



**HAL**  
open science

# Evolution structurale, morphologique et magnétique de nanoparticules de CoPt

J. Penuelas

► **To cite this version:**

J. Penuelas. Evolution structurale, morphologique et magnétique de nanoparticules de CoPt. Physique [physics]. Université d'Orléans, 2008. Français. NNT: . tel-00370406v2

**HAL Id: tel-00370406**

**<https://theses.hal.science/tel-00370406v2>**

Submitted on 24 Mar 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES**  
**Centre de Recherche sur la Matière Divisée**

**THÈSE** présentée par :

**José PENUELAS**

soutenue le : 23 octobre 2008

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

Discipline/ Spécialité : Sciences des matériaux

## **Évolution structurale, morphologique et magnétique de nanoparticules de CoPt**

**THÈSE dirigée par :**

**M. Jean- Michel GUET**

**Mme. Caroline ANDREAZZA**

Professeur, Université d'Orléans

Maitre de Conférences, Université d'Orléans

**RAPPORTEURS :**

**Mme. Véronique PIERRON-BOHNES**

**M. Yves GARREAU**

Directeur de Recherche, CNRS

Professeur, Université Paris 7

---

**JURY :**

**Mme. Véronique PIERRON-BOHNES**

**M. Yves GARREAU**

**M. Robert MOREL**

**M. Jean- Michel GUET**

**Mme. Caroline ANDREAZZA**

Directeur de Recherche, CNRS

Professeur, Université Paris 7

Ingénieur, CEA Grenoble

Professeur, Université d'Orléans

Maitre de Conférences, Université d'Orléans



## *Remerciements :*

*Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe agrégats et nanostructures du Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CRMD) entre septembre 2005 et octobre 2008 dans le cadre d'un financement du ministère de l'éducation nationale, de l'enseignement supérieur et de la recherche. Pour leur accueil, je remercie Marie-Louise Saboungi professeur à l'université d'Orléans et directrice du CRMD ainsi que l'ensemble du personnel du laboratoire.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux membres du jury pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail et d'y porter un réel intérêt : Véronique Pierron-Bohnes, directrice de recherche à l'Institut de Physique et Chimie de Strasbourg qui a tenu le double rôle de président du jury et de rapporteur de cette thèse ; Yves Garreau, professeur à l'université Paris Diderot qui a rapporté ce travail ; Robert Morel ingénieur au Commissariat à l'Energie Atomique de Grenoble pour ces questions pertinentes lors de la soutenance. Je remercie également Eric Millon du Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés à Orléans qui n'a malheureusement pas pu être présent le jour de la soutenance.*

*Je remercie Caroline Andreazza et Jean-Michel Guet pour avoir été mes directeurs de thèse et m'avoir soutenu pendant ces années. Je remercie tout particulièrement Caroline pour s'être investit pleinement dans cette thèse tout en me laissant des initiatives, ses compétences en microscopie électronique en transmission et sa clairvoyance scientifique ont été d'un apport inestimable. Un grand merci à Pascal Andreazza pour avoir co-encadré ce travail et pour son fort investissement dans cette thèse. Ses connaissances scientifiques dans tout les domaines, sa persévérance et son ouverture d'esprit m'ont beaucoup appris. Merci pour avoir toujours répondu à mes nombreuses questions. Ce fut un plaisir de travailler avec vous deux.*

*Je remercie Nathalie Bouet dont la thèse a précédé la mienne, pour son travail sur la manip de dépôt sous ultravide, Abdelkarim Ouerghi qui m'a aidé à débiter ma thèse pour m'avoir appris tant de chose et pour nos fructueuses collaborations, Toum Cam pour ses compétences techniques sur la manip UHV et sur les rayons X, Alain Pinault pour notre travail sur les siliciures et les conseils sur les processus de diffusion dans les métaux, Marilène Vayer pour son aide sur l'AFM à la fois pour m'apprendre la technique et pour m'aider à acquérir les images, Roland Benoit pour notre cohabitation dans la salle de manip et pour m'avoir aidé à utiliser l'XPS, Mouny Estrade Szwarckopf pour m'avoir beaucoup aidé sur l'interprétation des spectres XPS et m'avoir fait part de ses connaissances sur le carbone.*

*Ce travail est le fruit de nombreuses collaborations.*

*Au CME, centre de microscopie électronique d'Orléans, je remercie Annie Richard et Dominique Jalabert. Je tiens à exprimer ma gratitude à Thierry Sauvage et Jean-Charles Dumont du*

CEMHTI pour leur aide lors des manip de RBS tout au long de ces trois années. Merci à Hélio Tolentino et Maurizio de Santis de l'institut Néel pour l'accueil sur la ligne BM32 à l'ESRF mais aussi pour notre collaboration afin d'interpréter les données de diffraction des rayons X, je remercie en particulier Hélio et Aline Ramos pour avoir discuté avec moi de l'ensemble des résultats dans cette thèse et avoir accepté de passer quelques échantillons au SQUID, merci à Aline pour son aide et ses conseils sur l'EXAFS. Les expériences d'EXAFS ont été réalisées à l'ESRF sur la ligne BM30b, je suis très reconnaissant à Vivian Nassif, Olivier Proux, Jean Louis Hazzeman, pour l'accueil enthousiaste sur la ligne et aussi la formation FAME+ qui m'a aidé à comprendre les mystères de l'EXAFS. J'ai beaucoup apprécié notre collaboration avec Christine Mottet du Centre Interdisciplinaire des Nanosciences de Marseille qui a réalisé les simulations numériques, son approche a permis une bonne interprétation des résultats expérimentaux. Je remercie Jacques Gierak et Eric Bourhis du Laboratoire de Photonique et Nanostructures pour notre collaboration sur l'irradiation des particules et le nanopaterning des surfaces réalisé avec le nanoFIB. Je tiens à exprimer ma gratitude à Niels Keller et Yves Dumont du GEMAC à Versailles pour leur aide lors des mesures SQUID, merci pour m'avoir offert de nombreux accès au SQUID du laboratoire, avoir pris le temps de m'assister dans les mesures, mais aussi de s'être intéressé au sujet. Enfin je n'oublie pas les mesures de résonance ferromagnétique même si elles n'ont pas abouties, réalisées à l'Institut des Nanosciences de Paris. Je remercie Hamid Kachkachi de l'université de Perpignan pour ses idées et ses interprétations en ce qui concerne le magnétisme des nanoparticules. Les expériences de XMCD ont été réalisées au synchrotron BESSY à Berlin sur la ligne PGM UE 46, je remercie Paolo Imperia de l'ANSTO pour son entrain et le temps passé pour faire les mesures et les analyses des données. Au CRMD je remercie Nicole et Jennifer pour leur aide avec tout ce qui concerne l'administration et leur bonne humeur, Philippe Badets de l'atelier mécanique qui a construit des pièces mécaniques du dispositif ultravide, Fabienne Méducin pour sa relecture à distance de la thèse. Je remercie les stagiaires avec qui j'ai travaillé durant ces années de thèse : Averell, Léopold, Céline et Sébastien.

Je tiens à saluer mes camarades thésards et postdocs acteur de la vie du CRMD : Tri, Kévin, Edouard, Frédéric, Sébastien, Ludovic, Iréna, Mathieu, Hinda, Shadan, Yasin, Nani, Roman, Marie-Pierre, Haytam, Houcine, Jérôme, Riçal, Fatima, Julien, Romain, Gérald, Vincent, Nathalie, Amina ; je n'oublierai pas les bons moments passés ensemble.

Merci à mes amis : David, Camille, Aminte, Aurélie, Benoit, Beric, Julien B, Brice, Luan, Olivier Cab, Carole, Delphine, Edith, Fabien, Philippe, Florian, Hans, Jeremy, Jean, Jean-Eudes, les Rastacretes, Julien, Latifa, Laurent, Mamate, Marlène, Martine, Mass, Noémie, Ophélie, Sylvain H, Sylvain R, Vanessa.

Enfin, je voudrais chaleureusement remercier ma famille pour son indispensable soutien pendant toutes ces années.

# Table des matières

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introduction</b>                                    | <b>5</b>  |
| 1.1      | Généralités et contexte . . . . .                      | 5         |
| 1.2      | Diagramme de phase de l'alliage CoPt massif . . . . .  | 7         |
| 1.3      | Structure géométrique des nanoparticules . . . . .     | 8         |
| 1.4      | Nanoparticules bimétalliques . . . . .                 | 12        |
| 1.5      | Nanoparticules de cobalt-platine . . . . .             | 12        |
| 1.6      | Problématique . . . . .                                | 14        |
| 1.7      | Plan de thèse et moyens mis en œuvre . . . . .         | 15        |
| <b>2</b> | <b>Élaboration</b>                                     | <b>17</b> |
| 2.1      | Les méthodes d'élaboration de nanoparticules . . . . . | 18        |
| 2.1.1    | Méthodes de synthèse chimique . . . . .                | 18        |
| 2.1.2    | Méthodes de synthèse physique . . . . .                | 21        |
| 2.2      | Croissance des nanoparticules . . . . .                | 25        |
| 2.2.1    | Modes de croissance . . . . .                          | 25        |
| 2.2.2    | Processus élémentaires de nucléation . . . . .         | 26        |
| 2.2.3    | Phénomènes de croissance et de coalescence . . . . .   | 28        |
| 2.3      | Dispositif de croissance . . . . .                     | 30        |
| 2.3.1    | Le bâti ultravide . . . . .                            | 30        |
| 2.3.2    | Calibration des sources . . . . .                      | 32        |
| 2.4      | Préparation des échantillons . . . . .                 | 33        |
| 2.4.1    | Substrats . . . . .                                    | 33        |
| 2.4.2    | Couche de protection . . . . .                         | 34        |
| 2.4.3    | Bilan . . . . .  | 36        |
| <b>3</b> | <b>Techniques expérimentales</b>                       | <b>39</b> |
| 3.1      | Généralités . . . . .                                  | 40        |
| 3.2      | Microscopie Électronique en Transmission . . . . .     | 41        |
| 3.3      | Diffusion des rayons X . . . . .                       | 44        |
| 3.3.1    | Intensité diffusée (approximation de Born) . . . . .   | 45        |

## TABLE DES MATIÈRES

---

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 3.3.2    | L'incidence rasante . . . . .   | 45        |
| 3.3.3    | Diffusion aux petits angles en incidence rasante . . . . .                | 48        |
| 3.3.4    | Diffusion aux grands angles . . . . .                                     | 52        |
| 3.3.5    | Dispositif expérimental . . . . .   | 57        |
| 3.3.6    | Méthode d'analyse des données de diffusion des rayons X . . . . .         | 58        |
| 3.4      | Absorption des rayons X . . . . .   | 64        |
| 3.4.1    | Extended X-ray Absorption Fine Structure : EXAFS . . . . .                | 64        |
| 3.4.2    | Les lignes de lumière . . . . .   | 66        |
| 3.4.3    | Méthode d'analyse des données . . . . .                                   | 67        |
| 3.4.4    | Échantillon massif . . . . .  | 69        |
| 3.5      | Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford . . . . .                   | 73        |
| 3.5.1    | Principe . . . . .  | 73        |
| 3.5.2    | Dispositif expérimental . . . . .   | 75        |
| <b>4</b> | <b>Croissance et structure</b> . . . . .                                  | <b>77</b> |
| 4.1      | Élaboration à température ambiante . . . . .                              | 78        |
| 4.1.1    | Mécanismes de croissance . . . . .  | 78        |
| 4.1.2    | Structure des nanoparticules . . . . .                                    | 82        |
| 4.1.3    | Bilan . . . . .   | 89        |
| 4.2      | Élaboration en température . . . . .                                      | 89        |
| 4.2.1    | Croissance et mobilité des particules . . . . .                           | 89        |
| 4.2.2    | Transition structurale et défauts . . . . .                               | 94        |
| 4.2.3    | Bilan . . . . .   | 98        |
| 4.3      | Effet du recuit . . . . .   | 98        |
| 4.3.1    | Recuit à température fixe . . . . .                                       | 99        |
| 4.3.2    | Recuit à température croissante . . . . .                                 | 101       |
| 4.3.3    | Transition structurale . . . . .  | 103       |
| 4.3.4    | Bilan . . . . .   | 113       |
| 4.4      | Effet de la composition : Cas de $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ . . . . . | 113       |
| 4.4.1    | Évolution morphologique en fonction de la composition . . . . .           | 114       |
| 4.4.2    | Transition structurale et mise en ordre . . . . .                         | 116       |
| 4.4.3    | Bilan . . . . .   | 119       |
| 4.5      | Diminution de la température de mise en ordre . . . . .                   | 119       |
| 4.5.1    | Introduction . . . . .  | 119       |
| 4.5.2    | L'irradiation par des ions $\text{Ga}^+$ . . . . .                        | 120       |
| 4.5.3    | Dopage par Ag . . . . .   | 126       |
| 4.5.4    | Bilan . . . . .   | 131       |
| 4.6      | Conclusion . . . . .  | 131       |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| <b>5</b> | <b>Corrélations structure / magnétisme</b>                                | <b>135</b> |
| 5.1      | Introduction . . . . .  | 135        |
| 5.1.1    | Quelques comportements magnétiques à l'échelle macroscopique . . .        | 136        |
| 5.1.2    | Énergie d'anisotropie magnétique . . . . .                                | 139        |
| 5.1.3    | Effet de taille dans les nanostructures magnétiques . . . . .             | 142        |
| 5.2      | Techniques expérimentales . . . . .                                       | 150        |
| 5.2.1    | Dichroïsme magnétique circulaire des rayons X . . . . .                   | 150        |
| 5.2.2    | Magnétométrie SQUID . . . . .   | 156        |
| 5.3      | Nano-alliages . . . . .   | 159        |
| 5.3.1    | Effet de composition . . . . .  | 159        |
| 5.3.2    | Effet de taille . . . . .   | 161        |
| 5.3.3    | Effet du recuit . . . . .   | 164        |
| 5.3.4    | Bilan . . . . .   | 170        |
| 5.4      | Système cœur / coquille . . . . .   | 171        |
| 5.4.1    | Effet de l'épaisseur de la coquille . . . . .                             | 171        |
| 5.4.2    | Comparaison entre les nanoparticules d'alliage et cœur / coquille . . . . | 175        |
| 5.4.3    | Recuit d'un échantillon cœur / coquille . . . . .                         | 177        |
| 5.4.4    | Bilan . . . . .   | 178        |
| <b>6</b> | <b>Conclusion générale</b>  | <b>179</b> |
| 6.1      | Structure et morphologie . . . . .  | 180        |
| 6.2      | Magnétisme . . . . .  | 185        |
| 6.3      | Quelques perspectives . . . . .   | 188        |
| <b>A</b> | <b>Étude des siliciures</b>   | <b>207</b> |
| A.1      | Contexte de l'étude . . . . .   | 207        |
| A.2      | Croissance en température . . . . .                                       | 207        |
| A.2.1    | Résultats . . . . .   | 208        |
| A.2.2    | Discussion . . . . .  | 217        |
| A.3      | Perspectives . . . . .  | 219        |
| <b>B</b> | <b>Publications</b>   | <b>223</b> |



*TABLE DES MATIÈRES*

---

# Chapitre 1

## Introduction

### Sommaire

---

|   |    |
|---|----|
| 1.1 Généralités et contexte . . . . .                     | 5  |
| 1.2 Diagramme de phase de l'alliage CoPt massif . . . . . | 7  |
| 1.3 Structure géométrique des nanoparticules . . . . .    | 8  |
| 1.4 Nanoparticules bimétalliques . . . . .                | 12 |
| 1.5 Nanoparticules de cobalt-platine . . . . .            | 12 |
| 1.6 Problématique . . . . .                               | 14 |
| 1.7 Plan de thèse et moyens mis en œuvre . . . . .        | 15 |

---

### 1.1 Généralités et contexte

Une nanoparticule est un assemblage de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes, soit un objet d'une taille de l'ordre du nanomètre. Les nanoparticules se situent donc à une échelle entre la matière macroscopique et les atomes ou molécules. Par leur taille, ces objets possèdent des propriétés qui peuvent être différentes des matériaux macroscopiques. Un des exemples les plus connus est celui de l'or. En effet sous sa forme macroscopique ce métal est chimiquement inerte [Hammer 2002], alors que sous forme de nanoparticules, l'or agit comme un catalyseur permettant d'oxyder le monoxyde de carbone [Chen 2004a, Yoon 2005]. Il en va de même dans le domaine de l'optique, où la réduction de la taille de métaux nobles crée une bande d'extinction modulable avec la taille. Cette propriété a été utilisée dans la coloration du verre depuis des siècles, avant d'autres voies d'applications dans des domaines variés (thérapie locale du cancer [Hirsch 2003], stockage optique de l'information [Ditlbacher 2000], opto-électronique [Barnes 2003]).

Les deux paramètres qui sont à la base de l'intérêt des nanoparticules, *i.e.* la réduction de volume (confinement des atomes) et l'augmentation du rapport surface / volume (coordinance

des atomes) sont également mis à profit dans le cas des nanoparticules magnétiques à base de métaux  $3d$ , dans des domaines comme la détection biomoléculaire [Tansil 2006], l'imagerie par résonance magnétique [Lee 2006], l'hyperthermie [Fortin 2008], la spintronique [Huang 2005] ou le stockage de l'information [Wang 2005]. Concernant cette dernière application, l'un des enjeux majeurs est d'augmenter la capacité de stockage des disques durs, c'est-à-dire de diminuer la taille des entités élémentaires stockant l'information. Dans ce cadre il a été proposé d'utiliser des nanoparticules d'alliage FePt comme support de l'enregistrement magnétique [Sun 2000]. Le principe est qu'une nanoparticule peut enregistrer une information binaire via son aimantation<sup>1</sup>. Cela nécessite d'utiliser des nanoparticules ferromagnétiques de petite taille. Or lorsque la taille des nanoparticules se réduit, une transition s'opère d'un état ferromagnétique vers un état superparamagnétique, qui ne peut plus stocker d'information à température ambiante. Dans le cadre de l'enregistrement magnétique le problème du superparamagnétisme a conduit à l'étude des alliages CoPt et FePt. Ces alliages, étudiés depuis longtemps sous forme macroscopique en raison de propriétés magnétiques originales [Néel 1932], le sont depuis quelques années sous forme de couches minces ou de nanoparticules. L'un des attraits principaux de cet alliage vient du fait qu'il possède une anisotropie magnétique élevée, c'est-à-dire que son aimantation est fortement unidirectionnelle. À l'origine de ce phénomène on trouve l'hybridation des orbitales électroniques  $3d$  du cobalt (ou du fer) avec celles du platine ( $5d$ ) et le couplage spin orbite sur le platine. Plus l'anisotropie magnétique est grande et plus les nanostructures peuvent conserver un état ferromagnétique à faible taille.

Ce contexte applicatif a été le justificatif du démarrage de nombreuses études d'abord sur FePt puis sur CoPt tant au niveau international que national, où la communauté des nano-alliages magnétiques est très importante. L'intérêt s'est d'abord concentré sur les méthodes de fabrication de ces nanoparticules avec une caractérisation sommaire de leur structure et de leurs propriétés magnétiques. Mais devant la diversité des résultats très dépendants de la méthode de fabrication, les efforts se sont concentrés sur le contrôle de la distribution en taille et de la structure des nanoparticules conduisant à des études fondamentales permettant de comprendre certains mécanismes physiques spécifiques de l'échelle nanoscopique.

Pour notre part, nous avons choisi une technique de fabrication (l'évaporation sous ultravide) modulable, permettant un contrôle reproductible de la taille, de la densité et de la composition des nanoparticules de CoPt. L'idée était de comprendre puis de maîtriser les évolutions morphologiques et structurales des nanoparticules, essentiellement de composition  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ , en température sous forme d'alliage ou de systèmes cœur / coquille avec suffisamment de précision pour espérer comprendre l'origine des comportements magnétiques de telle ou telle assemblée de particules.

Cette thèse conduite au sein de l'équipe "Agrégats et Nanostructures" fait suite aux travaux de la thèse de N. Bouet [Bouet 2006] qui s'est intéressée, avec la même technique d'élaboration aux mécanismes de croissance, à température ambiante, et aux évolutions structurales en

---

1. Avec ces deux états différents, le sens de l'aimantation définissant le bit 1 ou 0.

fonction de la composition  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ .

## 1.2 Diagramme de phase de l'alliage CoPt massif

À haute température les composés binaires CoPt cristallisent en formant une série continue de solutions solides de structure cubique à faces centrées (cfc) chimiquement désordonnées sur toute la gamme de composition (figure 1.1). Les atomes de cobalt et de platine occupent des positions aléatoires, c'est-à-dire que la probabilité d'occupation d'un atome de cobalt ou de platine sur un nœud du réseau dépend seulement de la concentration des éléments. Comme on le voit sur la figure 1.1, pour des températures inférieures à environ  $825^\circ\text{C}$  l'alliage CoPt forme des phases chimiquement ordonnées :  $\text{L1}_2$  pour  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$  et  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$  et  $\text{L1}_0$  pour la composition  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  [Dahmani 1985, Leroux 1988, Ducastelle 1999]. Pour notre part, nous nous sommes intéressés plus spécialement à la composition  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ . Pour cette composition la phase chimiquement ordonnée  $\text{L1}_0$  peut être vue comme un empilement successif de monocouches de cobalt et de platine suivant l'axe cristallographique  $c$  (voir figure 1.2 (b)), il en résulte une légère contraction des distances suivant cette direction ce qui a pour conséquence de rendre la maille tétragonale et non plus cubique. Les paramètres de mailles de l'alliage de  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  de structure  $\text{L1}_0$  sont  $a = b = 3.793 \text{ \AA}$  et  $c = 3.675 \text{ \AA}$  [Dahmani 1985], alors que sous sa forme désordonnée les paramètres de mailles sont  $a = b = c = 3.752 \text{ \AA}$ . Les structures ordonnées chimiquement  $\text{L1}_2$  possèdent la symétrie cubique (voir figure 1.2 (a et c)), c'est à dire que les trois axes cristallographiques sont équivalents. La phase  $\text{L1}_2$  peut être vue comme une alternance de plans mixtes de composition  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  et de plans purs en cobalt ou en platine suivant que l'on considère la composition  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$  ou  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$  respectivement. La phase  $\text{L1}_0$  possède des propriétés magnétiques très différentes de la structure A1, en effet la forte anisotropie structurale de la phase chimiquement ordonnée induit une anisotropie magnétocristalline supérieure à  $1 \text{ MJ/m}^3$  [Ersen 2003] alors qu'elle n'est que de  $0.06 \text{ MJ/m}^3$  pour la phase A1 [McCurrie 1966].

