K. Ando and Y. Sugita, fine metallic particles for magnetic domain observations, *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 35, 1996: 1724-1728
- [Koch, 2005] S. A. Koch, G. Palasantzas, T. Vystavel, J. Th. M. De Hosson, Magnetic and structural properties of Co nanocluster thin films, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 085410.
- [Koga, 1998] K. Koga, Takeo, H., Ikeda, T., Ohshima, K.: In situ grazing-incidence x-ray-diffraction and electron-microscopic studies of small gold clusters. *Physical Review B* 57(7), (1998) 4053-4062.
- [Koga, 2004] K. Koga, Ikeshoji T and Sugawara K, Size- and temperature-dependent structural transitions in gold nanoparticles *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 115507.
- [Koga, 2006] K. Koga, Novel bidecahedral morphology in gold nanoparticles frozen from liquid *Phys. Rev. Lett* 96 (2006) 115501-4.
- [Kuo, 2002] K. H. Kuo, Mackay, Anti-Mackay, Double-Mackay, Pseudo-Mackay, and Related Icosahedral Shell Clusters, *Struct. Chem.* 13 (2002)N3/4, 221.
- [Kuo, 2005] C-L. Kuo, Clancy. P. Melting and freezing characteristics and structural properties of supported and unsupported Au nanoclusters, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005)13743-54.
- [Labato, 2009] I. Labato, J Rojas, C V Landauro, J Torres, Atomic and electronic structure transformations of silver nanoparticles under rapid cooling conditions, *J. Phys.:condens Matter*21 (2009) 055301.
- [Langlois, 2008] C. Langlois, et al. "Growth and structural properties de CuAg and CoPt bimetallic nanoparticles." *Faraday discussions* 138 (2008) 375.
- [Langlois, 2012] C. Langlois, Z. L. Li, J. Yuan, D. Alloyeau, J. Nelayah, D. Bochicchio, R. Ferrando, C. Ricolleau, Transition from core-shell to Janus chemical configuration for bimetallic nanoparticles, *Nanoscale* 4 (2012) 3381.

- [Lantiat-Baillargue, 2006] D. Lantiat-Baillargue, Morphologie et auto-organisation de nanoparticules d'argent dispersées dans des matrices diélectriques : influence sur les propriétés optiques, thèse de doctorat, Université de Poitiers (2006).
- [Laoufi, 2006] I. Laoufi, Structure, morphologie et activité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur TiO₂(110) : une étude in operando par GIXD et GISAXS au cours de l'oxydation du CO, thèse de doctorat, université Grenoble (2006).
- [Lazzari IsGisaxs] <http://ln-www.insp.upmc.fr/axe4/Oxydes/IsGISAXS/isgisaxs.htm>
- [Lazzari, 2002] R. Lazzari: "IsGISAXS: a program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis of supported islands", J. Appl. Cryst. 35 (2002) 406-421.
- [Lazzari, 2004] Rémi Lazzari, Gilles Renaud, Frédéric Leroy, La diffusion centrale de rayons X en incidence rasante ou comment regarder croître les nano-objets, Bulletin de la Société Française de Physique (2004).
- [Lemoine, 2012] A. Lemoine, Nanoparticules d'alliages : apport de la diffusion anormale des rayons X sur la détermination de leur structure, rapport de stage, CRMD 2012
- [Lequin, 2008] F. Lequin, thermodynamique des agrégats bimétalliques : surface, volume et effet de taille finie, thèse de doctorat (2008).
- [Leroy, 2004] 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).
- [Luo, 2008] W. Luo, W. Hu, S. Xiao, Size Effect on the Thermodynamic Properties of Silver Nanoparticles, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 2359-2369.
- [Mackay, 1962] A.L. Mackay, A dense non-crystallographic packing of equal spheres, Acta Cryst. 15 (1962) 916.
- [Mariscal, 2005] M M. Mariscal, S. A. Dassie, E. P. M. Leiva, Collision as a way of forming bimetallic nanoclusters of various structures and chemical compositions, J. Chem. Phys. 123 (2005) 184505.
- [Mariscal, 2008] M. M. Mariscal, N. A. Oldami, S.A. Dassie and E.P.M. Leiva, Atomistic computer simulations on the generation of bimetallic nanoparticles, Faraday Discuss 138 (2008) 89-104.
- [Marks, 1984] L.D. Marks, Surface structure and energetics of multiply twinned particles Phil. Mag. A, 49 (1984) 81.
- [Mayer, 1997] M. Mayer, SIMNRA User's guide. User guide, Garching Germany: Max-Planck-institut für Lasrphysik (1997).