Afin de quantifier le degré d'ordre chimique  $\text{L1}_0$ , il est souvent introduit un paramètre d'ordre. Généralement on définit le paramètre d'ordre  $S$  dans la phase  $\text{L1}_0$  pour une composition  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  à partir des deux probabilités  $P_{\text{Co}/\text{Co}}$  et  $P_{\text{Co}/\text{Pt}}$ ,  $P_{\text{Co}/\text{Co}}$  étant la probabilité qu'un atome de Co soit sur le sous-réseau riche en Co de la maille cristallographique  $\text{L1}_0$  et  $P_{\text{Co}/\text{Pt}}$  la probabilité qu'un atome de Co soit sur le sous-réseau riche en Pt de la maille cristallographique  $\text{L1}_0$ . Le paramètre d'ordre s'écrit alors :

$$S = P_{\text{Co}/\text{Co}} - P_{\text{Co}/\text{Pt}} \quad (1.1)$$

$$(1.2)$$

Si la structure est A1, alors  $P_{\text{Co}/\text{Co}} = P_{\text{Co}/\text{Pt}} = 0.5$  et  $S = 0$ , en revanche si la structure est parfaitement  $\text{L1}_0$  alors  $P_{\text{Co}/\text{Co}} = 1$  et  $P_{\text{Co}/\text{Pt}} = 0$  donc  $S = 1$ . Dans le cas où la structure est partiellement ordonnée alors  $0 < S < 1$ .

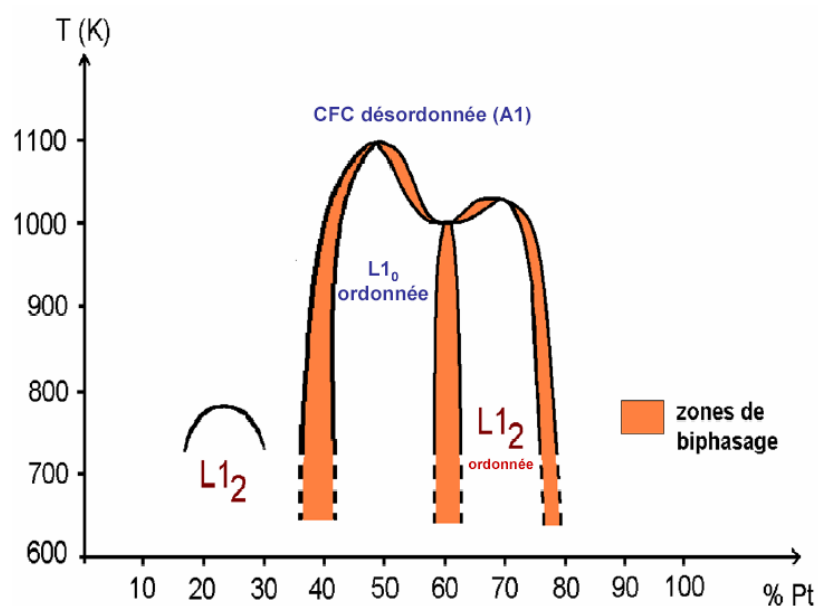


FIGURE 1.1 – Diagramme de phase du système CoPt déterminé par Leroux et al. [Leroux 1988, Leroux 1989] et Sanchez et al. [Sanchez 1988]. La figure est issue de la thèse de D. Alloeyau [Alloeyau 2007a].

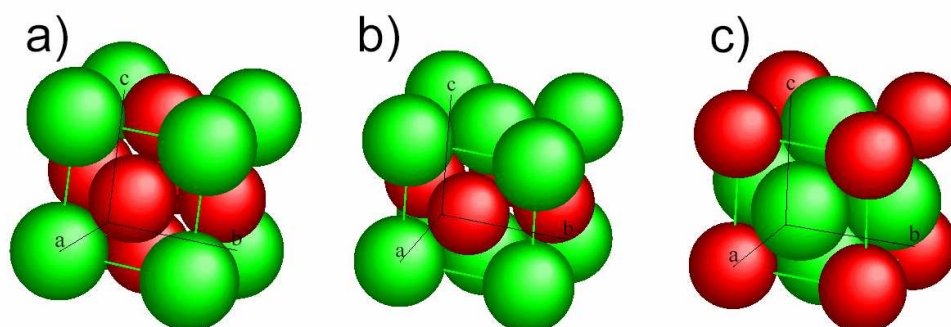


FIGURE 1.2 – Structures cristallines des alliages ordonnés : (a) Co<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub> L<sub>12</sub>, (b) Co<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> L<sub>10</sub>, (c) Co<sub>75</sub>Pt<sub>25</sub> L<sub>12</sub>. Les atomes de Co sont représentés en vert, ceux de Pt en rouge.

### 1.3 Structure géométrique des nanoparticules

La structure atomique des nanoparticules est bien souvent différente de celle du matériau massif, en effet le rapport surface / volume est non négligeable pour des tailles de l'ordre du

nm. L'influence des énergies de surface est alors un phénomène ayant une grande importance sur l'arrangement atomique des agrégats. Pour des agrégats de métaux de transition dont la taille est supérieure à une dizaine de nanomètres, les structures cristallines sont généralement les mêmes que dans le matériau massif, mais pour des tailles inférieures les particules peuvent présenter des arrangements non-périodiques inexistant à l'état massif. Pour un matériau macroscopique la minimisation de l'énergie de surface conduit à l'obtention de formes sphériques, mais les matériaux anisotropes, comme dans la plupart des structures cristallines peuvent croître par facettes, sachant que l'énergie de surface d'une facette dépend de sa compacité.

Le théorème de Wulff permet de prévoir la géométrie des nanoparticules [Wulff 1901] pour une structure cristallographique donnée. Les critères de Wulff permettent de minimiser l'énergie de surface des nanoparticules tout en les rendant les plus sphériques possible. Les facettes de ces formes vérifient la relation :

$$\frac{\sigma_{hkl} S_{hkl}}{h_{hkl}} = \text{constante} \quad (1.3)$$

où  $hkl$  sont les indices de Miller de la surface,  $\sigma_{hkl}$  est la tension de surface,  $S_{hkl}$  est l'aire de la surface,  $h_{hkl}$  est la distance entre la face considérée et le centre de la nanoparticule. Dans le cas d'un réseau cristallin cubique à faces centrées, plusieurs géométries peuvent être obtenues. Dans ces géométries, les nanoparticules sont essentiellement constituées de facettes de type (111), (100) et éventuellement (110). La détermination de la forme d'équilibre stable est propre à chaque matériau considéré, en fonction de ses caractéristiques énergétiques de surface. Deux formes peuvent être observées : il s'agit de l'octaèdre tronqué et du cuboctaèdre (voir figure 1.3 (b et c)).

- L'octaèdre tronqué (figure 1.3 (b)) correspond à une bipyramide à bases carrées (l'octaèdre, figure 1.3 (a)) dont les six sommets sont tronqués et remplacés par des facettes carrées. La structure présente 14 faces se répartissant en six faces carrées de type (100) et huit faces hexagonales de type (111).
- Le cuboctaèdre (figure 1.3 (c)) correspond à une autre troncature de l'octaèdre. Cette structure possède 14 faces dont six faces carrées de type (100) et 8 faces (111) dessinant des triangles équilatéraux. La coordinence moyenne de surface est plus faible pour le cuboctaèdre que pour l'octaèdre tronqué ce qui est défavorable énergétiquement, en revanche sa forme est plus proche de la sphère.

Dans le cas des nanoparticules, il existe d'autres arrangements atomiques possibles qui ont la particularité d'être non-périodiques, les plus couramment étudiés et observés sont l'icosaèdre et le décaèdre.

- L’icosaèdre (voir figure 1.3 (d)) est une structure non-cristalline de symétrie d’ordre 5 organisée en couches successives concentriques. L’icosaèdre peut être vu comme un assemblage de 20 tétraèdres de structure cubique à faces centrées autour du centre de l’icosaèdre. Toutefois, ces structures présentent des défauts de fermeture car l’assemblage parfait autour d’un même centre est impossible, une déformation est nécessaire pour que les tétraèdres puissent s’assembler, ce qui entraîne des déformations importantes. Les distances intercouches sont compressées alors que les distances intracouches sont dilatées. Les 20 facettes de l’icosaèdre sont de type (111), ce qui minimise fortement l’énergie de surface de la nanoparticule. Cependant lorsque la taille de l’icosaèdre augmente il a été démontré que le coût énergétique dû aux déformations élastiques devient trop élevé pour la stabilité de ce type de structure.
  
- Le décaèdre est constitué de deux pyramides pentagonales partageant une base commune. Il possède un axe de symétrie 5 et est formé de 5 tétraèdres liés entre eux par cet axe de symétrie. Quand les tétraèdres sont liés, cette morphologie présente également un défaut de fermeture qui est comblé par des déformations mais plus faibles que dans le cas de l’icosaèdre. Le décaèdre régulier (figure 1.3 (e)) possède 10 facettes (111), et un fort rapport surface/volume qui ne fait pas de lui une forme d’équilibre stable mais qui peut cependant être amélioré par des troncatures le long de la base commune diminuant l’énergie de surface (figure 1.3 (f)). Il s’agit du décaèdre de Ino qui possède 5 facettes (100) supplémentaires, réduisant les faces (111). Une autre structure minimisant l’énergie est le décaèdre de Marks [Marks 1984] qui, par rapport au décaèdre de Ino, rajoute des faces supplémentaires qui forment des facettes réentrantes (figure 1.3 (g)) qui vont diminuer l’énergie de surface.

Dans ces deux cas, des macles se forment aux jonctions des tétraèdres. Ces systèmes multi-maclés sont souvent nommés MTP (Multi Twinned Particles) dans la littérature. Le tableau 1.1 montre le nombre d’atomes des différentes structures (TOh, Ih et Dh) pour des tailles comprises entre 1.0 et 3.0 nm.

| taille | 1.0 nm | 1.5 nm | 2.0 nm | 2.5 nm | 3.0 nm |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| TOh    | 38     | 201    | 405    | 807    | 1289   |
| Ih     | 55     | 147    | 309    | 561    | 923    |
| Dh     | 75     | 146    | 318    | 561    | 1067   |

TABLE 1.1 – Nombre d’atomes pour les morphologies les plus stables (TOh octaèdre tronqué, Ih icosaèdre, Dh décaèdre).

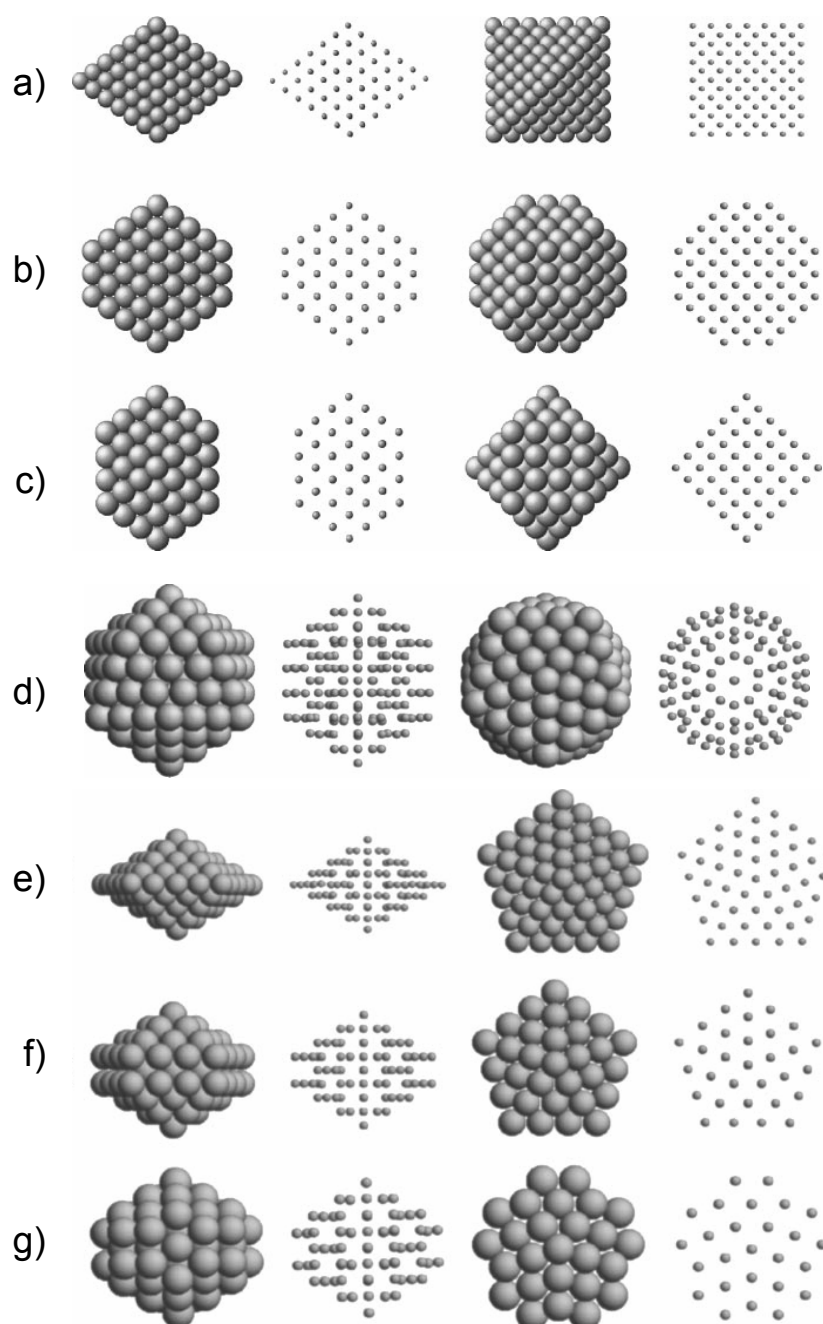


FIGURE 1.3 – Différents modèles de structures et de géométries de nanoparticules. Les structures modèles sont montrées selon quatre vues : de face, projection correspondante, de coté et sa projection correspondante (voir la référence [Balleto 2005]). (a) octaèdre, (b) octaèdre tronqué, (c) cuboctaèdre, (d) icosaèdre de Mackay, (e) décaèdre régulier, (f) décaèdre de Ino, (g) décaèdre de Marks.



## 1.4 Nanoparticules bimétalliques

Dans le cas de nanoparticules bimétalliques, la position d'une espèce chimique sur des sites particuliers est à l'origine d'une plus grande variété d'arrangements atomiques que dans le cas de nanoparticules monométalliques. Ainsi dans les nanoparticules bimétalliques, il est possible qu'une espèce chimique ait tendance à ségréger en surface ou sur les arêtes. Certaines règles qualitatives [Dassenoy 1999] permettent de prévoir si les atomes auront tendance à ségréger ou à former un alliage :

- La taille relative des atomes : dans un alliage comportant une espèce minoritaire B dans A, si le rayon des atomes B est plus grand que celui des atomes A, les impuretés métalliques d'atomes B ont tendance à migrer en surface de l'agrégat.
- La différence d'énergie de surface : les atomes métalliques de l'élément de plus faible énergie de surface tendent à migrer en surface de l'agrégat afin de maximiser le nombre de liaisons entre atomes de l'espèce de plus grande énergie de cohésion et ainsi minimiser l'énergie du système.
- La capacité du système à former des liaisons hétéroatomiques : cette tendance est directement influencée par l'énergie de mélange du système. Si celle-ci 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).

Ces règles ne sont pas toujours vérifiées, mais donnent les tendances du comportement des espèces qui peut varier en fonction de la taille et du mode de préparation. Dans le cas de CoPt, la tendance à former des liaisons Co-Pt est très forte (énergie d'interaction de paire positive) et la tendance à la ségrégation de surface est faible (énergie de surface proche entre Co et Pt). Donc on peut s'attendre à conserver à l'échelle nanométrique un alliage, du moins pour des tailles supérieures au nanomètre.

## 1.5 Nanoparticules de cobalt-platine

Très récemment deux études menées par simulations numériques sur la stabilité à l'équilibre thermodynamique de nanoparticules de CoPt [Rossi 2008] et CoPt et FePt [Gruner 2008] ont été publiées. Les résultats de M. Gruner indiquent que les structures les plus stables, dans la gamme de taille 0 à 600 atomes (soit des nanoparticules inférieures à 2.3 nm de diamètre) sont de type icosaédrique. Différents modèles d'icosaèdres sont proposés (voir figure 1.5) le plus stable étant le modèle formé de couches alternées de cobalt et de platine. En revanche l'icosaèdre désordonné est très peu stable énergétiquement. On remarque d'une manière générale

que les structures possédant un ordre chimique sont plus stables que les structures sans ordre chimique, ce qui est d'une part en accord avec le diagramme de phase du matériau massif (voir figure 1.1) mais d'autre part en contradiction avec de nombreux travaux expérimentaux. Bien que présentant des résultats différents, les travaux de G. Rossi sur CoPt montrent que l'ordre chimique est plus favorable à basse température, cet ordre se détériorant lorsque la taille des nanoparticules diminue. De plus il apparaît également que les structures icosaédriques, décaédriques et cfc se succèdent dans l'échelle de stabilité avec une taille comprise entre 10 et 600 atomes.

Pour résumer, deux points essentiels de désaccord existent entre les simulations numériques à l'équilibre et les nanoparticules observées par microscopie électronique :

- La morphologie : les nanoparticules élaborées expérimentalement présentent des morphologies différentes en fonction des méthodes et des conditions de préparation. Ainsi la figure 1.4 (a) et (b) montre des nanoparticules de cobalt platine monocristalline, mais aucun icosaèdre ou décaèdre n'a été reporté dans la littérature pour l'alliage CoPt, alors que c'est le cas pour fer platine figure 1.4 (c) et (d).
- L'ordre chimique : bien que le diagramme de phase du matériau massif indique que la structure  $L1_0$  est la plus stable à température ambiante, cette phase n'a jamais été observée dans des nanoparticules élaborées à température ambiante. Ainsi toutes les nanoparticules visibles sur la figure 1.4 sont chimiquement désordonnées.

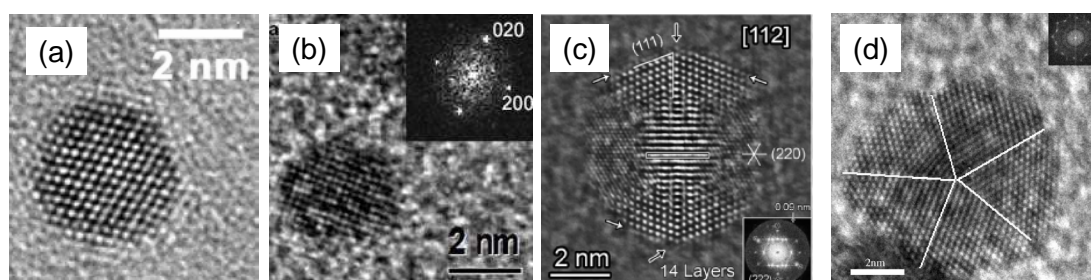


FIGURE 1.4 – Images de microscopie électronique en mode haute résolution de nanoparticules de CoPt (a) F. Tournus et al. [Tournus 2008a], (b) D. Alloyeau [Alloyeau 2007a], et de FePt (c) R. M. Wang et al. [Wang 2008], (d) C. Y. Tan et al. [Tan 2006]

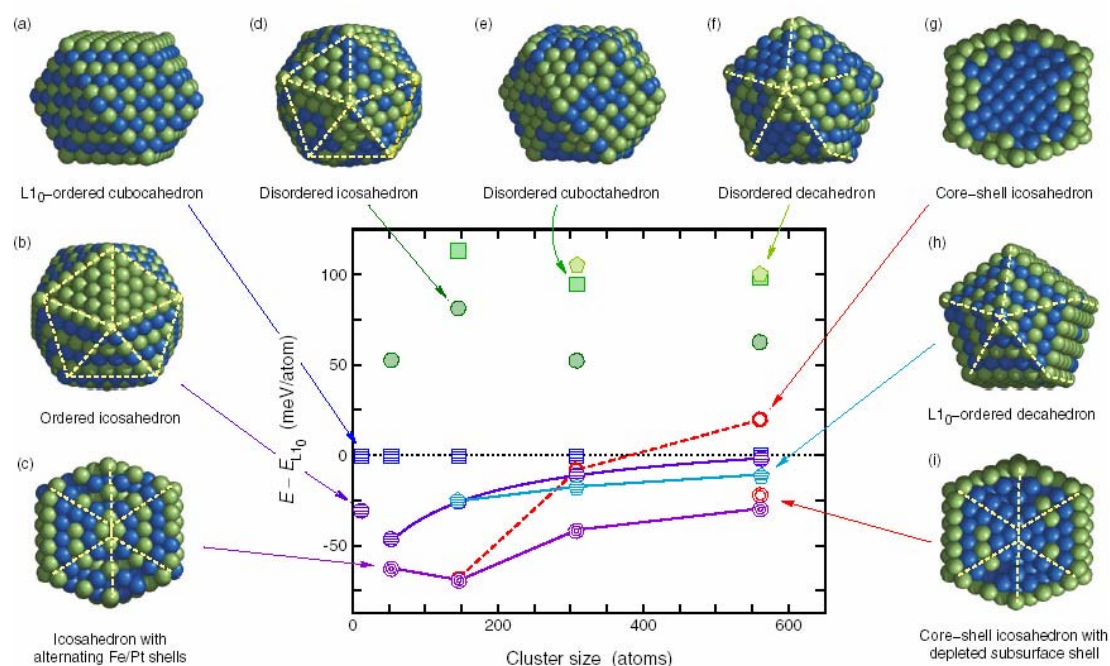


FIGURE 1.5 – Étude numérique réalisée par M. E. Gruner et al. [Gruner 2008] sur la stabilité énergétique des différentes morphologies de nanoparticules de FePt (a)-(i) et l'énergie correspondante en fonction de la taille. L'énergie étant choisie nulle pour le cuboctaèdre ordonné chimiquement  $L1_0$  (a). Les sphères bleues représentent les atomes de Fe et les vertes les atomes de Pt. Certains icosaèdres sont représentés en section transverse afin de visualiser l'arrangement atomique, notamment les ségrégations. Les lignes jaunes indiquent les interfaces entre les macles visibles. Dans le diagramme, le cuboctaèdre est représenté par des carrés, l'icosaèdre par des cercles, et le décaèdre par des pentagones. Les symboles verts indiquent les structures désordonnées, les bleus indiquent les structures ordonnées, les rouges indiquent les icosaèdres cœur / coquille, et les violets indiquent les icosaèdres avec une tendance à l'ordre.

## 1.6 Problématique

La problématique la plus étudiée dans les nano-alliages magnétiques de CoPt ou de FePt est celle de la mise en ordre chimique, car c'est la phase  $L1_0$  qui possède les propriétés magnétiques d'anisotropie les plus intéressantes du système. Mais de nombreuses questions restent en suspens. En effet, d'après des considérations thermodynamiques, la phase chimiquement ordonnée est plus stable et devrait donc être observée dès la température ambiante. Cependant cette phase n'a jamais été observée dans des nanoparticules élaborées à température ambiante et des traitements (généralement thermiques) sont nécessaires pour ordonner chimiquement les

nanoparticules. Dans l'hypothèse où les nanoparticules sont dans les conditions d'équilibre thermodynamique, il est donc particulièrement intéressant de vérifier s'il existe des effets de taille dans la mise en ordre chimique comme le suggère les travaux théoriques de G. Rossi *et al.* [Rossi 2008]. On peut se demander s'il y a une taille critique en dessous de laquelle les nanoparticules ne peuvent pas s'ordonner (chimiquement et cristallographiquement), mais aussi quelle est l'influence du support de croissance ? Par ailleurs, des structures non cristallines de type multimaclées sont attendues aussi à cette échelle. On pourrait se demander si la présence de défauts peut avoir des conséquences sur la mise en ordre des nanoparticules. Enfin, les effets cinétiques sont aussi probablement à prendre en compte, et notamment l'effet du mode de croissance, car comme nous allons le montrer les nanoparticules peuvent croître atome par atome ou bien par un effet de coalescence ce qui peut induire des structures différentes. De plus, nous avons cherché à établir des corrélations entre les structures de ces nanoparticules et leurs propriétés magnétiques.

Dans le cadre de cette thèse, une des problématiques principales a été d'identifier ces effets de température, de taille, de mode de croissance et d'environnement sur les transitions structurales de nanoparticules de CoPt en termes de géométrie, d'organisation chimique et cristallographique.

### 1.7 Plan de thèse et moyens mis en œuvre

Après cette introduction générale, la deuxième partie de ce manuscrit traite des différentes méthodes d'élaboration des nanoparticules de cobalt-platine et en particulier du dispositif expérimental employé dans notre travail : l'évaporation sous ultravide. La description des techniques expérimentales est donnée dans le chapitre 3. Le chapitre 4 concerne la croissance et la structure des nanoparticules de cobalt-platine. Dans cette partie, nous avons cherché à déterminer l'influence de différents paramètres comme la taille, la température, le mode de croissance, l'irradiation et le dopage par l'argent des nanoparticules sur leur structure. Le chapitre 5 traite des propriétés magnétiques des nanoparticules sur des systèmes mixtes et cœur / coquille. Enfin une partie présentée en annexe porte sur l'étude de nanostructures de siliciure de cobalt-platine. Ces phases apparaissent dans des conditions particulières lors de la croissance de nanoparticules de CoPt. Même si cette étude semble éloignée de la problématique principale de cette thèse, il nous a semblé intéressant d'étudier les processus de croissance d'une telle phase qui présente de nombreuses applications en microélectronique.

Les nanoparticules de cobalt platine étudiées dans cette thèse ont été élaborées par évaporation sous ultravide sur des surfaces amorphes. Cette méthode d'élaboration, qui est aussi bien utilisée pour réaliser des couches minces que des nanoparticules, permet de contrôler de nombreux paramètres de croissance des nanoparticules qui peuvent modifier leur structure. L'étude morphologique et structurale a été menée par Microscopie Electronique en Transmission en mode Haute Résolution (METHR), diffraction électronique (SAED pour Selected Area Elec-

tron Diffraction), diffraction et diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (respectivement GIXD pour Grazing Incidence X-ray Diffraction et GISAXS pour Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) et absorption des rayons X (EXAFS pour Extended X-ray Absorption Fine Structure). La combinaison de ces outils offre une vision complémentaire de la structure géométrique et cristalline alliant sonde locale et étude statistique. Enfin, les propriétés magnétiques des nanoparticules ont été étudiées à l'aide de deux techniques : la magnétométrie SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) et le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD X-ray Magnetic Circular Dichroism). Une originalité de notre méthode d'élaboration est la possibilité de faire du co-dépôt mais aussi des dépôts alternés. Même si la majorité du travail de cette thèse a porté sur des systèmes mixtes, quelques résultats sur des systèmes coeur / coquille seront présentés.

À travers cet ensemble de caractérisations expérimentales, nous cherchons à corréler les informations obtenues par diverses techniques pour lier les phénomènes de croissance, de structure et de magnétisme dans les nanoparticules de CoPt.

## Chapitre 2

# Élaboration

### Sommaire

---

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>2.1</b> | <b>Les méthodes d'élaboration de nanoparticules</b> | <b>18</b> |
| 2.1.1      | Méthodes de synthèse chimique                       | 18        |
| 2.1.2      | Méthodes de synthèse physique                       | 21        |
| <b>2.2</b> | <b>Croissance des nanoparticules</b>                | <b>25</b> |
| 2.2.1      | Modes de croissance                                 | 25        |
| 2.2.2      | Processus élémentaires de nucléation                | 26        |
| 2.2.3      | Phénomènes de croissance et de coalescence          | 28        |
| <b>2.3</b> | <b>Dispositif de croissance</b>                     | <b>30</b> |
| 2.3.1      | Le bâti ultravide                                   | 30        |
| 2.3.2      | Calibration des sources                             | 32        |
| <b>2.4</b> | <b>Préparation des échantillons</b>                 | <b>33</b> |
| 2.4.1      | Substrats   | 33        |
| 2.4.2      | Couche de protection                                | 34        |
| 2.4.3      | Bilan   | 36        |

---

Ce chapitre décrit la méthode d'élaboration des nanostructures à base de cobalt et platine : l'évaporation sous ultravide. Il reprend partiellement le chapitre 2 de la thèse de N. Bouet [Bouet 2006]. Dans la première partie, nous rappelons de manière non exhaustive, quelques méthodes d'élaboration des nanoparticules de cobalt platine parmi les plus employées, ainsi que leurs avantages et inconvénients par rapport à la méthode employée dans cette thèse. La deuxième partie décrit le dispositif de croissance, et la calibration des sources de cobalt, platine, argent et alumine. Enfin, la troisième section décrit la procédure d'élaboration des nanoparticules, la préparation des surfaces ainsi que la caractérisation de la couche de protection contre l'oxydation.

Plutôt que de comparer les méthodes d'élaboration entre elles, cette partie tente de clarifier les spécificités de chacune des méthodes. Les conditions et les mécanismes de formation étant différents, les objets formés posséderont une morphologie, une structure, un état de surface ou une organisation différente. On peut lister un certain nombre de critères (voir ci-dessous) qui peuvent avoir une influence notable pour une application telle que le stockage magnétique :

- Possibilité de former des alliages et de contrôler la composition.
- Distribution en taille et gamme de taille.
- Possibilité d'organisation bidimensionnelle, et gamme de densité.
- Qualité de la surface de la nanoparticule.
- Cinétique de formation, métastabilité.
- Possibilité de mise en ordre (recuit, croissance en température).

## 2.1 Les méthodes d'élaboration de nanoparticules

Les techniques dites "top-down" et "bottom-up" sont deux méthodes utilisées pour produire des nanomatériaux. La première consiste à réduire le plus possible les dimensions du composant à fabriquer à partir d'un matériau macroscopique. La seconde consiste à assembler la matière brique par brique afin d'obtenir des nanostructures. De nombreuses méthodes "bottom-up" permettent de fabriquer des nanoparticules, on peut les séparer en deux catégories principales :

- les méthodes d'élaboration par voie chimique,
- les méthodes d'élaboration par voie physique.

### 2.1.1 Méthodes de synthèse chimique

Les méthodes de synthèse des nanoparticules par voie chimique consistent à décomposer des précurseurs moléculaires contenant les éléments composants les futures particules. Les élé-

ments 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, formant un solide polycristallin 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. Pour une description des méthodes d'élaboration par voie chimique on pourra se reporter aux références suivantes : [Schmid 1992, Toshima 1998], on peut citer également la thèse de R. Fleurier qui décrit avec précision la méthode de synthèse colloïdale de nanoparticules de FePt et FePd [Fleurier 2006]. L'article de revue de S. Sun rassemble les avancées en synthèse chimique et auto-assemblage de nanoparticules de FePt [Sun 2006]. Les avantages les plus marquants de la synthèse par voie chimique sont qu'elle nécessite peu de matériel pour un rendement important, le prix des nanoparticules est donc faible par rapport aux méthodes par voie physique. L'autre avantage concerne l'assemblage des nanoparticules sur la surface et leur distribution en taille, en effet comme l'illustre la figure 2.1, les nanoparticules synthétisées par méthode chimique peuvent s'arranger spontanément en réseau compact bi ou tri-dimensionnel. Les méthodes utilisant des ligands ou des micelles sont les plus intéressantes et permettent selon les paramètres d'élaboration de contrôler les distances inter-particules. Cependant des post-traitements sont nécessaires pour extraire les nanoparticules des solutions, souvent par l'ajout d'un solvant puis filtrage et séchage, pouvant conduire à l'oxydation des nanoparticules.

Pour ces méthodes, le contrôle de la taille peut être obtenu par l'utilisation de :

- matrices poreuses qui imposent un effet d'encombrement stérique,
- micelles (assemblage créant des zones de petite taille où a lieu la décomposition),
- ligands qui se coordonneront sur la surface des particules.

La composition des nanoparticules bimétalliques peut être contrôlée via les quantités relatives de précurseurs utilisés. Par exemple, A. Demortière *et al.* ont réalisé des nanoparticules de CoPt avec la composition en Co variant de 25% à 75% [Demortière 2007]. De nombreux autres alliages ont été réalisés par ces méthodes comme FeCo [Desvaux 2005], CoRu, CoRh, CoPt et RuPt [Zitoun 2003].



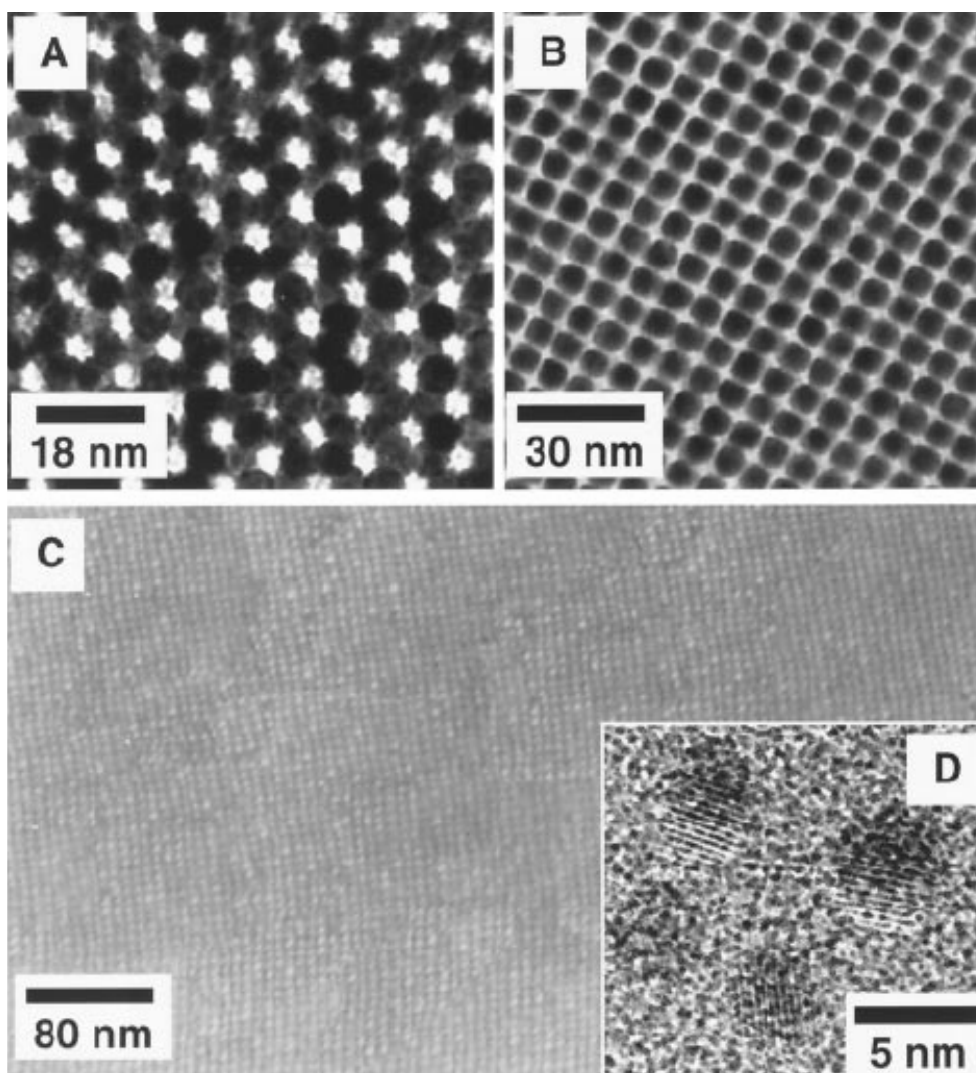


FIGURE 2.1 – (A et B) Image MET d'une assemblée tridimensionnelle de nanoparticules de  $Fe_{50}Pt_{50}$  de 6 nm de diamètre. (C) Image de microscopie électronique à balayage en haute résolution d'une assemblée tridimensionnelle de 180 nm d'épaisseur de nanoparticules de  $Fe_{52}Pt_{48}$  de 4 nm de diamètre recuit à 560 °C, (D) Image MET haute résolution de particules de  $Fe_{52}Pt_{48}$  recuit à 560 °C pendant 30 minutes. Cette figure est issue de la publication de S. Sun et al. [Sun 2000] qui obtiennent ces particules par synthèse chimique.

### 2.1.2 Méthodes de synthèse physique

Parmi les méthodes d'élaboration par voie physique, on distingue deux approches. La première consiste à déposer des agrégats préformés en phase gazeuse sur la surface, l'autre approche consiste à déposer des atomes sur la surface afin que ceux-ci s'organisent sous forme de nanoparticules.

#### Dépôts d'agrégats

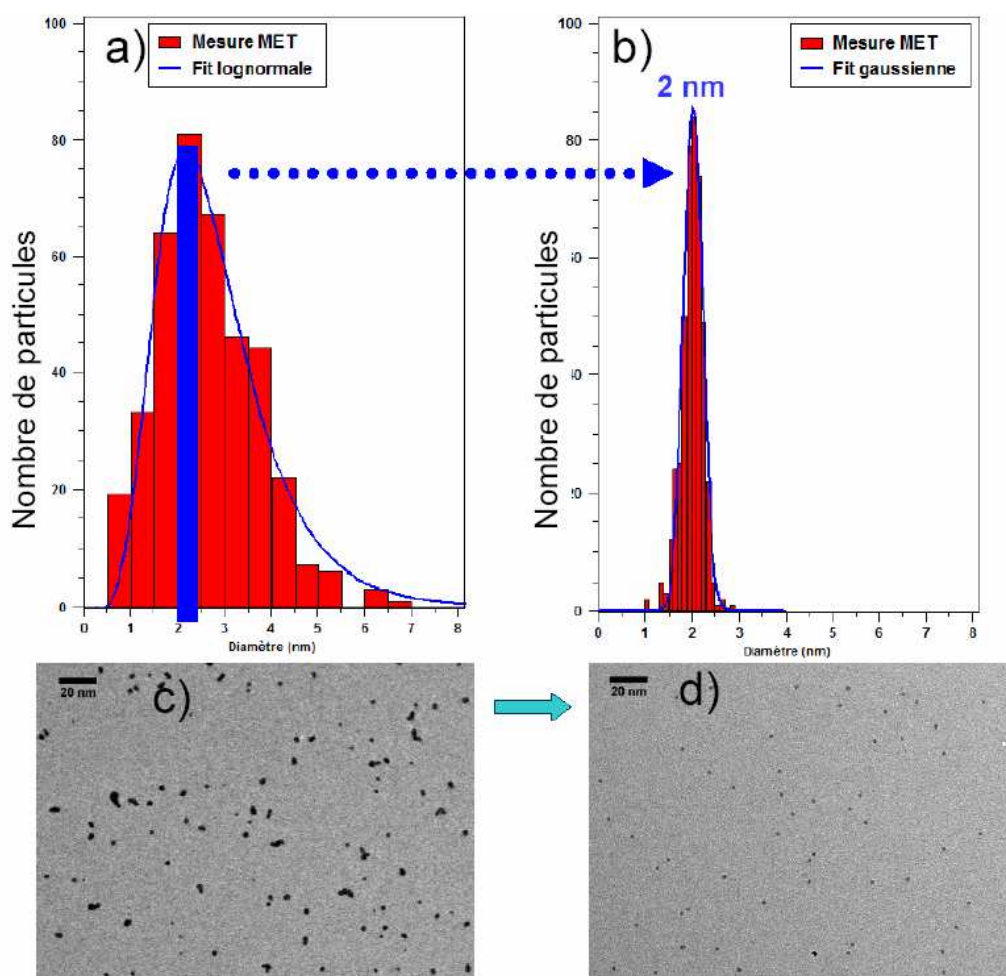


FIGURE 2.2 – Nanoparticules élaborées par la méthode *Low Energy Cluster Beam Deposition* [Melinon 1995]. Les distributions en taille obtenues : (a) sans le tri en masse, et (b) avec le tri en masse, ainsi que les images de microscopie correspondantes (c) et (d).

La figure 2.2 montre un exemple de résultats obtenus par la technique LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition) par l'équipe "Nanostructures Magnétiques" du LPMCN (Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures) de Lyon. La technique LECBD [Melinon 1995, Bréchnignac 2001] consiste à produire une vapeur du matériau à étudier qui subit ensuite des collisions avec un gaz inerte ce qui provoque la nucléation et la croissance d'agrégats. Pour cela un faisceau laser pulsé est focalisé sur une cible ayant la composition souhaitée, ce qui a pour conséquence la création d'un plasma partiellement ionisé. Ensuite, la trempe du plasma par un gaz rare sous haute pression provoque l'agrégation des atomes et la nucléation des nanoparticules. Une détente adiabatique supersonique permet d'arrêter la croissance. La croissance se fait en vol dans un laps de temps très rapide (quelques ms), et donc loin des conditions de l'équilibre thermodynamique. Les particules sont ensuite déposées sur un substrat. Récemment cette équipe s'est dotée d'un déviateur quadrupolaire électrostatique [Alayan 2004] permettant de trier les agrégats en fonction de leur masse et donc d'obtenir des distributions en taille très étroites comme l'illustre la figure 2.2. D'après cette figure, on remarque que le déviateur agit comme un filtre en taille. En effet, sans le tri en masse, la largeur de la distribution log-normale est  $\sigma = 40\%$  et avec le tri en masse, la distribution est gaussienne avec une largeur de  $\sigma = 10\%$ . On remarque sur les images MET que la densité de nanoparticules est très faible, ce qui permet d'éviter la coalescence induite par d'éventuels recuits thermiques, mais la quantité de matière totale est aussi très faible ce qui peut être un handicap pour les caractérisations ultérieures. Par contre cela peut être un avantage notamment concernant l'étude du magnétisme, en effet la grande distance interparticule permet de s'affranchir de phénomènes de couplage (dipolaire notamment [Kachkachi 2005]) entre particules et donc d'étudier via des mesures macroscopiques les propriétés d'un agrégat unique [Tournus 2008a].

Dans ce domaine, on peut aussi citer les travaux de l'équipe de B. Rellinghaus (Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden) qui produit des agrégats en phase gazeuse et qui a mis au point une méthode pour recuire les nanoparticules en vol dans un four avant leur dépôt sur une surface [Stappert 2003]. L'idée de recuire les nanoparticules en vol dans la phase gazeuse a également été utilisée par J.-M. Qiu et J.-P. Wang [Qiu 2006] ainsi que par J. S. Chen *et al.* [Chen 2005] qui produisent les nanoparticules par pulvérisation magnétron et T. Seto *et al.* [Seto 2006] par ablation laser, on peut également citer l'équipe de D. J. Sellmyer [Xu 2003] qui réalise des dépôts de clusters par pulvérisation et agrégation en phase gazeuse. L'équipe du laboratoire Nanostructures et Magnétisme du CEA Grenoble réalise des nanoparticules de Co [Morel 2003, Morel 2007] par pulvérisation cathodique et condensation en phase gazeuse et travaille également sur les nanoparticules de CoPt, l'une des particularités de cette méthode est de produire des agrégats chargés positivement ou négativement, il n'est donc pas nécessaire de les ioniser pour les analyser à l'aide d'un spectromètre à temps de vol [Morel 2003].

### Dépôts d'atomes

Une autre méthode d'élaboration physique des nanoparticules consiste non pas à élaborer les nanoparticules en vol, mais à déposer des atomes sur une surface. Ce mode d'élaboration engendre des mécanismes de formation des nanoparticules tout à fait différents des mécanismes mis en jeu par la méthode en vol et seront exposés dans la partie suivante. Parmi les principales techniques conduisant à un dépôt d'atomes on peut citer l'ablation laser, la pulvérisation et l'évaporation thermique.