- [Mayoral, 2010] M. Mayoral, H. Barron, R. Estrada-Salas, A. Vazquez-Duran and M. José Yacaman, Nanoparticle stability from the nano to the meso interval, *Nanoscale*, 2 (2010) 335.
- [Medasani, 2007] B. Medasani, Park. Y. H, Vasiliev. I, Theoretical study of the surface energy, stress, and lattice contraction of silver nanoparticles, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 235436.
- [Mehrer, 2007] H. Mehrer, *Diffusion in Solids*. Berlin: Springer, (2007).
- [Montano, 1984] Montano. P. A, Schulze. W, Tesche. B, Skenoy. G. K, Morrison. T. I, Extended x-ray-absorption fine study of Ag particles in solid argon, *Phys Rev. B* 30 (1984).
- [Mottet, 1997a] C. Mottet , G. Trégia, and B. Legrand, New magic numbers in metallic clusters an unexpected metal dependence, *Surf. Sci.*, 383 (1997) L719–L727
- [Mottet, 1997b] C. Mottet, Etude par simulation numérique d'agrégats libres mono- et bi-métalliques, Thèse de doctorat de l'université de la Méditerranée Aix-Marseille 2 (1997).
- [Mottet, 2004] C. Mottet et all, Taylor & Francis. Group, 77 (2004) 101.
- [Mottet, 2004] C. Mottet, J. Goniakowski, F. Baletto, R. Ferrando, G. Treglia, Modeling free and supported metallic nanoclusters: structure and dynamics, Taylor & Francis Group 77 (2004) 101.
- [Mottet, 2005] C. Mottet, G. Rossi, F. Baletto, et R. Ferrando. Single impurity effect on the melting of nanoclusters. *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 035501.
- [Mottet, 2009] C. Mottet, Modélisation de nanoparticules métalliques: effets de taille, d'environnement et d'alliage, HDR (2009)
- [Mullins, 1957] W. W. Mullins, Theory of thermal grooving, *Journal of Applied Physics* 28 (1957) 333.
- [Murali Mohan, 2010] Y Murali Mohan, K. Vimala, V. Thomas, K. Varaprasad, B. Sreedhar, S.K. Bajpai, K. Mohana Raju, Controlling of silver nanoparticles structure by hydrogel networks, *J. Colloid Interface Sci*, 342 (2010) 73.
- [Négrier, 2001] M. Négrier, J. Tuillon-Combes, V. Dupuis et all, Nanostructured Co-Ag and Co-Pt thin from clusters, *Philosophical Magazine A* (2001) 81, 12, 2855-2863
- [Nichols, 1965] F. A. Nichols, W. W. Mullins, Morphological changes of a surface of revolution due to capillarity induced surface diffusion, *Journal of Applied Physics* 36 (1965) 1826.