Pour l'ablation laser : un faisceau laser d'impulsions très courtes et de forte densité de puissance est focalisé sur une cible afin de la vaporiser. Il se forme alors un plasma qui se propage dans l'enceinte. La croissance des nanoparticules se fait par condensation des espèces vaporisées à la surface du substrat [Amoruso 2005], placé en vis-à-vis de la cible. Le type de gaz utilisé, sa pression, la fluence et la fréquence des tirs laser utilisées ainsi que la distance cible-substrat vont influencer la croissance et donc la densité et la taille des nanoparticules produites. Grâce à cette technique il est possible de déposer, in-situ et de manière successive, des couches métalliques et des oxydes [Perrière 2002, Millon 2003]. Toutefois, il existe un inconvénient majeur à l'utilisation de cette technique pour préparer des nanoparticules : l'éjection de gouttelettes de la cible qui se retrouvent sur le substrat et qui va dégrader la qualité du dépôt [Benzerga 2005].

La pulvérisation consiste à bombarder une surface du matériau à évaporer avec des particules énergétiques. Ces particules sont généralement des ions issus d'un gaz inerte. Une des particularités de cette technique est qu'elle ne nécessite pas la fonte du matériau, contrairement à la plupart des autres techniques en phase vapeur. Il s'agit d'un processus de préparation sous vide. Un bon vide secondaire est effectué dans une enceinte avant l'introduction du gaz servant pour le plasma (le plus souvent de l'argon). Le plasma est initié par l'application d'une forte tension au gaz basse pression. La cible est couplée à une alimentation électrique radiofréquence et les substrats sont disposés sur une plate-forme reliée à la masse. La cible et le substrat jouent alors les rôles respectifs de cathode et d'anode. Sous l'effet du champ électrique appliqué entre les électrodes, les atomes de gaz s'ionisent, amorçant ainsi la formation du plasma. Les ions du plasma percutent ensuite la cible, constituée du matériau à déposer, permettant ainsi l'éjection d'atomes ou d'agrégats qui vont posséder suffisamment d'énergie pour venir se redéposer sur le substrat [Stappert 2003]. Le dispositif magnétron plan, apparu dans les années 1960, utilise des aimants puissants pour confiner le plasma dans la région la plus proche de la surface de la cible. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt en rendant le processus de collision de molécule d'électron/gaz beaucoup plus efficace grâce à une densité d'ions élevée.

La technique d'évaporation thermique utilisée dans ce travail, consiste à évaporer des atomes à partir d'une source solide disposée dans un creuset [Bessot 1985]. Ce type de préparation est généralement réalisé sous ultravide. La source est chauffée au moyen d'un filament à travers lequel on fait passer un courant afin d'atteindre par effet Joule une température suffisante pour obtenir l'évaporation ou la sublimation. Les atomes se déposent ensuite sur le substrat placé en vis-à-vis de la source. 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. L'un des avantages de cette technique d'élaboration de nanoparticules est de pouvoir contrôler séparément les flux des sources d'atomes et donc la composition et la vitesse du dépôt. De plus, il est possible de faire des dépôts avec plusieurs sources à la fois pour réaliser des nanostructures multimétalliques (par exemple nous avons ajouté une source d'Ag afin de doper les nanoparticules de CoPt - voir chapitre 4). Il est également possible de réaliser des dépôts successifs de métaux afin de fabriquer des nanoparticules de type cœur / coquille (chapitre 5). Parmi les dispositifs d'élaboration par voie physique la technique d'évaporation est moins lourde que les méthodes LECBD ce qui permet une adaptation sur des lignes de lumière de rayonnement synchrotron, et ainsi de faire des expériences in-situ pendant la croissance des nanoparticules. Cependant on remarque que l'organisation sur la surface est généralement de moins bonne qualité que par les méthodes chimiques (voir figures 2.1 et 2.3), à moins d'utiliser un support organisé, par exemple en réalisant la croissance sur des surfaces vicinales [Baudot 2004] ou bien sur des substrats fonctionnalisés par des techniques comme le nanoFIB [Hannour 2005]. 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 d'agrégation en vol. Cette forte densité de nanoparticules peut être vue comme un avantage car la quantité de matière sur la surface est maximisée et donc le signal recueilli par les différentes techniques de caractérisation est alors de plus forte intensité. Cette forte densité est également un avantage pour ce qui concerne les applications dans le domaine de l'enregistrement magnétique puisque l'on cherche à obtenir une densité de stockage la plus élevée possible. Mais deux problèmes majeurs se posent : un couplage magnétique entre particules lorsqu'elles sont trop proches [Kachkachi 2005] modifiant ainsi leur propriétés magnétiques (ce couplage sera présenté dans le chapitre 5), chaque particule ne se comportant alors plus comme une particule unique, mais dépendant des particules voisines. L'autre problème est lié à la coalescence des nanoparticules lors des procédés thermiques comme les recuits, qui conduisent à une augmentation de la taille et un élargissement de la distribution en taille. La faible densité est un grand avantage lorsque l'on cherche à étudier les propriétés d'une particule unique. La grande différence entre ces méthodes de dépôts d'atomes concerne la vitesse de dépôt qui est beaucoup plus faible dans le cas de l'évaporation thermique que dans le cas de l'ablation laser ou de la pulvérisation. Ceci va avoir une conséquence directe sur la cinétique de croissance des nanoparticules.

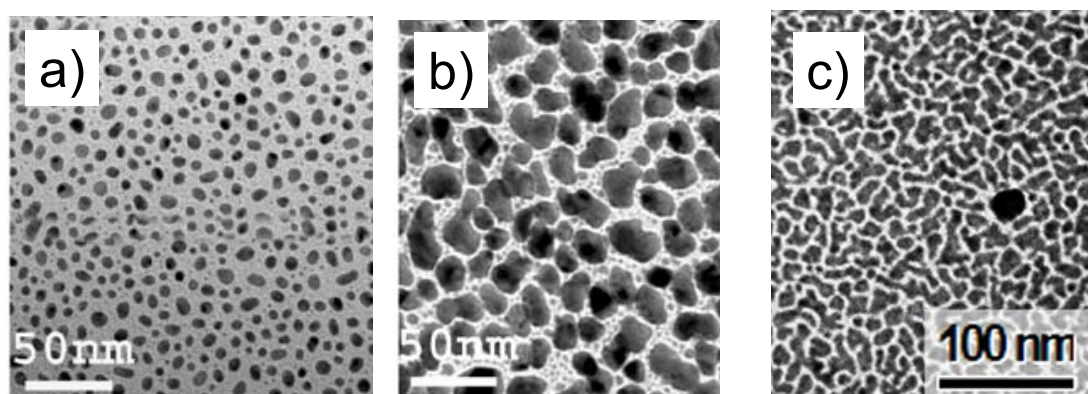


FIGURE 2.3 – Image MET de nanoparticules de CoPt par la technique de co-évaporation de cobalt et platine, (a) agrégats de 5 nm [Castaldi 2005] et (b) agrégats de 15 nm [Castaldi 2005], (c) image MET de nanoparticules de CoPt (entre 10 et 20 nm) réalisées par technique Pulsed Laser Deposition sous vide [Alloyeau 2007a].

## 2.2 Croissance des nanoparticules

### 2.2.1 Modes de croissance

On considère généralement qu'il y a trois principaux types de croissance engendrés par un dépôt d'atomes sur une surface (voir figure 2.4) : Volmer - Weber [Volmer 1926], Frank - van der Merwe [Frank 1949] et Stranski - Krastanov [Stranski 1938]. E. Bauer [Bauer 1958] en 1958 est parvenu à unifier les différents modes de croissance par une approche considérant les quantités thermodynamiques mises en jeu dans le processus d'épitaxie : les tensions de surfaces, représentant l'énergie libre par unité de surface de l'interface dépôt/vide ( $\gamma_o$ ), dépôt/substrat ( $\gamma_i$ ) et substrat/vide ( $\gamma_s$ ). Si  $\gamma_o$  et  $\gamma_i$  sont petits comparés à  $\gamma_s$ , le système gagnera de l'énergie en étant complètement recouvert par le dépôt, sinon le dépôt ne couvrira que partiellement la surface du substrat. Pour un film composé de  $n$  couches la croissance sera de type Frank - van der Merwe (2D) si  $\gamma_{o(n)} + \gamma_{i(n)} \leq \gamma_s$ . La dépendance de  $\gamma_o$  et  $\gamma_i$  par rapport à  $n$  indique qu'il peut y avoir des modifications de la structure et/ou du paramètre de maille en fonction du nombre de couches déposées créant des contraintes qui peuvent s'accumuler dans le volume et modifier les énergies de surface ou d'interface [Bauer 1986]. La croissance sera de type Volmer-Weber (3D) si  $\gamma_{o(n)} + \gamma_{i(n)} > \gamma_s$  [Cornet 1998]. Un mode de croissance intermédiaire, appelé Stranski-Krastanov [Stranski 1938] peut également être observé. La croissance commence alors couche par couche mais avec une énergie élastique qui augmente avec le nombre de couches, une transition s'opère alors vers une croissance en îlots (figure 2.4). Les valeurs d'énergie d'interface étant mal connues, considérons ici les valeurs d'énergie libre des métaux considérés à l'état massif (pour une revue voir [Vitos 1998]) : pour le cobalt l'énergie de surface ( $E_{surface}$ ) vaut  $2.52 \text{ J/m}^2$

[Tyson 1977] ou  $2.55 \text{ J/m}^2$  [Boer 1988], pour le platine  $E_{surface} = 2.489 \text{ J/m}^2$  [Tyson 1977] ou  $E_{surface} = 2.475 \text{ J/m}^2$  [Boer 1988], pour le carbone amorphe sous forme de couche mince élaboré par pulvérisation  $E_{surface} = 0.046 \text{ J/m}^2$  [Zebda 2008]. Il apparaît clairement que le système gagnera de l'énergie si les métaux couvrent peu la surface, ces résultats nous amènent à conclure que la croissance du cobalt platine sur carbone amorphe devrait conduire à la formation d'îlots dans un mode de croissance du type Volmer-Weber. L'énergie d'adhésion d'atomes de carbone sur une surface de Ni (111) est faible et vaut  $1.59 \text{ J/m}^2$  [Amara 2007].

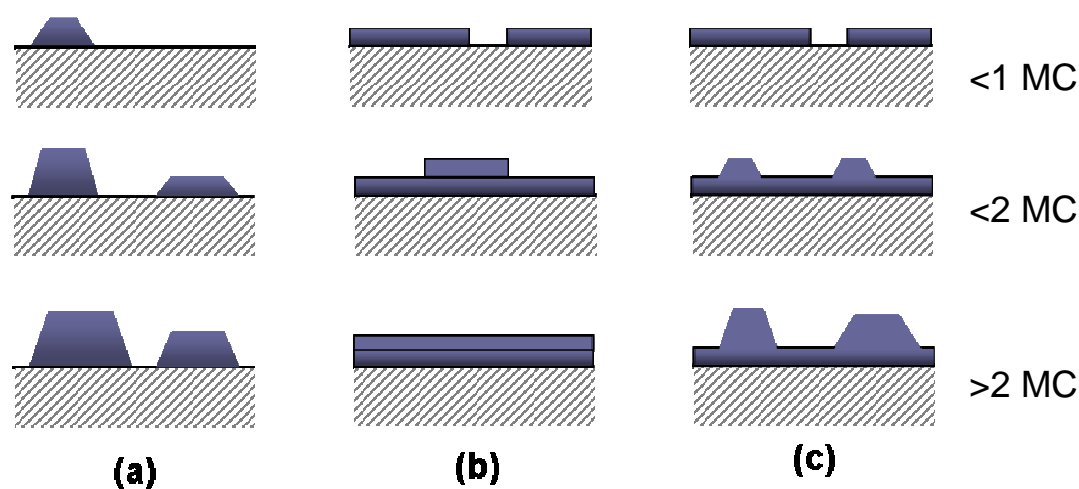


FIGURE 2.4 – Représentation schématique des différents modes de croissance : (a) Volmer-Weber, (b) Frank van der Merwe, (c) Stranski-Krastanov pour trois quantités de matières (moins d'une monocouche, entre une et deux monocouches, plus de deux monocouches).

## 2.2.2 Processus élémentaires de nucléation

Pour comprendre le rôle et les effets des processus cinétiques qui interviennent au cours de la croissance par dépôt d'atomes sur substrat amorphe, il est nécessaire de s'intéresser aux mécanismes qui prennent place sur la surface à l'échelle de l'atome. Le mécanisme de formation des nanoparticules suivant le mode Volmer-Weber sur un support comporte plusieurs étapes. Lorsqu'un atome métallique arrive sur la surface du substrat, différents processus peuvent avoir lieu [Venables 1984] ainsi que l'illustre le schéma de la figure 2.5. Les atomes métalliques arrivent sur la surface du substrat avec un flux  $F$  et peuvent être adsorbés. Ce mécanisme est fonction de la nature de la surface, des atomes, de la température et de l'énergie des atomes incidents, ce qui permet de définir un coefficient de collage. Les atomes adsorbés diffusent sur la surface par sauts thermiquement activés d'un site vers un autre site voisin, cependant les phénomènes de diffusion d'amas de plusieurs atomes existent également. Ces phénomènes de diffusion conduisent à la migration d'atomes sur des défauts (structuraux, chimiques, bords de

marches) et à l'agrégation de plusieurs adatoms permettant la nucléation d'une nanoparticule. Ce noyau élémentaire peut se dissocier ou bien rester stable et croître soit par capture directe d'atomes de la vapeur métallique ou d'adatoms migrant sur la surface, soit par coalescence dynamique (les agrégats déjà formés diffusent sur la surface et se collent les uns aux autres). Un autre processus peut avoir lieu : il s'agit de l'interdiffusion au sein du substrat, cette partie sera développée dans l'annexe A.

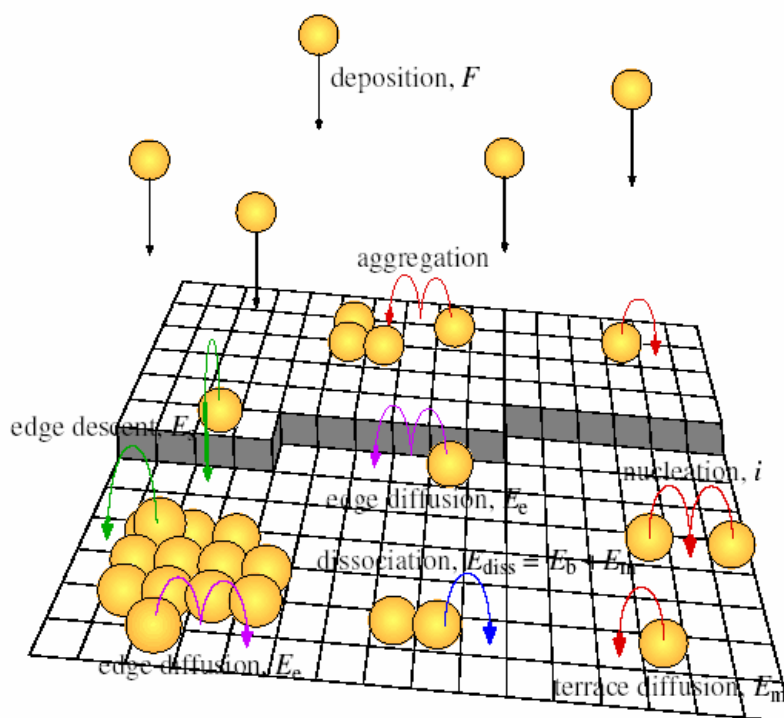


FIGURE 2.5 – Représentation schématique des différents processus élémentaires lors de la croissance par dépôt d'atomes.

Sans entrer en détail dans les processus de diffusion, on rappellera simplement que le coefficient de diffusion  $D_{at}$  d'un atome est donné par :

$$D_{at} = D_0 e^{-\frac{E_d}{k_B T}} \quad (2.1)$$

$$(2.2)$$

où  $D_0$  représente une constante de diffusion dépendant de la nature de l'atome,  $E_d$  est la barrière d'énergie qu'il doit franchir pour se déplacer sur la surface,  $k_B$  est la constante de Boltzmann, et  $T$  est la température du substrat. Dans cette équation, on remarque que deux énergies sont comparées. La première est l'énergie apportée par la température ( $k_B T$ ), son augmentation a pour



effet d'accroître le coefficient de diffusion et donc la longueur de diffusion des atomes sur la surface. La seconde énergie est l'énergie de barrière de diffusion qui a pour effet de diminuer le coefficient de diffusion, voire de "piéger" les atomes. Les défauts de surface comme les lacunes, atomes interstitiels, dislocations, marches et joints de grains augmentent l'énergie de barrière de diffusion et correspondent donc à des zones préférentielles de nucléation des nanoparticules. Mais, comme le montre l'équation précédente, cette nucléation sur défauts dépend de la température. En effet pour des températures élevées tout se passe comme si ces sites de nucléation étaient invisibles. Dans le cas où la nucléation n'est pas sur les défauts mais homogène : c'est la collision de deux entités diffusantes sur la surface qui donne naissance à une entité plus grosse possédant un coefficient de diffusion plus petit.

### 2.2.3 Phénomènes de croissance et de coalescence

Lorsque le noyau élémentaire (ou germe) est stable sur la surface, sa croissance fait évoluer sa taille et sa forme. Plusieurs phénomènes peuvent intervenir : d'une part, la croissance via l'arrivée d'atomes de la vapeur ou via la diffusion d'atomes sur le support, et d'autre part, la coalescence qui est définie comme le phénomène par lequel deux entités identiques, mais séparées se réunissent. On classera ce phénomène en deux catégories :

- la coalescence statique,
- la coalescence dynamique.

La coalescence statique est réalisée lorsque deux nanoparticules sont suffisamment proches sur la surface, permettant la création d'un pont d'interdiffusion entre les deux nanoparticules. Typiquement ce phénomène peut être observé à des températures faibles, pour lesquelles les particules sont immobiles, et pour des quantités de matières importantes. Il en résulte une morphologie des nanoparticules particulière comme nous le verrons dans le chapitre 4.

De même que les atomes peuvent diffuser sur une surface, les assemblages d'atomes (dimères, trimères et même nanoparticules) peuvent avoir une mobilité. Généralement on définit le coefficient de diffusion d'une nanoparticule  $D_{NP}$  formée de  $N$  atomes par :

$$D_{NP} \propto D_{at}/N^\alpha \quad (2.3)$$

où  $\alpha$  est un coefficient  $> 0$  dépendant de la nature de la surface. Ainsi des vitesses de diffusion élevées sont observées sur certaines surfaces [Bardotti 1995, Deltour 1997], ce qui illustre l'importance de l'interaction entre le métal déposé et la surface (force de Van der Waals, épitaxie...). D'une manière générale, plus une nanoparticule comporte d'atomes, moins elle est mobile [Kaganer 2006]. Lorsque les particules sont mobiles (donc la température assez élevée pour activer la diffusion), celles-ci peuvent se rencontrer et donner naissance à une nouvelle entité formée de la somme des atomes des deux entités ayant coalescé. Cette coalescence dynamique induit généralement des réorganisations structurales (voir chapitre 4). Nous définissons également un autre régime que l'on qualifiera de quasi-statique. Dans ce régime la température est

modérée et les particules sont faiblement mobiles. Il en résulte que les nanoparticules peuvent se rencontrer pour former une nouvelle entité mais le temps caractéristique de coalescence  $\tau_C$  est long, et il est possible d'observer des nanoparticules comme celle de la figure 2.6 (b) avec une forme ramifiée. Il est alors difficile de conclure si la coalescence est statique ou dynamique. Après un laps de temps suffisamment long, la nanoparticule se réorganise, et les deux entités élémentaires ayant coalescé ne sont plus discernables (figure 2.6 (c)). Le temps caractéristique de coalescence  $\tau_C$  [Mullins 1957, Nichols 1965] est défini par :

$$\tau_C = \frac{k_B T}{C D_s \gamma} \left( \frac{R}{a} \right)^4 \quad (2.4)$$

où  $R$  est le rayon de la particule,  $\gamma$  l'énergie de surface,  $C$  une constante numérique (de l'ordre de 25 [Palasantzas 2006]),  $D_s$  le coefficient de diffusion de surface, et  $a$  la taille d'un atome,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température. Soit  $\tau_R$  le temps pour qu'une nanoparticule rejoigne une autre particule, si  $\tau_C/\tau_R > 1$  alors des objets ramifiés seront formés, alors que si  $\tau_C/\tau_R < 1$  des objets compacts seront formés sans mémoire des entités élémentaires de départ [Lewis 1997].

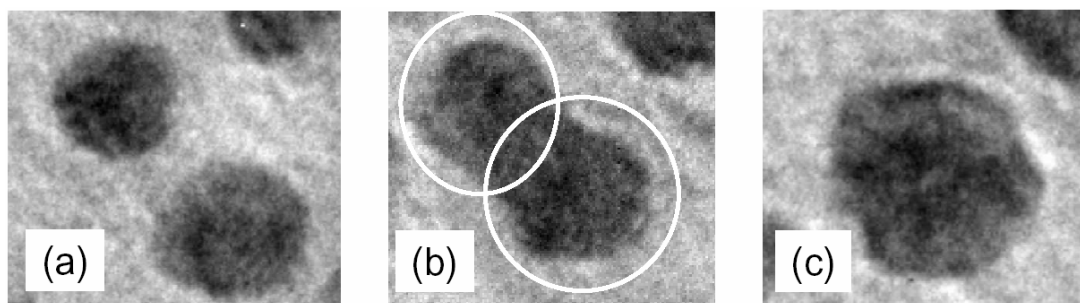


FIGURE 2.6 – Images MET illustrant les différentes étapes de la coalescence, (a) deux particules sont isolées sans interaction, (b) deux particules en étape de coalescence statique, on distingue les deux entités élémentaires avant la coalescence entourées par des cercles, (c) deux particules ayant coalescé après diffusion des nanoparticules sur la surface, coalescence dynamique.

Enfin, au cours de la croissance, il peut y avoir le cas du mûrissement d'Ostwald qui apparaît lors de la présence sur le support de particules instables car trop petites. Il y a alors dissociation de cette particule instable, les atomes vont alors diffuser sur le support et servir à la croissance des particules voisines <sup>1</sup>.