- [Parang, 2012] Z. Parang, A. Keshavarz, S. Farahi, Elahi, M. Ghoranneviss, A. Nasser, Preparation and investigation of optical, thermal, and electrochemical properties of Ag/Co nanoparticles, *Nano* 7 (2012), 12500061–12500069.
- [Parent, 1996] F. Parent, J. Tuaillon-Combes, L.B. Stern, et al, Giant magnétoresistance in Co-Ag granular films prepared by low-energy cluster beam deposition, *Phys. Rev. B* (1996) 55, 6
- [Parsina, 2010] I. Parsina, F. Baletto, Tailoring the Structural Motif of AgCo Nanoalloys: Core/Shell versus Janus-Like, *J. Phys.Chem. C* 114 (2010) 1504-1511.
- [Patil, 1993] A.N. Patil, D.Y. Paithankar, N. Otsuka, R.P. Andres, the minimum-energy structure of nanometer-scale gold clusters, *Z. Phys. D* 26 (1993) 135-137.
- [Pawlow, 1909] P.Z. Pawlow, Melting point dependence on the surface energy of a solid body, *Phys. Chem.* 65 (1909) 1.
- [Pedersen, 1997] J.S. Pedersen, Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting, *Adv. Colloid InterfaceSci.* 70, (1997)171-210.
- [Pellarin, 1994] M. Pellarin, B. Baguenard, J.L. Vialle, J. Lermé, M. Broyer, J. Miller, A. Perez, Evidence for icosahedral atomic shell structure in nickel and cobalt clusters. Comparison with iron clusters *Chem. Phys. Lett.* 217(1994) 349.
- [Penuelas, 2008a] J. Penuelas, P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, C. Mottet, H.C.N. Tolentino, M. De Santis, Controlling structure and morphology of CoPt through dynamical or static coalescence effects, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008)115502
- [Penuelas, 2008b] J. Penuelas, Evolution structural, morphologique et magnétique des nanoparticules de CoPt, thèse de doctorat, université d'Orléans (2008).
- [Penuelas, 2009] J. Penuelas, P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, C. Mottet, C., M. De Santis, H.C.N.Tolentino, Real-time icosahedral to fcc structure transition during CoPt nanoparticles formation. *European Physical Journal-Special Topics* 167, (2009) 19-25.
- [Popa, 1993] H. Popa, Nucleation, growth, and TEM analysis of metal particles and clusters deposited in UHV, *Catalysis Review Science and Engineering* 35, 359 (1993).
- [Porod, 1982] Porod in *Small angle X-ray Scattering* (eds. Glatter & Kratky). Academic Press, London (1982)
- [Portemont, 2006] C. Potemont, Etude de l'anisotropie d'échange dans des agrégats de cobalt nanométriques, thèse de doctorat (2006).
- [Qi, 2002] W.H. Qi, Wang. M. P, Su. Y. C, Size effect on the lattice parametres of nanoparticles, *J. Mater. Sci. Lett* 21 (2002) 877-878.

- [Qi, 2005] W.H. Qi, Huang. B. Y, Wang. M. P, Liu. Q. H, J. Mater Sci 40 (2005) 2737-2739
- [Qi, 2008] W. H. Qi, B.Y. Huang, M.P. Wang, F.X. Liu, Z.M. Yin, Freezing of silver cluster and nanowire: A comparison study by molecular dynamics simulation, Comput. Mater. Sci. 42 (2008) 517.
- [Qi, 2009] W.H. Qi, Huang. B. Y, Wang. M. P, Yin. Z. M, J. Nanopart Res 11 (2009) 575.
- [Qiang, 2009] W. Qiang, G.J. Li, D.G. Li, X. Lü, Evolution of three-shell onion-like and core-shell structures in (AgCo)₂₀₁ bimetallic clusters, J.C. He, Chin. Phys. B 18 (2009) 1843.
- [Rao, 2007] C.N.R. Rao, P.J. Thomas, and G.U. Kulkarni. Nanocrystals: Synthesis, properties and application, berlin: Springer, 2007.
- [Rauscher, 1999] M. Rauscher, R. Paniago, H. Metzger, Z. Kovats, J. Domke, H. D. Pfannes, J. Schulze, I. Eisele, Grazing incidence small angle x-ray scattering from free standing nanostructures, Journal of Applied Physics 86, 6763 (1999).
- [Reinhard, 1997a] D. Reinhard, B.D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti, R. Monot, Size-Dependent Icosahedral-to-fcc Structure Change Confirmed in Unsupported Nanometer-Sized Copper Clusters Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 1459.
- [Reinhard, 1997b] D. Reinhard, B.D. Hall, D. Ugarte, R. Monot, Size-independent fcc-to-icosahedral structural transition in unsupported silver clusters: An electron diffraction study of clusters produced by inert-gas aggregation. Phys. Rev. B 55(12) (1997) 7868-7881.
- [Renaud, 2009] 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.
- [Respaud, 1998] M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, and A. R. Fert, L. Thomas and B. Barbara, and all, Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles, Phys. Rev. B 57 (1998) 5.
- [Rivers, 2007] Rives. S, Simulation par dynamique moléculaire de la croissance et de la structure d'agrégats de cobalt ; Synthèse d'agrégats métalliques par ablation laser sous liquide et leur caractérisation. Thèse de doctorat 2007
- [Robach, 2000] O. Robach, Garreau, Y., Aid, K., Veron-Jolliot, M.B.: Corrections for surface X-ray diffraction measurements using the Z-axis geometry: finite size effects in direct and reciprocal space. Journal of Applied Crystallography 33, 1006-1018 (2000).
- [Rodriguez, 1996] Rodriguez. A., Amiens, C., Chaudret, B., Casanove, M.J., Lecante, P., Bradley, J.S.: Synthesis and isolation of cuboctahedral and icosahedral platinum