1. [www.en.wikipedia.org/wiki/Ostwald\\_ripening](http://www.en.wikipedia.org/wiki/Ostwald_ripening)

## 2.3 Dispositif de croissance

### 2.3.1 Le bâti ultravide

Le dispositif utilisé pour élaborer les échantillons dans cette thèse est montré sur la figure 2.7, il comprend plusieurs modules :

- le sas permet de faire le transfert des échantillons entre l'extérieur et le dispositif. Le vide est assuré par une pompe turbomoléculaire et atteint environ  $10^{-6}$  mbar en 30 minutes de pompage.
- le carrousel est une chambre permettant le stockage d'échantillons et leur transfert vers l'enceinte de caractérisation XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou vers l'enceinte de dépôt. Le vide, assuré par un pompage ionique, est d'environ  $10^{-9}$  mbar.
- le spectromètre XPS est un modèle Thermo Fischer ESCALAB 250 utilisé pour l'analyse chimique des surfaces. Le vide est de  $10^{-10}$  mbar maintenu par un pompage ionique.
- la chambre de dépôt est celle où sont élaborés les échantillons (le vide est de  $10^{-10}$  mbar avec une pompe ionique). Le contenu de cette chambre est détaillé dans la suite.
- la chambre de préparation est utilisée pour préparer les surfaces avant dépôt pour faire des tests de dépôt ou faire des recuits à haute température (le vide obtenu est de  $10^{-9}$  mbar avec une pompe turbomoléculaire).

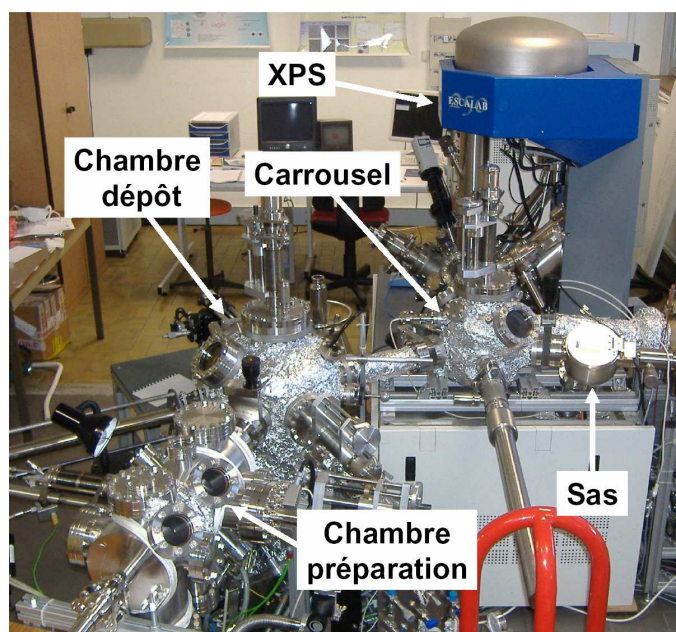


FIGURE 2.7 – Photographie des différents modules du dispositif ultravide utilisé dans cette thèse.

La pression est mesurée par des jauges de type cathode froide ou Bayer-Alper. Un étuvage des chambres UHV à 150 °C est régulièrement réalisé pendant une durée de 24 heures. À l'issue de cet étuvage qui a pour effet de désorber les surfaces des parois des bâtis UHV, chaque élément du dispositif est dégazé suivant ses spécificités propres de température de dégazage. Le dispositif de croissance des nanostructures est une chambre d'évaporation sous ultravide [Wexler 1958], la pression dans cette chambre de dépôt est de l'ordre de  $10^{-10}$  mbar. Cette pression est nécessaire pour l'élaboration de nos 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 (par exemple, l'oxyde de cobalt est antiferromagnétique). Des mesures XPS ont montré qu'après deux semaines sous ultravide, les nanoparticules de CoPt ne présentaient aucune trace décelable d'oxydation. La chambre de dépôt où sont élaborés les échantillons est maintenue à une pression de l'ordre de  $10^{-10}$  mbar, mais la pression peut atteindre jusqu'à  $10^{-9}$  mbar dans certaines conditions (température élevée, fort flux...).

Cette chambre comprend (voir figure 2.8) :

- Deux bras manipulateurs, l'un à deux degrés de liberté (une rotation et une translation) et l'autre quatre degrés de liberté (une rotation et trois translations). Le premier manipulateur est équipé d'un four résistif qui permet d'atteindre environ 800 °C, avec des vitesses de montée en température très régulières, le four du deuxième manipulateur fonctionne par bombardement électronique et permet d'atteindre 1100 °C. Deux thermocouples sont placés dans la partie chauffante du porte échantillon et ont été calibrés par un pyromètre sur du carbure de silicium. Il est préférable d'utiliser le four résistif car la montée en température est beaucoup plus régulière que par chauffage par bombardement électronique.
- Trois évaporateurs Omicron EFM3, permettant de faire les dépôts de platine, alumine et argent. Pour l'évaporation du platine, un barreau de tungstène, entouré par un fil de platine (pureté 99.99%), polarisé positivement et placé au centre d'un filament incandescent à la masse, est chauffé par bombardement électronique. Pour l'alumine et l'argent (pureté 99.99%), les matériaux sont placés dans un creuset de molybdène qui est polarisé positivement et chauffé par bombardement électronique, entraînant l'évaporation des éléments contenus à l'intérieur. Ce type d'évaporateur offre une bonne reproductibilité d'une expérience à l'autre pour les mêmes conditions de courant de filament et de tension appliquée sur le barreau. Chacun des évaporateurs est équipé d'un cache à son extrémité qui permet un contrôle précis de la durée de dépôt.
- Une source de type Knudsen RIBER 110L servant à l'évaporation du cobalt. Le cobalt y est introduit sous forme de pépites d'environ 1 cm de diamètre dans un creuset en alumine. L'évaporation des atomes de cobalt se fait par chauffage résistif. Un thermocouple placé sur les parois du creuset permet d'en connaître la température. La température de la source fixe le flux d'atomes de cobalt. Un cache permet de contrôler la durée de dépôt.

Durant cette thèse, une nouvelle chambre ultravide a été ajoutée à la précédente (chambre de préparation sur la figure 2.7), et comprend un manipulateur chauffant par bombardement électronique. Cette chambre a été utilisée pour effectuer des tests sans risquer de contaminer la chambre de dépôt (mise au point des paramètres d'évaporation des sources) et pour faire des recuits.

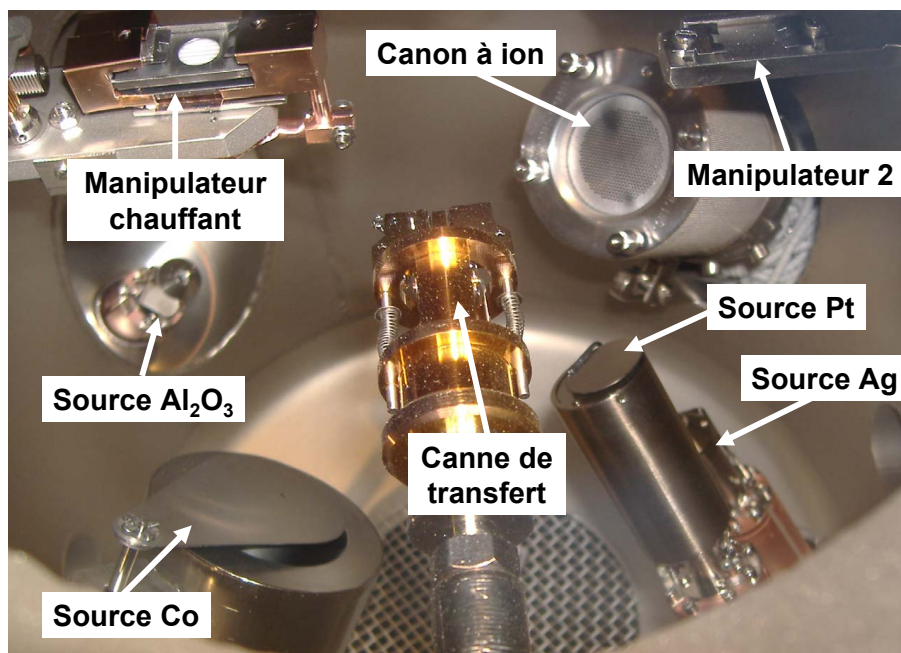


FIGURE 2.8 – Photographie de l'enceinte de dépôt.

### 2.3.2 Calibration des sources

Il est nécessaire de calibrer les sources afin de connaître les vitesses de dépôt de chaque élément en fonction des paramètres d'évaporation de chaque métal. Cela permet de contrôler la quantité de matière déposée, mais aussi de contrôler la composition des échantillons lors de co-dépôts. Ce travail est réalisé par RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy (voir description de la technique au chapitre 3) ex-situ, en mesurant les quantités de matière déposées sur des échantillons tests. On en déduit des courbes donnant les vitesses d'évaporation de chaque métal en fonction des paramètres expérimentaux (voir figure 2.9). Sur la courbe de calibration du cobalt on remarque que les vitesses de dépôt varient d'une année à l'autre, ces variations sont dues à des modifications de la source (par exemple des différences de remplissage du creuset). On peut également observer que pour certaines températures nous obtenons une large gamme de vitesse de dépôt, cela est dû à des différences de conditions de dépôt (pression, température de substrat). Ces courbes sont vérifiées régulièrement notamment après des remises à l'air ou

des changements techniques dans la chambre ultravide. Bien que le platine et l'argent soient déposés à partir des mêmes sources, on constate que leur comportement est très différent. En effet, pour l'argent, nous avons réussi à obtenir une large gamme de vitesse, allant de 0 à  $1.5 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>/heure en faisant varier le flux mais pas pour le platine pour lequel la vitesse maximale est de  $0.5 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>/heure. Au delà, la stabilité de la vitesse de dépôt n'est plus possible sur la durée du dépôt. C'est donc à partir de la vitesse du platine qui est quasiment fixe que nous déterminons les vitesses des autres métaux à évaporer.

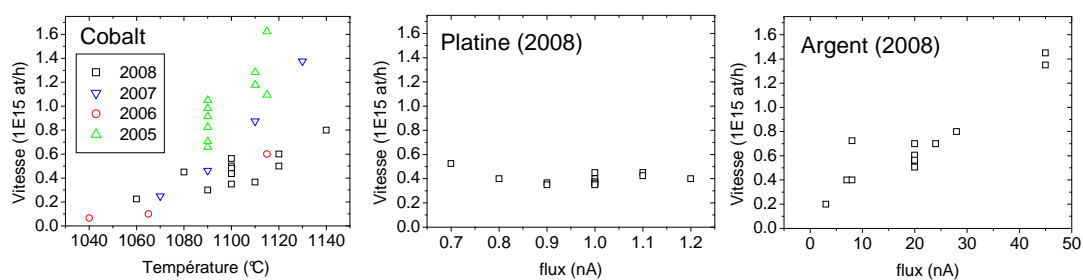


FIGURE 2.9 – Calibration des sources de cobalt, d'argent et de platine. Dans le cas du platine et de l'argent le flux donné sur l'échelle des abscisses est relatif à un flux de courant proportionnel au flux d'atomes.

Lors de l'évaporation, l'interaction entre l'évaporant et l'atome qui est évaporé détermine la direction dans laquelle cet atome sera émis [Richardt 2000]. On peut montrer que l'émission des atomes se fait suivant un cône, et que l'évaporation ne se fait pas uniformément dans toutes les directions mais favorablement dans des directions perpendiculaires à la surface d'évaporation. Cela signifie que le dépôt n'est pas isotrope, et donc que la vitesse de dépôt peut varier en fonction de la zone où est réalisé le dépôt. La figure 2.10 montre un exemple de cartographie de la vitesse de dépôt du platine et du cobalt pour différentes positions de mesures. Ces cartographies ont été réalisées en déplaçant les échantillons de quelques mm et en mesurant les quantités déposées par RBS en différents points de l'échantillon. Il apparaît de grandes différences de vitesses de dépôt en fonction de la zone analysée, cela a permis de déterminer une zone sur laquelle les vitesses de dépôt du platine et du cobalt sont homogènes sur la surface de l'échantillon ( $8 \times 8$  mm<sup>2</sup>), pour cela il faut jouer sur les paramètres orientation des sources et position du porte échantillon (manipulateurs chauffants).

## 2.4 Préparation des échantillons

### 2.4.1 Substrats

Les substrats utilisés dans cette étude sont des grilles de microscopie de cuivre ou de molybdène, recouvertes d'une membrane de carbone amorphe et des wafers de Si (111) ou (100)

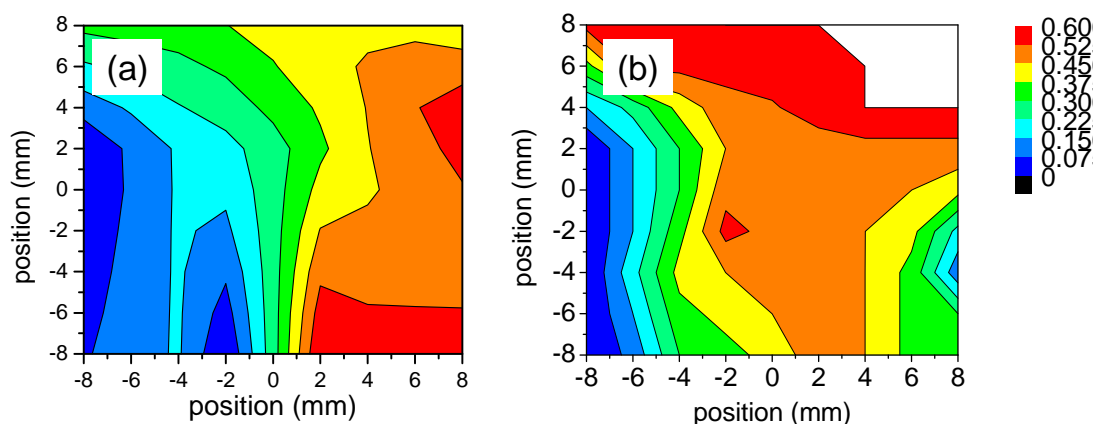


FIGURE 2.10 – Exemple de cartographies des vitesses de dépôt (a) du cobalt, et (b) du platine.

couverts d'une couche d'oxyde natif (5 nm ou plusieurs centaines de nm). Pour l'étude des nanoparticules (partie 4 et 5) 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<sup>2</sup> qui peuvent se former lors de dépôt en température ou lors de recuits. L'intérêt du silicium est de disposer d'une planéité importante 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 650 °C afin d'évaporer les molécules adsorbées en surface.

## 2.4.2 Couche de protection

Lors de mesures ex-situ il est parfois préférable de protéger les nanoparticules de l'oxydation ou d'autres types de contamination par l'air ambiant. Certains échantillons ont donc été protégés par une couche d'alumine amorphe ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Le choix de l'alumine amorphe est motivé par le fait qu'il s'agit d'une très bonne barrière de diffusion face à l'oxydation, de plus l'alumine ne

2. La formation de siliciures de cobalt platine sur substrat Si (100) et (111) fait l'objet de l'annexe A

forme pas d'alliage avec le cobalt ou le platine. La vitesse du dépôt d'alumine a été calibrée en faisant des tests sur substrat de graphite et mesurée par RBS. La figure 2.11 montre les mesures XPS réalisées pour un échantillon de cobalt analysé à chaque étape du processus de préparation non recouvert, recouvert et après sa remise à l'air pendant 48 heures et comparé à un dépôt équivalent mais non recouvert et mis à l'air. Ainsi qu'on peut le voir sur le tracé (d), lorsque le dépôt est sorti de l'enceinte ultravide sans être recouvert, le cobalt s'oxyde. En effet la forme des pics et leur espacement (15,5 eV) sont caractéristiques de la formation de liaisons Co-O. En revanche, ainsi que le montre le tracé (a), le cobalt brut de dépôt et analysé in-situ, sans remise à l'air, est pour sa part parfaitement métallique. Ceci est traduit par l'asymétrie des pics et par leur espacement caractéristique de 15 eV [Wagner 1979]. Ce caractère est conservé suite au recouvrement des agrégats par la couche d'alumine protectrice comme on peut le voir en comparant les signaux (a) et (b). Enfin, une ultime vérification de l'efficacité de la couche protectrice d'alumine vis-à-vis de l'oxydation des agrégats est faite en comparant le signal des agrégats recouverts à celui obtenu pour l'échantillon recouvert puis sorti à l'air pendant 48 heures, tracé (c). La couche d'alumine déposée in situ consécutivement à la préparation des agrégats remplit donc bien son rôle protecteur vis-à-vis de l'oxydation [Bouet 2006].

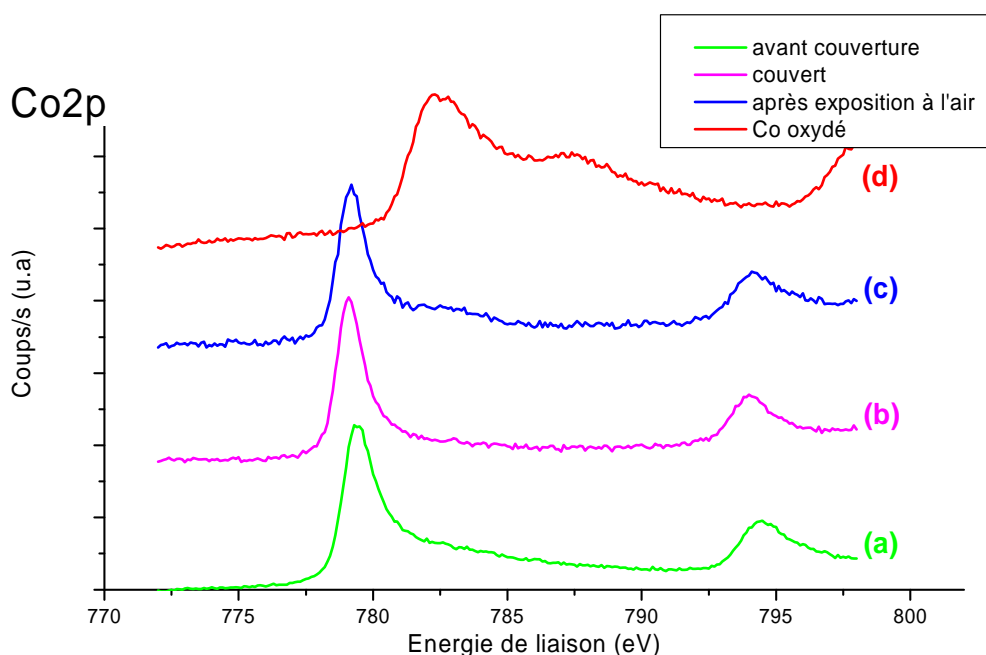


FIGURE 2.11 – Spectres XPS de nanoparticules de CoPt : (a) élaborées sous vide, (b) recouvertes d'une couche protectrice d'alumine, (c) sorties 48 heures à l'air et (d) non recouvertes et sorties à l'air.



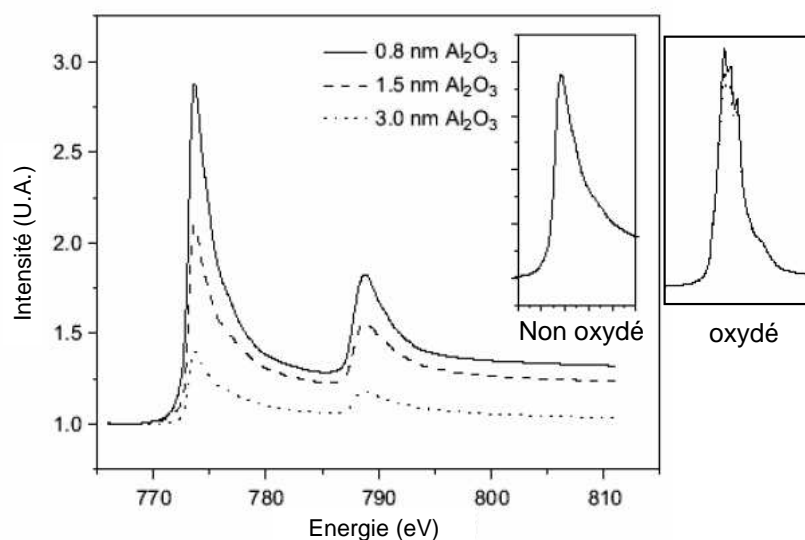


FIGURE 2.12 – Spectres d’absorption des rayons X au seuil du Cobalt de nanoparticules de CoPt couvertes par 0.8 nm, 1.5 nm et 3.0 nm d’alumine. Les inserts montrent l’effet de l’oxydation sur le pic d’absorption [Imperia 2007].

Nous avons effectué différents tests pour vérifier quelle épaisseur était suffisante pour protéger les échantillons de l’oxydation. La figure 2.12 montre les spectres d’absorption X (le principe de l’absorption des rayons X est décrit dans le chapitre 3) au seuil du cobalt pour des nanoparticules de CoPt recouvertes par des épaisseurs variables d’alumine. Ces épaisseurs sont de 0.8, 1.5 et 3.0 nm soit l’équivalent de 4, 8 et 15 monocouches d’alumine. On remarque qu’aucune trace d’oxydation n’est visible sur le cobalt pour ces trois échantillons, alors que la signature de l’oxydation serait la présence de pics supplémentaires autour du pic principal (multiplets) comme ceci est visible sur l’insert de la figure 2.12, qui montre le spectre d’absorption d’un échantillon légèrement oxydé. Ces résultats montrent la qualité de la couche d’alumine et son efficacité en tant que barrière de diffusion, car seulement 4 monocouches suffisent à éviter toute trace d’oxydation du cobalt [Imperia 2007]. Il faut cependant bien maîtriser l’évaporation de l’alumine car dans certaines conditions de dépôt, l’évaporation de l’alumine peut directement oxyder le cobalt.

### 2.4.3 Bilan

La figure 2.13 montre une vue transverse de nanoparticules de CoPt élaborées sur une surface de SiO<sub>2</sub> (5 nm) d’oxyde natif sur du Silicium (111), on observe également la couche protectrice d’alumine de plusieurs nm d’épaisseur. Les nanoparticules sont très visibles en raison de leur fort contraste (Z).

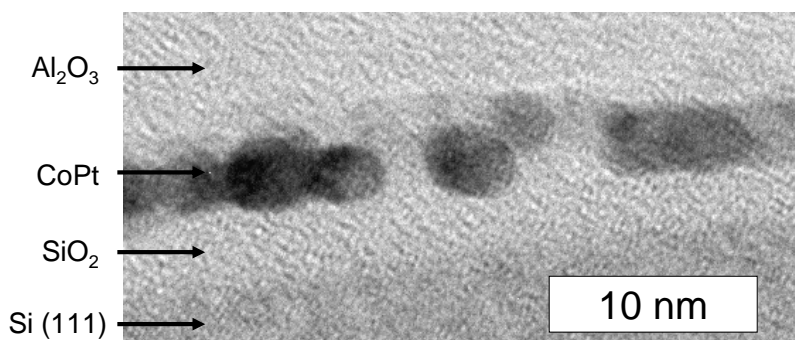


FIGURE 2.13 – Image de microscopie électronique en transmission d'un échantillon de CoPt sur SiO<sub>2</sub> 5 nm / Si(111).

Dans ce chapitre nous avons décrit différentes méthodes d'élaboration des nanoparticules, et en particulier la méthode d'évaporation sous ultravide (utilisée dans cette thèse).

- Une couche tampon de carbone sur silice a été utilisée pour éviter la diffusion du métal à haute température dans le silicium.
- Des conditions expérimentales de dépôt ont été établies, permettant de contrôler la composition globale des échantillons et la quantité de matière déposée pour trois éléments : cobalt, platine et argent. Les vitesses de dépôt étant de l'ordre de  $0.4 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>/heure pour le Pt et comprises entre 0 et  $1.5 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>/heure pour le Co et l'Ag.
- Nous avons montré que l'alumine est une bonne barrière de protection contre l'oxydation, à partir d'une épaisseur de 4 monocouches.



# Chapitre 3

## Techniques expérimentales

### Sommaire

---

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>3.1</b> | <b>Généralités</b>                                      | <b>40</b> |
| <b>3.2</b> | <b>Microscopie Électronique en Transmission</b>         | <b>41</b> |
| <b>3.3</b> | <b>Diffusion des rayons X</b>                           | <b>44</b> |
| 3.3.1      | Intensité diffusée (approximation de Born)              | 45        |
| 3.3.2      | L'incidence rasante                                     | 45        |
| 3.3.3      | Diffusion aux petits angles en incidence rasante        | 48        |
| 3.3.4      | Diffusion aux grands angles                             | 52        |
| 3.3.5      | Dispositif expérimental                                 | 57        |
| 3.3.6      | Méthode d'analyse des données de diffusion des rayons X | 58        |
| <b>3.4</b> | <b>Absorption des rayons X</b>                          | <b>64</b> |
| 3.4.1      | Extended X-ray Absorption Fine Structure : EXAFS        | 64        |
| 3.4.2      | Les lignes de lumière                                   | 66        |
| 3.4.3      | Méthode d'analyse des données                           | 67        |
| 3.4.4      | Échantillon massif                                      | 69        |
| <b>3.5</b> | <b>Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford</b>    | <b>73</b> |
| 3.5.1      | Principe  | 73        |
| 3.5.2      | Dispositif expérimental                                 | 75        |

---

### 3.1 Généralités

Les échantillons analysés sont des nanoparticules de quelques nm déposées sur des surfaces planes de carbone amorphe. Ces caractéristiques nécessitent d'utiliser des techniques de caractérisation adaptées. Tout d'abord ces techniques doivent permettre d'obtenir une résolution de l'ordre de la taille des nanoparticules ou des atomes quand il s'agit de déterminer leur structure. D'autre part les techniques utilisées doivent posséder un rapport signal sur bruit le plus élevé possible du fait de la faible quantité de particules (d'où l'utilisation du rayonnement synchrotron) et enfin, être adaptées aux surfaces, c'est-à-dire offrant une information provenant exclusivement de la surface, là où sont situées les nanoparticules. Les outils de caractérisation ont pour but de nous renseigner sur différentes caractéristiques des nanoparticules reportées dans le tableau 3.1.

|             | MET | GISAXS | GIXD | RBS    | EXAFS | XPS  | AFM  |
|-------------|-----|--------|------|--------|-------|------|------|
| taille      | ++  | ++     | +    |        |       |      | ++   |
| morphologie | ++  | +      | ++   |        | +     |      | ++   |
| structure   | ++  |        | ++   |        | ++    |      |      |
| composition | ++  |        | +    | ++     |       | +    |      |
| chimie      |     |        |      |        | ++    | ++   |      |
| Laboratoire | CME | BM32   | BM32 | CEMHTI | BM30b | CRMD | CRMD |

TABLE 3.1 – Principales informations pouvant être déduites des techniques de caractérisation employées dans cette thèse (hors caractérisation des propriétés magnétiques). En considérant que la technique MET inclut le mode haute résolution, la diffraction électronique et l'EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy). CME : Centre de Microscopie Électronique - Orléans, BM32 et BM30b : ligne de lumière synchrotron à l'ESRF : European Synchrotron Radiation Facility - Grenoble, CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux, Haute Température et Irradiation - Orléans, CRMD : Centre de Recherche sur la Matière Divisée.

Ces caractéristiques, de nature structurale, morphologique et chimique, ont été étudiées dans différents laboratoires ou centres de rayonnement synchrotron (voir tableau 3.1). Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées : MET (Microscopie Électronique en Transmission), GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering), GIXD (Grazing Incidence X-ray Diffraction), RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et AFM (Atomic Force Microscopy). Dans ce chapitre nous ne décrivons pas le principe des techniques XPS et AFM car peu de résultats obtenus par ces techniques sont présentés dans cette thèse.

## 3.2 Microscopie Électronique en Transmission

La Microscopie Électronique en Transmission (MET) est une technique de caractérisation très employée dans l'étude des matériaux (voir [Willaime 1987, Reiner 1997]). Elle permet tout d'abord de visualiser les objets étudiés dans l'espace réel avec une très grande résolution en utilisant des grossissements de  $10^3$  à  $10^6$ . Elle donne ainsi accès à la morphologie et la distribution des objets. De plus l'utilisation en mode diffraction permet d'accéder à leur structure. Pour les particules très dispersées et de petites tailles, l'information de structure est essentiellement obtenue en mode haute résolution (HR), la faible densité de matière ne se prêtant pas à l'étude en diffraction électronique classique.

Un faisceau d'électrons peut être considéré comme un rayonnement de longueur d'onde

$$\lambda = h/mv \quad (3.1)$$

où  $m$  et  $v$  sont respectivement la masse et la vitesse de l'électron, fonction de la tension d'accélération  $V$  et  $h$  la constante de Plank ( $h \approx 6.626 \times 10^{-34}$  J.s). De plus les électrons étant des particules chargées ils peuvent être déviés par un champ magnétique. Le microscope électronique utilise ce principe et permet de former des images agrandies d'objets à partir d'une source d'électrons et de lentilles électromagnétiques, le tout sous un vide poussé ( $10^{-7}$  mbar au niveau de l'échantillon). Le schéma de la figure 3.1 présente les principaux éléments d'un microscope électronique en transmission. Les électrons traversant un échantillon sont soumis à l'interaction électron-matière qui peut les dévier de leur trajectoire avec ou sans perte d'énergie. En sortie d'un objet cristallin, on obtient un faisceau transmis et des faisceaux diffractés élastiquement. En microscopie électronique en transmission, deux types de contrastes sont exploités dans les images. En microscopie conventionnelle on utilise le contraste dit d'amplitude ou de diffraction. Il est obtenu dans des images produites à l'aide d'un seul faisceau : le faisceau transmis ou l'un des faisceaux diffractés par l'échantillon, les relations de phase entre les différents faisceaux sont donc masquées. Le contraste est fonction de l'épaisseur traversée, de la nature des éléments rencontrés et des défauts. La résolution de l'image est limitée par le diamètre du diaphragme objectif utilisé pour ne sélectionner qu'un seul faisceau.

Dans le mode haute résolution (MEHR) plusieurs faisceaux participent à l'image, leur relation de phase est préservée. L'image est obtenue par interférence entre le faisceau transmis et les faisceaux diffractés, on parle alors d'image en contraste de phase car elle est fonction de l'amplitude et de la phase relative des différents faisceaux. Ce mode permet d'obtenir des informations sur les périodicités du réseau cristallin. L'échantillon doit être orienté de telle sorte que le faisceau incident, aligné sur l'axe optique du microscope, soit parallèle à un axe cristallin de haute symétrie (ou axe de zone). Le faisceau incident est alors diffracté par les plans cristallins contenant cet axe de zone (plans de zone) et l'on peut obtenir, sous certaines conditions liées à l'objet et à l'expérience, des images représentatives du réseau cristallin projeté suivant la direction de l'observation.

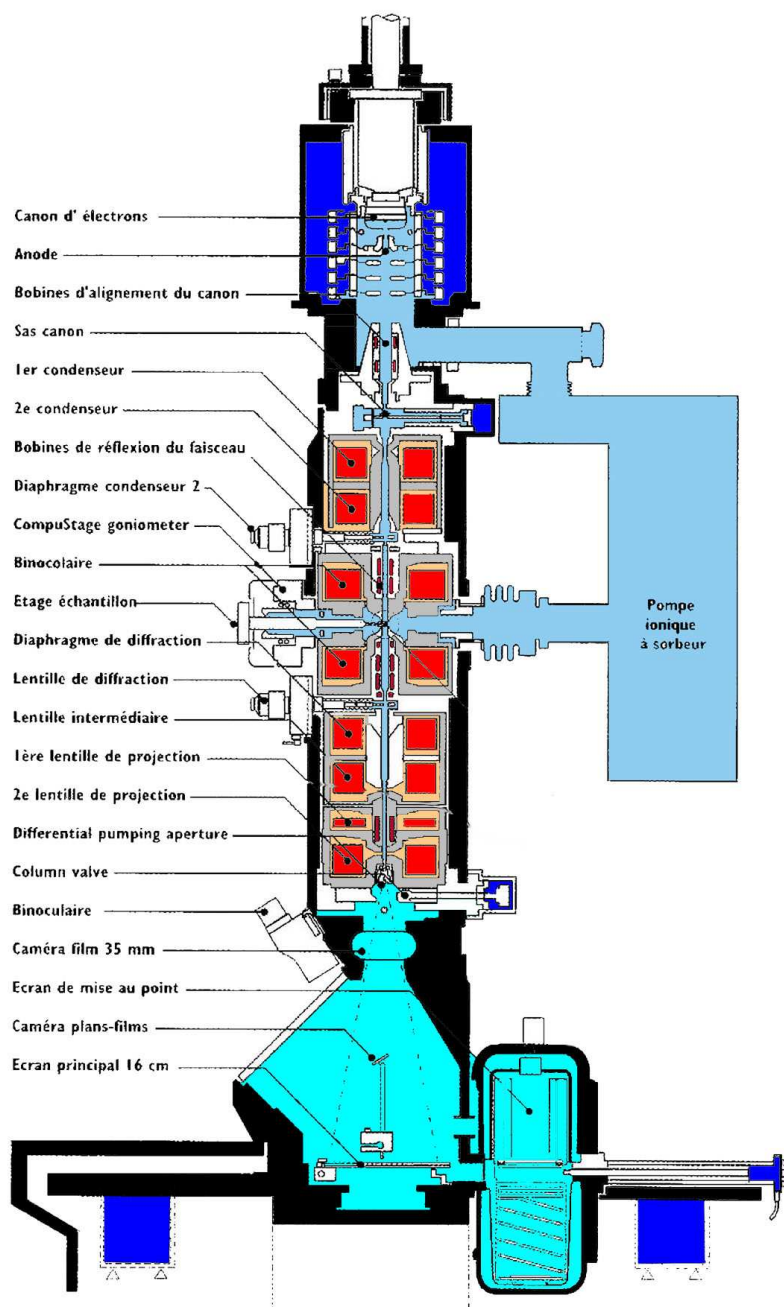


FIGURE 3.1 – Schéma en coupe d'un microscope électronique en transmission.

La microscopie électronique en transmission est particulièrement adaptée aux études locales de matériaux à l'échelle nanométrique et notamment aux nanoparticules. En mode conventionnel, elle permet de déterminer le diamètre et la dispersion en taille des nanoparticules, mais éga-

lement la densité de nanoparticules sur la surface c'est-à-dire l'état de dispersion. Pour déterminer leur taille, les particules sont assimilées à des sphères (cercles dans le plan de perspective). Dans le cas de fortes quantités déposées, les agrégats sont ramifiés. Ils sont alors considérés comme la juxtaposition de sphères. La notion de taille de particules prend le sens de diamètre des sphères élémentaires formant la particule par juxtaposition. Les histogrammes de distribution de taille et la densité ont été obtenus sur des populations de plusieurs centaines de particules. En ce qui concerne la densité, elle représente le nombre d'entités sur le support (nanoparticules avant coalescence ou agrégats ramifiés après coalescence). L'incertitude des mesures de distribution de taille est estimée à 5%. L'incertitude sur la détermination de la densité de particules est estimée à  $1 \times 10^{12}$  NPs/cm<sup>2</sup>. La loi Gaussienne est la fonction de distribution qui reproduit au mieux les distributions de taille de nos échantillons.

$$f(D) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(D - D_{moyen})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.2)$$

L'ajustement permet la détermination d'un diamètre moyen  $D_{moyen}$  que l'on notera  $D$  par la suite, et d'un écart type  $\sigma$  représentant la largeur de la distribution de taille des nanoparticules.

En mode haute résolution il est possible de déterminer la structure des nanoparticules individuelles, à condition qu'elles aient une structure périodique et qu'elles soient orientées suivant un axe de zone. Les macles et les facettes sont également visibles dans de bonnes conditions. La transformée de Fourier de l'image permet également l'analyse structurale. Il est alors possible de mesurer les distances interréticulaires et les angles entre les plans visibles sur l'image, cela permet de retrouver la structure et l'axe de zone de la particule. Cependant ce diffractogramme numérique peut être différent de la diffraction électronique car il est affecté par la fonction de transfert de l'objectif contrairement à la diffraction électronique.

La diffraction électronique a aussi été utilisée en imageant le plan focal de la lentille objectif. Comme les agrégats ne présentent pas d'orientation préférentielle par rapport au support dans cette étude, une série d'anneaux concentriques est obtenue permettant de déterminer les distances interréticulaires. La détermination de la composition chimique par dispersion en énergie des rayons X réémis a systématiquement été effectuée pour chaque échantillon. La précision est de l'ordre de 3% sur des collections importantes de particules et de 10% si l'analyse est effectuée sur quelques particules.

Les observations ont été réalisées sur un appareil Philips CM20 au Centre de Microscopie Électronique d'Orléans fonctionnant à 200 kV ou sur un Jeol 2100F à émission de champ à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés pour certaines images de haute résolution. Toutes les images ont été acquises numériquement grâce à une caméra CCD Slow Scan Gatan gérée par le logiciel Digital Micrograph.



### 3.3 Diffusion des rayons X

Les techniques de diffusion des rayons X sont très diverses, surtout depuis le développement de sources de rayonnement synchrotron qui permettent de fortes brillances, et une modulation de l'énergie des rayons X et de leur polarisation. Nous avons mis en œuvre les techniques classiques de diffusion aux grands angles (souvent appelée diffraction) et de diffusion aux petits angles, donnant des informations respectivement structurales et morphologiques. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de forte énergie, dont la longueur d'onde se situe entre quelques dixièmes et quelques dizaines d'Å. Ces caractéristiques définissent le type d'interaction des rayons X avec la matière et donc leur intérêt. En effet, la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes ou des distances interatomiques dans la matière condensée, et l'énergie des photons X est comparable à l'énergie de liaison des électrons des couches internes des atomes. Ce qu'il importe de souligner, c'est que seul les électrons comptent dans l'interaction des rayons X avec la matière. Ils représentent donc une véritable sonde de la répartition spatiale et énergétique des électrons dans la matière condensée et ainsi, indirectement, de la position et de la nature des atomes. Les méthodes de diffusion mises en œuvre, ne font intervenir qu'un des aspects de l'interaction rayons X - matière, la diffusion élastique ou cohérente des rayons X [Guinier 1955], l'absorption sera mise à profit dans la partie suivante de ce chapitre. Ainsi la répartition des électrons, c'est-à-dire les hétérogénéités de densité électronique dans la matière, et plus spécifiquement dans le cas de nanoparticules, peut être observée à différentes échelles : à l'échelle des atomes ou à l'échelle des particules. Dans le premier cas, ce sont les atomes qui deviennent les éléments diffusants et c'est la répartition de ces éléments qui est identifiée, c'est-à-dire la structure. Les distances caractéristiques sont les distances interatomiques, c'est la diffusion aux grands angles (figure 3.2). Dans le second cas, ce sont les particules qui sont les éléments diffusants, et c'est la répartition des particules et leur morphologie qui sont identifiées. Les distances caractéristiques sont la taille et la distance entre particules, c'est la diffusion aux petits angles. Ces deux méthodes sont très répandues. Cependant, dans leur géométrie habituelle, elles sont peu adaptées au cas des surfaces ou des objets nanométriques déposés sur une surface, du fait de la forte pénétration des rayons X dans la matière (de quelques  $\mu\text{m}$  à quelques centaines de  $\mu\text{m}$  suivant le matériau considéré). Afin de séparer les contributions de la couche de surface de celles du substrat, il faut donc limiter la pénétration des rayons X et par conséquent diminuer l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur la surface jusqu'à des valeurs très rasantes.

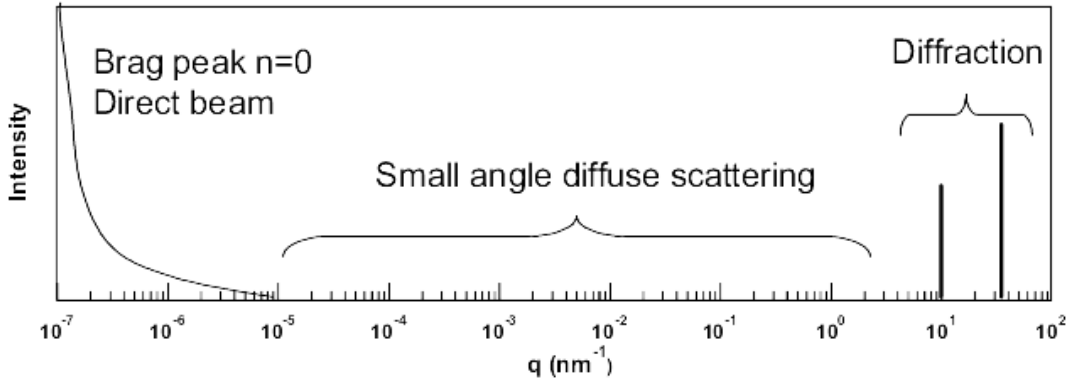


FIGURE 3.2 – Gamme de la diffusion aux petits angles et de la diffraction en fonction du vecteur du diffusion [Lazzari 2008].

### 3.3.1 Intensité diffusée (approximation de Born)

Dans le cas des rayons X la section efficace de diffusion est relativement faible, ce qui justifie l'utilisation de l'approximation de Born. Dans cette approximation on considère que l'intensité du faisceau diffusé est faible devant celle du faisceau incident, cela permet de s'affranchir des phénomènes de diffusion multiple et donc de considérer que tous les atomes (ou nanoparticules) sont irradiés par le même rayonnement. Dans ce cadre, pour calculer l'amplitude de l'onde diffusée par un volume  $V$  de densité électronique  $\rho$  dans la direction  $\vec{q}$ , il suffit de sommer les amplitudes diffusées par un volume élémentaire  $d\vec{r}$

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (3.3)$$

On verra que cette approximation n'est pas toujours valable dans le cas de la diffusion de surface. On définit  $\vec{q}$  par :

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (3.4)$$

où  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_f$  sont les vecteurs d'onde des ondes incidentes et diffusées.

### 3.3.2 L'incidence rasante

L'indice optique d'un corps est une grandeur décrivant de façon macroscopique l'interaction de l'onde avec la matière. Dans le domaine des rayons X, l'indice de tous les matériaux est toujours légèrement inférieur à celui du vide, son écart par rapport à 1 s'écrit :

$$n = 1 - \delta - i\beta_a \quad (3.5)$$

Les termes  $\delta$  et  $\beta_a$  s'obtiennent par le calcul de l'amplitude transmise [James 1958] :

$$\delta = \frac{Nr_e}{2\pi} \rho \lambda^2 \frac{\sum_i n_i (Z_i + \Delta f'_i)}{\sum_i n_i A_i} \quad (3.6)$$

$$\beta_a = \frac{\lambda}{4\pi} \rho \sum_i n_i \Delta f''_i \quad (3.7)$$

- avec  $N = 6.022 \times 10^{23}$  : nombre d'Avogadro.
- $r_e = 2.82 \times 10^{-13}$  cm : rayon de l'électron.
- $\rho$  : la densité du matériau ( $\text{g/cm}^3$ ).
- $\lambda$  : la longueur d'onde (cm).
- $n_i$  : la fraction atomique de l'espèce  $i$ .
- $Z_i$  : le numéro atomique.
- $A_i$  : la masse molaire.

où  $\Delta f'_i(\lambda)$  et  $\Delta f''_i(\lambda)$  sont les termes de dispersion réelle et imaginaire du facteur de diffusion  $f_i$ , variant avec la longueur d'onde. Ces termes deviennent élevés lorsque la longueur d'onde  $\lambda$  est proche de celle d'un seuil d'absorption de l'atome.

$$f_i = f_{0i} + \Delta f'_i + i\Delta f''_i \quad (3.8)$$

$f_{0i}$  étant le facteur de diffusion atomique ne dépendant que du nombre d'électrons indépendant de  $\lambda$ .