- nanoparticles. Ligand-dependent structures. *Chemistry of Materials* 8(8), 1978-1986 (1996).
- [Rossi, 2004] G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, A. Fortunelli, F. Baletto, and R. Ferrando, Magic Polyicosahedral Core-Shell Clusters, *Phy. Rev. Lett.* 93 (2004) n°=10.
- [Rossi, 2005] G. Rossi, R. Ferrando, A. Rapallo, A. Fortunelli, G. Moruzzi, B. C. Curley, L. D. Lloyd, R. L. Johnston, Global optimization of bimetallic cluster structures. II. Size-matched Ag-Pd, Ag-Au, and Pd-Pt systems, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 194309.
- [Rossi, 2007] G. Rossi, and Ferrando R, Freezing of gold nanoclusters into poly-decahedral structures, *Nanotechnology* 18 (2007) 225706
- [Rossi, 2009] G. Rossi, G. Schiappelli, R. Ferrando, Formation Pathways and Energetic Stability of Icosahedral Ag shell Co core Nanoclusters, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6 (2009).
- [Sakurai, 1999] M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama, K. Suzuki, Magic numbers in transition metal .Fe, Ti, Zr, Nb, and Ta. Clusters observed by time-of-flight mass spectrometry *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 235.
- [Shipway, 2000] A.N. Shipway, E. Katz, and I. Willner, Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications, *ChemPhysChem* 1, (2000) 18.
- [Shrivastava, 2007] S. Shrivastava, T. Bera, A. Roy, Gajendra Singh, P Ramachandrarao and D. Dash, Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles, *Nanotechnology*, 18 (2007) 225103.
- [Snouf, 2011] <http://docinsa.insa-lyon.fr/polycop/download.php?id=170621&id2=9>
- [Sobal, 2002] S. Sobal, M. Hilgendorff, H. Mothwald, M. Giersig, M. Spasova, T. Radetic, M. Farle, Synthesis and Structure of Colloidal Bimetallic Nanocrystals: The Non-Alloying System Ag/Co, *NANO LETT* 2 (2002) 621-624.
- [Srevatsan, 2010] M. Srevatsan, M. Haataja, Phase-Field Crystal Modeling of Compositional Domain Formation in Ultrathin Films, *Phys. Rev. Lett* 105 (2010) 126101.
- [Stevens, 1995] J. L. Stevens, and R. Q. Hwang, Strain Stabilized Alloying of Immiscible Metals in Thin Films, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 2078.
- [Steyer, 1991] A. Steyer ; P. Guenoun, D. Beysens, C. M. Knobler, Growth of droplets on a substrate by diffusion and coalescence, *Physical Review A* 44 (1991) 8271.
- [Stranski, 1938] I.N. Stranski, L. Krastanov. *Math.-Naturwiss. Kl.* 146, 1938: 797.
- [Sun, 2000] S. Sun S., C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices, *Science*, 287(2000) 5460.