L'indice  $n$  étant inférieur mais très proche de l'unité, ce faible écart impose donc que tous les phénomènes optiques de réfraction et de réflexion ne se produisent que pour des angles d'incidence (angle pris par rapport à la surface) très faibles, voir rasants. De plus, le changement de direction du faisceau incident  $I_i$ , au passage de la surface de séparation air-solide, se fait vers celle-ci ( $\alpha_t < \alpha_i$ ) (voir figure 3.3 (a)). Aussi, en prenant des angles d'incidence de plus en plus petits, apparaît un angle, appelé angle critique (noté  $\alpha_c$ ), pour lequel l'onde réfractée  $I_t$  se propage parallèlement à la surface de séparation ( $\alpha_t = 0$ ). Toute onde dont l'angle d'incidence est inférieur à l'angle critique est totalement réfléchi, il s'agit du phénomène de "réflexion totale". Les équations de Fresnel à l'interface nous permettent d'obtenir la transmittance et la réflectance :

$$R(\alpha_i) = \frac{I_r}{I_i} = \frac{(\alpha_i - a)^2 + b^2}{(\alpha_i + a)^2 + b^2} \quad (3.9)$$

$$T(\alpha_i) = \frac{I_t}{I_i} = \frac{4\alpha_i^2}{(\alpha_i + a)^2 + b^2} \quad (3.10)$$

où  $a$  et  $b$  dépendent des composantes réelles et imaginaires de l'indice  $n$

$$a(\alpha_i) = \left( \frac{1}{2} \left( \sqrt{(\alpha_i^2 - 2\delta)^2 + 4\alpha_f^2} + \alpha_i^2 - 2\delta \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.11)$$

$$b(\alpha_i) = \left( \frac{1}{2} \left( \sqrt{(\alpha_i^2 - 2\delta)^2 + 4\alpha_f^2} - \alpha_i^2 + 2\delta \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.12)$$

Le coefficient de réflexion diminue de façon lente puis présente une chute brutale à l'angle critique pour tendre vers zéro. La décroissance au niveau de l'angle critique est d'autant plus abrupte que l'absorption est faible. Simultanément ; le coefficient de transmission par unité de surface présente un maximum (qui est à l'origine du pic de Yoneda [Yoneda 1963]) à l'angle critique du fait de la propagation de l'onde évanescente transmise parallèlement à la surface.

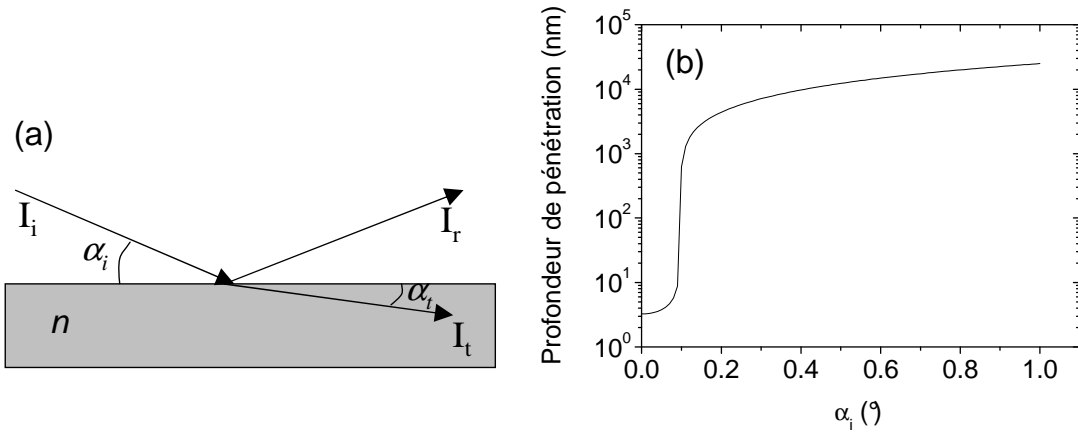


FIGURE 3.3 – (a) Schéma montrant les faisceaux incident  $I_i$ , transmis  $I_t$  et réfléchi  $I_r$  pour un angle d'incidence  $\alpha_i$ . (b) Profondeur de pénétration des rayons X en fonction de  $\alpha_i$  pour un faisceau de 18 keV sur une surface de silice.

La profondeur de pénétration correspond à la profondeur à laquelle l'onde transmise dans le matériau est atténuée d'un facteur  $1/e$ . Lorsque l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique, une faible partie du faisceau est réfléchi et l'intensité de l'onde transmise (très peu déviée) subit une atténuation, dans le matériau, qui dépend du coefficient d'absorption et augmente régulièrement jusqu'à l'incidence normale (voir figure 3.3 (b)).

Pour l'incidence rasante la profondeur de pénétration s'écrit :

$$z_{1/e}(\alpha_i) = \frac{\lambda}{4\pi b(\alpha_i)} \quad (3.13)$$

Le domaine de validité de l'expression 3.13  $\alpha < 10\alpha_c$ . Le changement de comportement du matériau autour de l'angle critique se traduit par une variation brutale de la profondeur de pénétration, pour de faibles variations de l'angle d'incidence (figure 4.16 (b)). En définitive, il apparaît que dans une gamme d'incidence en dessous de  $1^\circ$ , l'effet de l'indice optique est très sensible, à la fois sur le faisceau réfléchi et sur le faisceau transmis (profondeur de pénétration). Ces effets peuvent être exploités dans le but d'étudier la zone superficielle d'un matériau ( $<10$  nm), notamment dans le cas de dépôts d'agrégats.

### 3.3.3 Diffusion aux petits angles en incidence rasante

Le principe consiste à irradier un matériau par un faisceau de rayons X sous incidence rasante ( $\alpha_i, I_0$ ) (voir figure 3.4). L'incidence rasante permet d'utiliser la propriété que tout matériau a un angle critique  $\alpha_c$  à partir duquel l'onde transmise  $I_t$  se propage parallèlement à la surface. Le faisceau transmis rencontre ainsi un grand nombre d'agrégats ce qui permet d'obtenir une bonne statistique. La présence de ces agrégats (ou plus exactement de la variation de densité électronique des particules) engendre un signal de diffusion  $I_d$  autour du faisceau transmis  $I_t$ . Il est nécessaire d'utiliser un détecteur 2D dans le plan normal au faisceau direct pour exploiter le maximum d'informations sur  $I_d$ . L'un des grands intérêts de la technique GISAXS par rapport aux techniques de microscopies (électronique ou en champ proche) est d'offrir une information statistique sur un grand nombre de particules dans le plan de détection. Les expériences ont été réalisées dans la géométrie indiquée sur la figure 3.4.

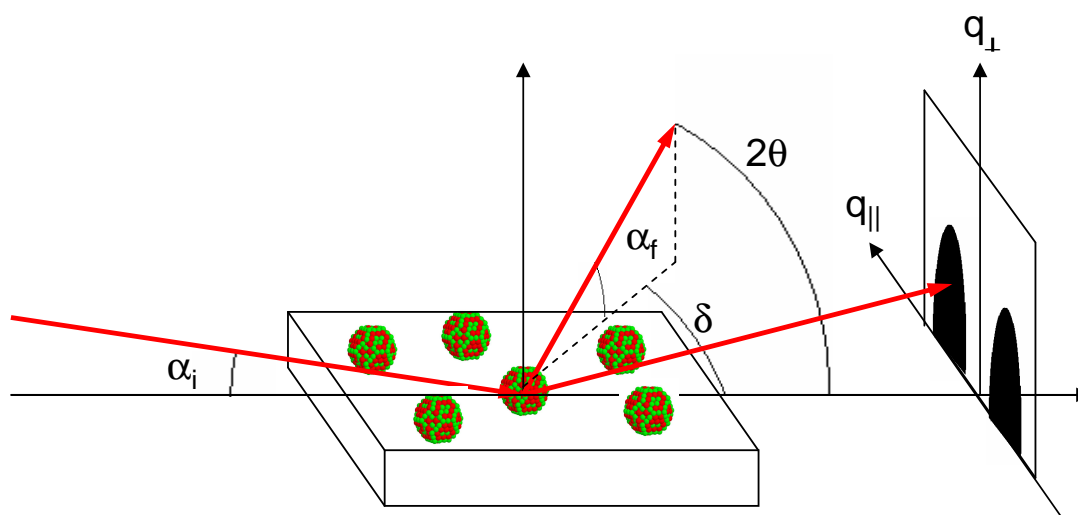


FIGURE 3.4 – Représentation schématique de la géométrie de l'expérience de diffusion des rayons X en incidence rasante.

Le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  possède une composante parallèle à la surface  $q_{\parallel}$  et une composante perpendiculaire  $q_{\perp}$ <sup>1</sup> :

$$q_{\parallel} = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos\alpha_f \sin\delta) \quad (3.14)$$

$$q_{\perp} = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin\alpha_f + \sin\alpha_i) \quad (3.15)$$

L'analyse des données GISAXS n'est pas immédiate et nécessite un traitement plus élaboré que l'approximation de Born décrite au début de ce chapitre, nous avons donc travaillé dans le cadre de l'approximation de l'onde distordue (DWBA : Distorted Wave Born Approximation) qui tient compte des phénomènes de diffusion multiple liés à la surface. Dans le cadre DWBA, le calcul de la section efficace de diffusion a été réalisé par M. Rauscher *et al.* [Rauscher 1999]. Dans l'approximation DWBA, les effets liés au substrat sont pris en compte comme les réflexions sur la surface du faisceau incident ou sortant ou les deux à la fois (comme illustré sur la figure 3.5).

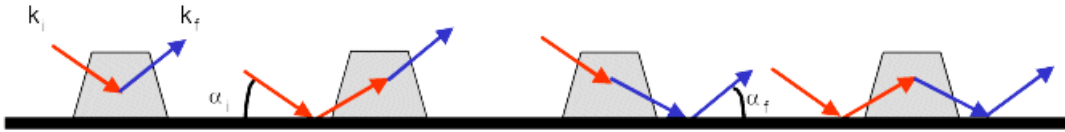


FIGURE 3.5 – Les quatre termes de diffusion pris en compte dans le formalisme DWBA (Distorted Wave Born Approximation), le premier correspond au formalisme BA (Born Approximation)

D'une manière générale l'amplitude diffusée par une assemblée de nanoparticules peut être vue comme la somme d'un terme cohérent et d'un terme diffus [Guinier 1955].

$$I(\vec{q}) = \langle |F(\vec{q})|^2 \rangle \times S(\vec{q}) + \sum_m \phi_m(\vec{q}) e^{-i\vec{q}r_m} \quad (3.16)$$

où  $F(\vec{q})$  et  $S(\vec{q})$  représentent les transformées de Fourier de la forme de la particule et de la fonction de corrélation de paire interparticule, par la suite on les appellera facteur de forme et fonction d'interférence respectivement. Le second terme (diffus) correspond à une diffusion incohérente et est la signature des fluctuations de taille, forme et orientations des particules.

Dans nos échantillons, les particules n'étant pas monodisperses, le calcul de l'intensité est compliqué car il faut tenir compte des couplages entre taille, forme, orientation et position des

1. il existe également une composante  $q_x$  parallèle au faisceau, qui est faible et peut donc être négligée.

particules voisines, donc du terme incohérent. Des approximations sont donc nécessaires pour calculer l'intensité diffusée. Nous avons utilisé l'approximation LMA (Local Monodisperse Approximation) [Lazzari 2002] qui est souvent utilisée dans la littérature. Cette approximation consiste à remplacer la diffusion de chaque particule par la valeur moyennée par la distribution de taille. Cela revient à considérer que des particules de taille homogène constituent des domaines où le faisceau est cohérent, l'intensité totale diffusée est alors vue comme la somme des intensités diffusées par ces domaines de taille homogène. L'intensité diffusée peut alors s'écrire dans chaque domaine :

$$I(\vec{q}) \cong \langle |F(\vec{q})|^2 \rangle \times S(\vec{q}) \quad (3.17)$$

Cette approximation, souvent utilisée, est la signature de l'existence de corrélations entre les tailles et les séparations des particules voisines.

Le facteur de forme est calculé [Lazzari 2002] en utilisant une forme sphérique qui peut être tronquée lorsque la hauteur est inférieure au diamètre de la nanoparticule (voir figure 3.6). Le volume de la nanoparticule  $V$  s'exprime suivant la forme :

$$V = \pi R^3 \left( \frac{2}{3} + \frac{H - R}{R} - \frac{1}{3} \left( \frac{H - R}{R} \right)^3 \right) \quad (3.18)$$

où  $R$  et  $H$  sont respectivement le rayon et la hauteur des nanoparticules.

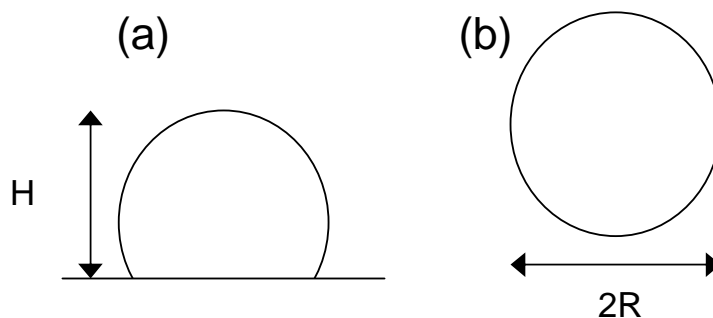


FIGURE 3.6 – Forme utilisée pour simuler les nanoparticules, vue (a) parallèlement à la surface et (b) perpendiculairement à la surface.

Pour la fonction d'interférence nous avons utilisé le modèle du paracristal à une dimension. Le théorie du paracristal est décrite dans le livre de R. Hosemann [Hosemann 1962]. Ce modèle s'applique bien aux structures partiellement désordonnées. La fonction d'interférence est la fonction d'autocorrélation de la position de la particule. Dans ce modèle très simple, nous ne prendrons en compte que deux paramètres : la distance  $\Lambda$  entre deux particules et la largeur de

la distribution des distances entre deux particules  $\omega$  (pour une distribution de type Gaussienne). La figure 3.7 montre l'évolution de la fonction de corrélation de paires pour le modèle du paracristal 1D gaussien avec différents paramètres  $\Lambda$  et  $\omega$  illustrant l'influence du désordre sur la largeur des pics [Leroy 2004]. Dans ce cas, la fonction d'interférence est donnée par :

$$S(q) = \frac{1 - e^{-q^2\omega^2}}{1 + e^{-q^2\omega^2} - 2e^{-\frac{q^2\omega^2}{2}} \cos(q\Lambda)} \quad (3.19)$$

Finalement à l'aide des deux fonctions  $S(q)$  et  $F(q)$  il est possible de calculer l'intensité diffusée. La figure 3.8 montre un exemple de simulation d'intensité diffusée par une assemblée de nanoparticules ( $D = H = 2$  nm) supportée dans le cadre DWBA avec l'approximation LMA dans le modèle paracristal 1D avec les mêmes conditions expérimentales que celles employées dans la suite (nature du substrat = carbone, des nanoparticules = CoPt, énergie du rayonnement = 18 keV).

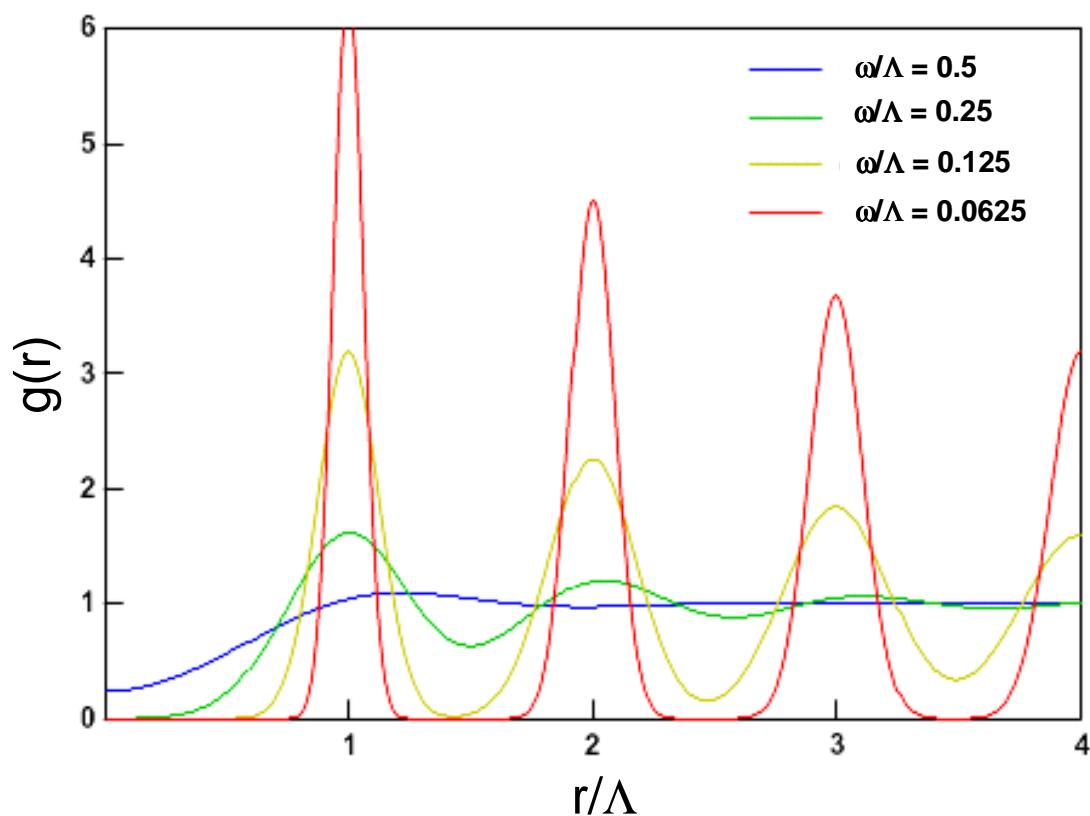


FIGURE 3.7 – Vue schématique de la fonction de corrélation de paire dans le modèle du paracristal à une dimension, d'après [Leroy 2004].



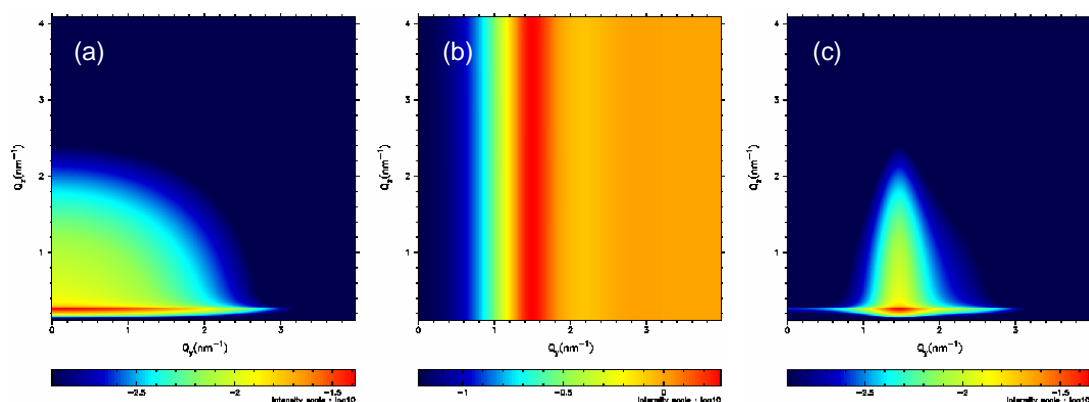


FIGURE 3.8 – Simulation GISAXS dans le cadre DWBA approximation LMA, (a) facteur de forme d'une particule de diamètre et hauteur 2nm, (b) fonction d'interférence du paracristal 1D, (c) résultante de l'intensité diffusée.

### 3.3.4 Diffusion aux grands angles

Les objets diffractant étant de petites tailles, on se place dans le cadre de l'approximation de Born et donc on considère pour un même cristal, les hypothèses suivantes :

- il n'y a pas d'interaction entre faisceau incident et diffracté (l'intensité du faisceau diffracté est très inférieure à celle du faisceau incident),
- l'amplitude du faisceau incident est la même pour tous les atomes (l'atténuation du faisceau incident est négligée),
- il n'y a pas de diffusion secondaire ou multiple.

L'orientation des objets ne présente pas de direction cristallographique préférentielle (pas de relation d'orientation avec le substrat amorphe), la configuration expérimentale et l'exploitation des résultats peuvent s'apparenter à la méthode de « diffraction des poudres » sous réserve de quelques hypothèses. De plus nous avons généralisé la modélisation de l'intensité diffusée aux grands angles en prenant en compte l'effet anomal proche des seuils d'absorption. On s'intéressera donc dans notre cas à la diffusion cohérente appliquée aux poudres cristallines dans le cadre de la théorie cinématique.

#### Du cristal parfait aux poudres nanocristallines

Le cristal parfait n'existe pas, c'est un modèle utilisé pour représenter la structure de la matière cristalline. C'est un empilement infini et ordonné d'atomes, d'ions ou de molécules, périodique suivant les trois directions de l'espace. Le cristal est composé de motifs identiques, appelés mailles élémentaires et 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 les vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  la distance entre chaque motif dans les trois directions. L'ensemble des points définis par cette translation constitue un réseau cristallin.

Cependant cette modélisation du cristal parfait ne conduit pas à un accord entre théorie et expérience. C'est pourquoi la modélisation du cristal idéalement imparfait a été postulée. Ce cristal idéalement imparfait est en fait constitué de petites cristallites dont l'arrangement est complètement aléatoire, c'est en fait une structure mosaïque. Chaque petit bloc est légèrement désorienté ou déplacé, mais la structure interne reste celle du cristal. De plus, il est forcé d'admettre que les atomes ne sont pas situés exactement sur les nœuds du réseau : les atomes subissent de légers déplacements hors de leur position théorique. Plus la taille des blocs diminue, et plus les effets de désordre vont avoir un fort impact sur l'intensité diffractée. 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 théorique, 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). Cependant dans le cas d'échantillons composés de nanoparticules, si les considérations d'orientation sont les mêmes que dans le cas de poudres polycristallines, l'intensité diffractée ne peut plus être considérée comme celle d'un cristal imparfait, car la contribution des surfaces de la nanoparticule ne sont plus négligeables. En effet, même si le réseau reste grossièrement cristallin, les variations de positions atomiques peuvent être très importantes. De plus, dans certains cas, les nanoparticules ne sont plus cristallines (pas de périodicité dans les positions atomiques comme dans les structures multimaclées - voir chapitre 1). Il faut donc prendre en compte dans le traitement de l'intensité la position réelle de tous les atomes des nanoparticules.

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 3.9).

Dans notre cas, l'échantillon peut être considéré comme une poudre cristalline et le signal observé ne correspond pas exactement au volume diffractant - qui est différent du volume total de l'échantillon puisque seul les cristaux orientés suivant la direction d'observation contribuent au signal - car le détecteur ne détecte que sur une bande de largeur finie. Cela diminue encore la proportion de particules (déjà faible) contribuant à l'intensité détectée.