- [Sun, 2006] Q. Sun, A.K. Kandalam, Q. Wang, P. Jena, Y. Kawazoe, M. Marquez, Effect of Au coating on the magnetic and structural properties of Fe nanoclusters for use in biomedical applications: A density-functional theory study Phys. Rev. B 73 (2006) 134409.
- [Susha, 1999] A. Susha, D.Sul, M. Giersig, The preparation of ordered colloidal magnetic particles by magnetophoretic deposition, Nanostructures: Physics and Technology. 7th International Symposium. St. Petersburg, Russia, June 14-18, 1999.
- [Takagi, 1954] M. Takagi, Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films J. Phys. Soc. Jpn. 9 (1954) 359.
- [Thayer, 2001] G. E. Thayer, V. Ozolins, A. K. Schmid, N. C. Bartelt, M. Asta, J. J. Hoyt, S. Chiang, and R. Q. Hwang, Role of Stress in Thin Film Alloy Thermodynamics: Competition between Alloying and Dislocation Formation, Phys. Rev. Lett. 86 (2001), 660.
- [Tian, 2008] Z. Tian, R. Liu, H. Liu, C. Zheng, Z. Hou, P. Peng, Molecular dynamics simulation for cooling rate dependence of solidification microstructures of silver, J. Non-cryst. Solids. 354 (2008) 3705.
- [Tranchant, 2007] J. Tranchant, Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron post-ionisée pour l'ingénierie de contraintes cas du MoCr et de Nano-Canaux de Carbone, thèse de doctorat, Université de Nantes (2007).
- [Tuaille-Combes, 2004] J. Tuaille-Combes, O. Boisson, E. Bernstein et al, Extraordinary Hall effect and X-ray photoemission studies of two dimensional films of magnetic nanoclusters, Applied Surface Science 226 (2004) 321-326
- [Tuaille-Combes, 2013] J. Tuaille-Combes, E. Bernstein, O. Boisson, P. Mélinon, Monitoring the core shell structure in bimetallic clusters: the case of CoAg, Chemical Physics Letters 564 (2013), 65-68
- [Van Hoof, 2004] T. Van Hoof, M. Hou, Atomic scale models of Co-Ag mixed nanoclusters at thermodynamic equilibrium, Eur. Phys. Rev. J. D (2004) 29, 33-38.
- [Van Hoof, 2005] T. Van Hoof, and M. Hou, structural and thermodynamic properties of Ag-Co nanoclusters, Phys. Rev. B 72 (2005) 115434
- [Van-Hoof, 2005] T. Van-Hoof, M. Hou, Structural and thermodynamic properties of Ag-Co nanoclusters, Phys. Rev. B (2005) 72, 115434.
- [Venable, 1973] J. A. Venables, Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics, Phil. Mag. 27 (1973) 697-738

- [Vermaak, 1968] J.S. Vermaak, C.W. Mays, D. Kuhlmann-Wilsdorf, On surface stress and surface tension, I. Theoretical considerations, *Surf. Sci.* Vol. 12 (1968) 128.
- [Villain, 1995] J. Villain, A. Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*, Coll. Aléa Saclay, Eyrolles (1995).
- [Virot, 2006] L. Virot, P. Andreazza, XDSS software, (2006).
- [Vogel, 1993] Vogel, W., Rosner, B., Tesche, B.: Structural investigations of Au₅₅ organometallic complexes by X-ray-powder diffraction and transmission electron microscopy. *Journal of Physical Chemistry* 97(45), 11611-11616 (1993).
- [Volk, 2013] A. Volk, P. Thaler, M. Koch, E. Fisslthaler, W. Grogger, W.E. Ernst, High resolution electron microscopy of Ag-clusters in crystalline and non-crystalline morphologies grown inside superfluid helium nanodroplets, *J Chem Phys.* 138 (2013) 214312.
- [Volmer, 1926] M. Volmer, A. Weber. *Z. Physik. Chem.* 119 (1926) 277.
- [Wasserman, 1970] Wasserman. H. J, Vermaak. J. S, On the determination of a lattice contraction in very small silver, *Surf Sci* 22 (1970) 164-172.
- [Wiley, 2005] B. Wiley, Sun Y, Mayers B and Xia Y, Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver, *Chem. Eur. J.* 11(2005) 454–463.
- [Williams, 1996] B. Williams and C. Barry Carter, *transmission electron microscopy*. Ed. Plenum, New York (1996) 1 à 4
- [Xiao, 2006] S. F. Xiao, W. Y. Hu and J. Y. Yang, *J. Chem. Phys.*, 2006, 125, 184504.
- [Xiong, 2011] S. Xiong, W. Qi, Y. Cheng, B. Huang, M. Wang, Y. Li, Universal relation for size dependent thermodynamic properties of metallic nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 10652–10660.
- [Xu-Yang, 2012] X. Xu-Yang, Hcp-icosahedron structural transformation induced by the change in Ag concentration during the freezing of $(CoAg)_{501}$ clusters, *Chin. Phys. B* 21 (2012) 046102.
- [Yoneda, 1963] Y. Yoneda, Anomalous surface reflexion of x rays, *Physical Review* 131, 2010 (1963).
- [Yoon, 2005] B. Yoon, H. Hakkinen, U. Landmann, A. S. Worz, J. M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, U. Heiz, Charging effects on bonding and catalyzed oxidation of CO on Au₈ clusters on MgO, *Science* 307 (2005) 403.
- [Zhang, 2011] Z. Zhang, J. Feng, Z. Wang, F. Yang, Q. Guo et al, Guided growth of Ag nanoparticles on SrTiO₃ (110) surface, *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 144702.

- [Zhou, 2005] S. Zhou, B. Varughese, B. Eichhorn, G. Jackson, and K. McIlwrath, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 4539.
- [Zinke, 1992] M. Zinke-Allmang, L. C. Feldman, M. H. Grabow, Clustering on surfaces, *Surface Science Reports* 16 (1992) 377.

Zeinab.KATAYA

Effets de température sur les nanoparticules de CoAg : Structure et effets de ségrégation

Cette étude a pour objectif de comprendre comment les effets de température, de cinétiques de croissance, ou les effets d'environnement peuvent influencer la structure (cristalline ou non cristalline) et la configuration chimique (mélange/ ségrégation/ séparation de phase) de nanoparticules supportées d'Ag et de CoAg.

Pour cela, des nanoparticules de CoAg de différentes tailles et compositions ont été préparées par condensation sous ultravide selon différents modes de croissance (co-dépôt ou dépôts séquentiels des deux métaux). Afin d'accéder à l'ensemble des caractéristiques des nanoparticules, des techniques complémentaires ont été couplées: la diffusion de rayons X aux petits et aux grands angles en incidence rasante et les techniques de microscopie en mode d'imagerie haute résolution ou filtrée en énergie.

L'analyse préliminaire de particules d'Ag a montré l'existence de structures cristallines et non cristallines (icosaédriques) pour les petites (2-2.5nm) et grandes tailles (6-8nm). Une dominance de la structure décaédrique a été montrée entre ces deux extrêmes. Cette dernière disparaît complètement lors de l'élaboration en température.

Pour le système bimétallique Co-Ag, à température ambiante et indépendamment de la taille, de la composition et du mode d'élaboration, les nanoparticules présentent une ségrégation avec une configuration de type cœur d'argent entouré d'une coquille plus ou moins continue à base de Co métallique et d'oxyde de Co. Lorsque les échantillons sont soumis à un traitement thermique, une transition s'opère conduisant à une ségrégation plus importante de type Janus

Mots clés : nanoparticules, structure, ordre chimique, CoAg, température, cœur/coquille, Janus.

Temperature effects on CoAg nanoparticles: structure and segregation effects

This study aims to understand how the temperature, the kinetic growth conditions or the environment can influence the structure (crystalline or non-crystalline) and the chemical order (mixing/ segregation/ phase separation) of Ag and CoAg supported nanoparticles.

Different samples of CoAg nanoparticles with different sizes and compositions were prepared by condensation under ultrahigh vacuum with different growth modes (co-deposition or sequential deposition of the two metals) and different thermal treatments. To access all the characteristics of the nanoparticles, complementary techniques were coupled: the X ray scattering at small and wide angles under grazing incident X Ray beam and the electron microscopy techniques: (high resolution and energy filtered modes).

Preliminary analysis of Ag particles prepared at room temperature showed the existence of crystalline and non-crystalline (icosahedral) structures for small (2-2.5nm) and large sizes (6-8nm). A dominant feature of the decahedral structure was shown between these two extremes. This structure disappears completely when increasing elaboration temperature.

For the bimetallic Co-Ag system, at room temperature and independently of the size, composition and growth mode, the nanoparticles present a segregated configuration with a silver core surrounded by a more or less continuous shell, based on metallic Co or cobalt oxide. After heating the samples, a transition takes place, leading to a more important segregation such as Janus one.

Keywords: nanoparticles, structure, chemical order, CoAg, temperature, core/shell, Janus.

CENTRE DE RECHERCHE SUR LA MATIERE DIVISEE



**CNRS - Université d'Orléans
1b rue de la férollerie
45071 Orléans Cedex 2**