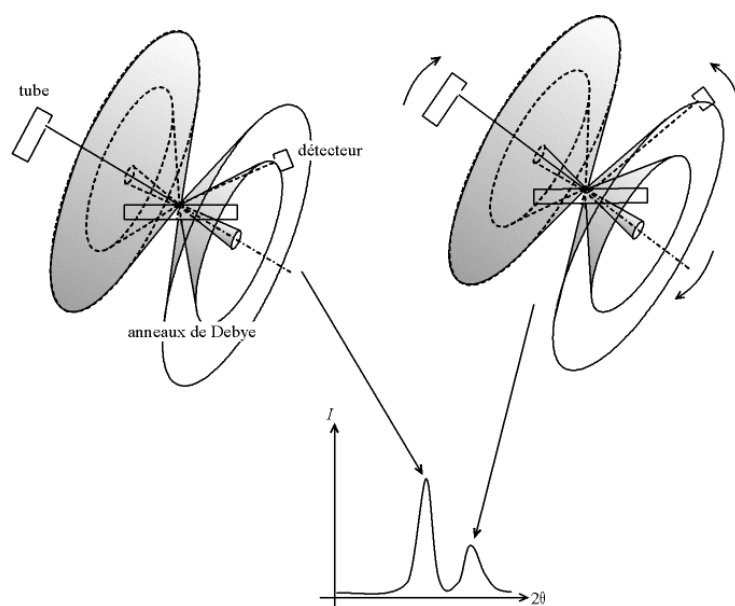


FIGURE 3.9 – Cône de diffraction des rayons X et signal détecté dans le cas d'une poudre cristalline.

### La fonction de Debye dans le cas des nanoparticules

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, non cristallins. Ceci nécessite la connaissance des positions atomiques. Si on considère un objet constitué de  $N$  atomes, dont les coordonnées dans le repère associé à l'objet sont définies par leur vecteur position  $\vec{r}_n$ . Soient  $F_1, F_2, \dots, F_n$  leurs facteurs de diffusion atomique respectifs. Soient  $\vec{k}_f$  et  $\vec{k}_i$  les vecteurs d'onde diffusés et incidents respectivement. On définit le vecteur de diffusion par  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  et  $|\vec{q}| = q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$ ,  $2\theta$  étant l'angle entre  $\vec{k}_f$  et  $\vec{k}_i$  (voir figure 3.4). L'amplitude  $A$  de l'onde diffractée par l'objet peut s'écrire comme la somme de l'amplitude diffusée par chaque atome. Ainsi :

$$A = \sum_1^N F_n e^{(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_n)} \quad (3.20)$$

On s'intéresse à l'intensité diffractée :

$$I(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2 \quad (3.21)$$

$$= A(\vec{q}) \cdot A^*(\vec{q}) \quad (3.22)$$

$$= \sum_1^N F_n e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_n} \sum_1^N F_{n'}^* e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{n'}} \quad (3.23)$$

$$= \sum_1^N \sum_1^N F_n F_{n'}^* e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_{n'})} \quad (3.24)$$

L'intensité étant une valeur réelle, on peut écrire :

$$I(\vec{q}) = \sum_1^N \sum_1^N F_n F_{n'}^* \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{nn'}) \quad (3.25)$$

Avec  $r_{nn'} = r_n - r_{n'}$ . On appelle  $I(\vec{q})$  le pouvoir de diffusion. 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 diffractées dans toutes les directions.

$$\overline{I(\vec{q})} = \sum_1^N \sum_1^N F_n F_{n'}^* \overline{\cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{nn'})} \quad (3.26)$$

Afin de calculer la moyenne du cosinus, on introduit deux angles permettant de caractériser l'orientation de  $r_{nn'}$  par rapport à  $\vec{q}$ .

- $\alpha$  : angle entre  $r_{nn'}$  et  $\vec{q}$
- $\varphi$  : azimuth du plan (contenant  $r_{nn'}$  et  $\vec{q}$ ) avec un plan origine arbitraire

On a donc :

$$\overline{\cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{nn'})} = \int_{\alpha=0}^{\alpha=\pi} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \cos(qr_{nn'} \cos\alpha) 2\pi \sin\alpha d\alpha \frac{d\varphi}{2\pi} \quad (3.27)$$

$$= \frac{\sin(qr_{nn'})}{qr_{nn'}} \quad (3.28)$$

On obtient finalement la formule de Debye :

$$\overline{I(q)} = \sum_1^N \sum_1^N F_n F_{n'}^* \frac{\sin(qr_{nn'})}{qr_{nn'}} \quad (3.29)$$

Cette formule est la formule de base permettant l'analyse de la fonction de Debye, pour un ensemble d'objets diffractants 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, en prenant en compte les effets de polarisation de l'onde incidente et les effets de l'agitation thermique des atomes. Le premier dépend du dispositif expérimental et de l'angle  $\theta$ .

- Facteur de Polarisation :

$$\frac{1 + \cos^2(2\theta_M)\cos^2(2\theta)}{1 + \cos^2(2\theta_M)} \quad (3.30)$$

avec  $\theta_M$  l'angle du monochromateur

- Le second facteur est lié à l'agitation thermique, c'est le facteur de Debye-Waller :

$$D = \exp\left(\frac{-4\pi^2\Delta X^2}{3d^2}\right) = \exp\left(\frac{-16\pi^2\sin^2\theta\Delta X^2}{3\lambda^2}\right) \quad (3.31)$$

avec  $\Delta X^2$  la moyenne quadratique du déplacement des atomes dû à l'agitation thermique.

Ces facteurs de corrections agissent sur l'intensité par un produit simple.

Si l'énergie des photons X est assez différente de l'énergie de liaison d'un électron dans l'atome, ce qui est le cas courant, la diffusion de cet électron est dite normale. Si l'énergie des photons est très proche de l'énergie de liaison, les effets de résonance entre le photon incident et l'électron deviennent importants et provoquent un changement de phase et d'amplitude de l'onde diffusée : on parle alors de diffusion anormale ou anormale. Le facteur de diffusion atomique regroupe deux facteurs (voir la partie incidence rasante) :

- le coefficient de diffusion anormale qui est une valeur complexe : ce facteur de dispersion correspond à la force d'oscillateur non linéaire des électrons d'un atome.
- le facteur de forme  $f_0$  : Ce facteur correspond à l'amplitude diffusée par tous les électrons d'un atome proche d'un seuil d'absorption.

Le facteur de diffusion anormale dépend de l'énergie des rayons X incidents. Les valeurs sont tabulées pour chaque élément en fonction de l'énergie<sup>2</sup>. Le facteur de forme se calcule à partir de la formule suivante :

$$f_0\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} + c\right) \quad (3.32)$$

Les coefficients  $a_i$ ,  $b_i$  et  $c$  sont tabulés pour chaque élément dans le livre "International Tables for Crystallography" vol. C [Wilson 1999].

---

2. Ces valeurs peuvent être obtenues sur le site : <http://www-phys.llnl.gov/Research/scattering>

### 3.3.5 Dispositif expérimental

Les expériences ont été réalisées sur la ligne BM32 à l'ESRF, sur le dispositif SUV (Surface under Ultra-high Vacuum)<sup>3</sup> [Baudoing 1999, Renaud 2003]. Ce dispositif, dédié à l'étude des surfaces et des interfaces, permet de réaliser la croissance de nanoparticules par évaporation sous ultravide, tout en caractérisant les échantillons par diffusion des rayons X en incidence rasante (voir figure 3.10). Deux techniques sont disponibles sur cet instrument : GISAXS et GIXD. Le principe de l'expérience consiste à éclairer la surface d'un échantillon au cours de son élaboration sous ultravide et à collecter l'intensité diffusée à la fois aux petits angles (GISAXS) et aux grands angles (GIXD).

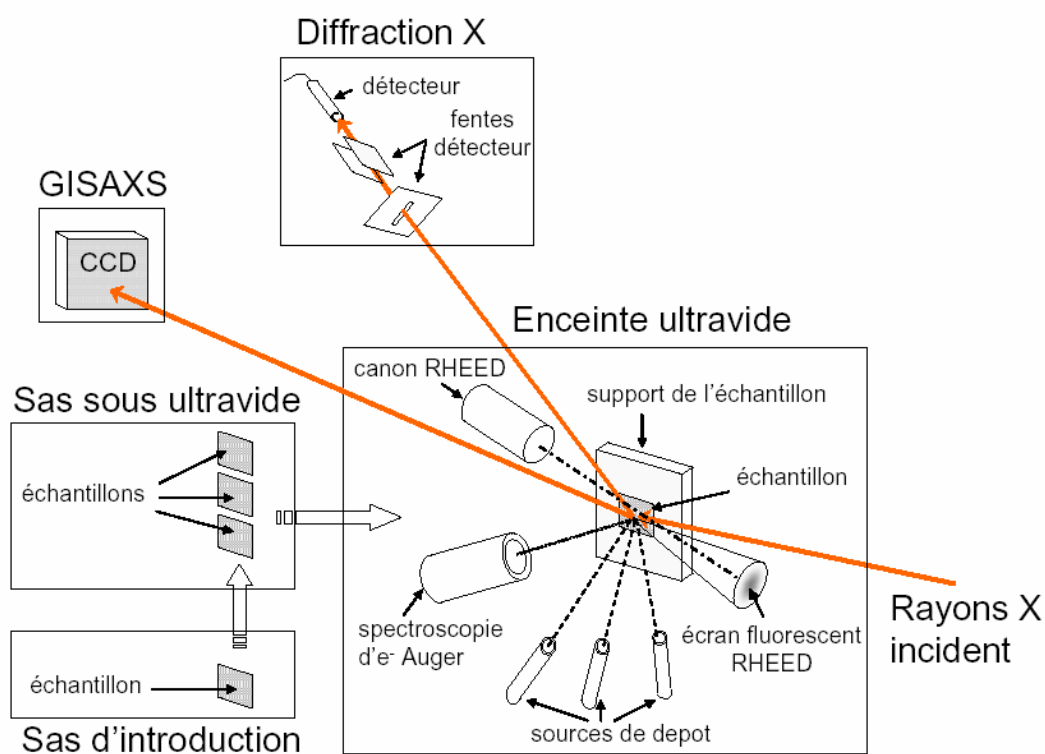


FIGURE 3.10 – Schéma du dispositif expérimental SUV de la ligne BM32 à l'ESRF [Leroy 2004].

Dans ce travail l'énergie du faisceau est de 18 keV soit une longueur d'onde de 0.0689 nm. Le dispositif permet de chauffer le porte échantillon et donc d'effectuer des recuits ou des croissances en température. Le vide dans l'enceinte est maintenu inférieur à  $1 \times 10^{-10}$  mbar. Des fenêtres de Béryllium permettent au faisceau de traverser l'enceinte tout en préservant un

3. <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM32>

environnement ultravide pour l'échantillon. L'enceinte est équipée de sources de Co et de Pt à bombardement électronique. L'enceinte ultravide est supportée sur un diffractomètre six cercles de type "axe z". Pour le GISAXS le détecteur bidimensionnel est une camera CCD Princeton Instruments de  $1242 \times 1152$  pixels située à 90 cm du centre de l'échantillon dans le plan perpendiculaire au faisceau incident. Pour le GIXD, le détecteur est un scintillateur ayant deux degrés de liberté, les angles  $\alpha_f$  et  $\delta$  (figure 3.4). Pour la détection nous avons utilisé des fentes larges ( $4 \times 4\text{mm}^2$ ) permettant ainsi de garder une aire active de diffraction quasi constante [Robach 2000].

### 3.3.6 Méthode d'analyse des données de diffusion des rayons X

#### Diffusion aux petits angles

Les données de diffusion aux petits angles en incidence rasante se présentent sous la forme d'images bidimensionnelles dont un exemple est donné dans la figure 3.11. Sur cette figure on peut voir deux lobes issus de la diffusion par les nanoparticules, au centre un masque est appliqué afin d'éliminer la composante du faisceau direct qui viendrait perturber les images en raison de sa très forte intensité comparée à l'intensité diffusée. Des coupes sont effectuées parallèlement et perpendiculairement au plan de la surface (selon les vecteurs  $q_{\parallel}$  et  $q_{\perp}$  décrits auparavant). Le travail de simulation et d'ajustement est réalisé sur ces coupes à l'aide du logiciel IsGISAXS<sup>4</sup> [Lazzari 2002] qui permet d'utiliser le cadre théorique le plus approprié dans notre cas : la théorie DWBA (Distorted Wave Born Approximation) [Rauscher 1995].

L'ajustement des données expérimentales avec les simulations permet de déduire les paramètres suivants : Diamètre ( $D$ ), Hauteur ( $H$ ) et distance inter-particules ( $\Lambda$ ). La distance inter-particules est déduite de la fonction d'interférence qui ne varie que suivant  $q_{\parallel}$  puisque les nanoparticules sont supportées sur la surface et qu'il n'y a pas de corrélations inter-particules suivant  $q_{\perp}$ . La fonction de forme contient les paramètres  $D$  suivant  $q_{\parallel}$  et  $H$  suivant  $q_{\perp}$ . On remarque donc que la section suivant  $q_{\parallel}$  contient la variation du facteur de forme et du facteur de structure, ce qui rend la détermination de  $D$  et de  $\Lambda$  plus difficile que celle de  $H$ . L'ambiguïté peut être levée si on dispose des sections  $q_{\parallel}$  sur une grande échelle en  $q$ . En effet la fonction d'interférence devient rapidement constante et la variation aux grandes valeurs de  $q$  est uniquement liée au facteur de forme.

---

4. téléchargeable à l'adresse suivante : <http://www.insp.jussieu.fr/axe2/Oxydes/IsGISAXS/isgisaxs.htm>

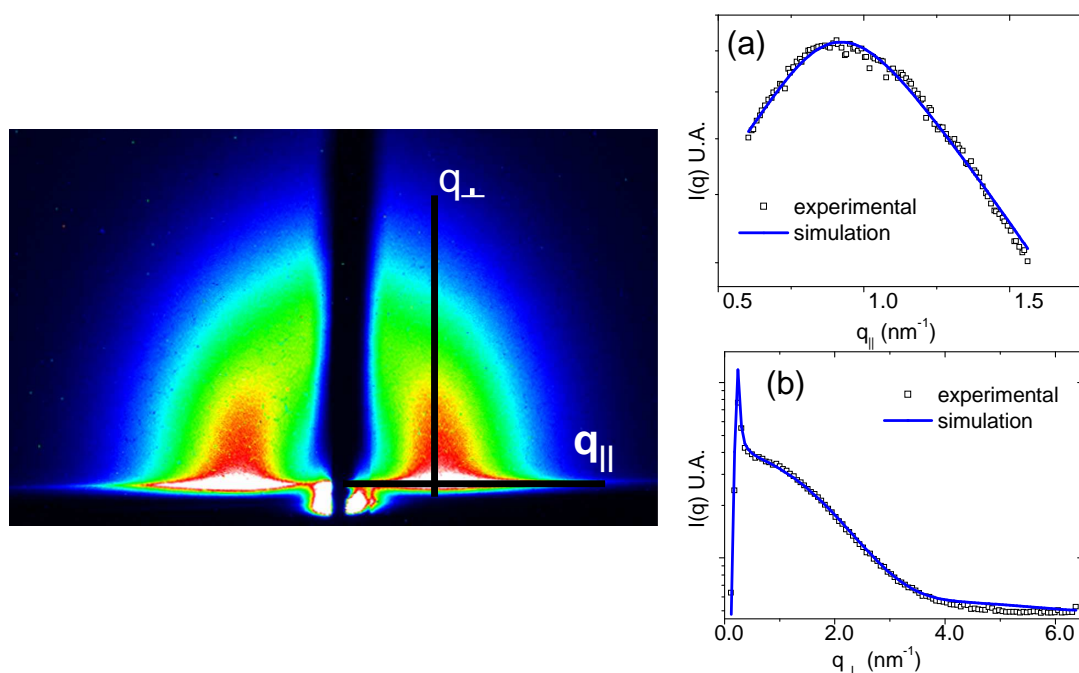


FIGURE 3.11 – Image GISAXS de l'échantillon  $\text{Co}_{58}\text{Pt}_{42}$  après cinq heures de croissance à  $500^{\circ}\text{C}$  soit une quantité de matière déposée de  $2.6 \times 10^{15}$  atomes/ $\text{cm}^2$ , les lignes noires indiquent les sections réalisées sur l'image (a et b). Section de l'image suivant les directions (a)  $q_{\parallel}$  et (b)  $q_{\perp}$ . Les données expérimentales sont représentées par des carrés blancs et les simulations par une ligne bleue.

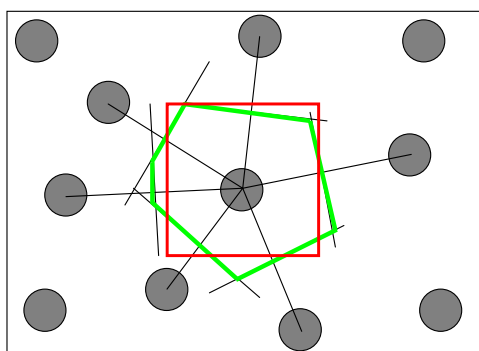


FIGURE 3.12 – Construction du diagramme de Voronoï, les nanoparticules sont représentées par des cercles gris. Le polygone vert est le polygone de Voronoï, et le carré rouge de côté  $\Lambda$  est l'approximation utilisée pour représenter la surface occupée par une nanoparticule.



À partir de  $\Lambda$  il est possible d'estimer le nombre de nanoparticules par unité de surface  $d$ , pour cela nous avons supposé que le polygone de Voronoï (voir schéma de la figure 3.12) est un carré dont les côtés ont une longueur  $d$ . La référence suivante fournit une description des applications possibles des diagrammes de Voronoï [Okabe 2000]. Sur la figure 3.12 on remarque que l'aire du carré est proche de celle du polygone de Voronoï, ce qui signifie que l'approximation est valable. La densité de nanoparticules  $d$  est alors égale à  $\frac{1}{\Lambda^2}$ . La coalescence statique est à l'origine de la formation de nanoparticules ramifiées, la détermination de leur diamètre est alors moins évidente que lorsque leur forme est sphérique. Dans le cas où les nanoparticules sont ramifiées nous obtiendrons des diamètres et des densités supérieurs à ceux déterminés par MET.

### Simulation numérique des nanoparticules libres de cobalt platine

Afin de simuler le signal de diffraction des rayons X par les nanoparticules nous avons besoin de simuler la structure des nanoparticules, c'est-à-dire les positions des atomes de cobalt et de platine. Ces simulations peuvent être obtenues à partir de modèles rigides d'icosaèdres, décaèdres ou octaèdres tronqués tel que définis dans le chapitre 1, ou à partir de modèles relaxés numériquement. Ces simulations ont été réalisées par C. Mottet du Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille.

Si les méthodes *ab initio* permettent de calculer la structure de nanoparticules pour des tailles allant jusqu'à quelques dizaines d'atomes, pour des tailles de quelques nanomètres, c'est-à-dire de plusieurs centaines jusqu'à quelques milliers d'atomes, il est nécessaire d'utiliser une autre méthode. Une approche semi-empirique utilisant un potentiel en liaisons fortes [Friedel 1969] dans l'approximation du second moment constitue une méthode de choix pour simuler la structure des particules de quelques nanomètres de manière réaliste [Mottet 1997]. L'approximation des liaisons fortes consiste à décrire les fonctions d'onde atomiques comme une combinaison linéaire d'orbitales centrées sur chaque site. Cette approche suppose donc que les électrons sont suffisamment localisés autour des noyaux, ce qui est valable lorsque les distances interatomiques sont grandes devant l'étendue des fonctions d'ondes atomiques. Cette méthode s'applique dans le cas des métaux de transition ayant des bandes étroites (3d, 4d, 5d, 5f) comme le cobalt et le platine. Dans le formalisme des liaisons fortes, l'énergie d'un atome sur un site  $i$  peut être écrit comme la somme de deux termes : un terme de bande attractif, et un terme d'interaction répulsif.

$$E_i = E_i^b + E_i^r \quad (3.33)$$

Le premier terme peut être calculé dans l'approximation du second moment [Ducastelle 1970, Rosato 1989] qui consiste à remplacer la densité d'état réelle par un modèle plus simple (rectangulaire). Le second terme est décrit par une somme dite de Born-Mayer du type interaction de paires.

$$E_i^b = -\sqrt{\xi^2 \sum_j e^{-2q(\frac{r_{ij}}{r_0}-1)}} \quad (3.34)$$

$$E_i^r = A \sum_j e^{-p(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)} \quad (3.35)$$

Les paramètres du modèles  $\xi$ ,  $q$ ,  $A$  et  $p$  sont ajustés de façon à reproduire les valeurs expérimentales de l'énergie de cohésion, du paramètre de réseau et quelques constantes élastiques du métal, des valeurs de ces paramètres sont données par C. Goyhenex *et al.* [Goyhenex 1999] et G. Rossi *et al.* [Rossi 2008] pour le système CoPt.

Afin de déterminer la configuration (position des atomes) d'équilibre sur réseau rigide, des simulations Monte Carlo [Fenkel 1996] sont effectuées avec l'algorithme de Metropolis [Metropolis 1953] dans l'ensemble canonique. Cette méthode utilise une configuration initiale où les atomes de cobalt et de platine sont répartis aléatoirement sur les nœuds du réseau. On propose ensuite deux types d'essais : soit un déplacement d'un atome quelconque soit un échange entre deux atomes de nature chimique différente et on fait la différence entre l'énergie des deux configurations avant et après échange :

- si cette différence est négative, le système a diminué son énergie, et la nouvelle configuration qui est plus stable est conservée.
- si cette différence est positive, la nouvelle configuration est moins stable. Elle est acceptée avec une probabilité de Boltzmann définie par  $e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$  où  $\Delta E$  est la différence d'énergie entre les deux configurations. Cela revient à tirer un nombre au hasard entre 0 et 1. Si ce nombre est inférieur à  $e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$ , c'est-à-dire que la nouvelle configuration est "probable", alors elle est acceptée, sinon la configuration initiale reste inchangée.

Les simulations Monte Carlo avec relaxation du réseau ont permis d'obtenir des structures d'équilibre de différentes tailles et à différentes températures pour les comparer aux résultats expérimentaux.

### Diffusion aux grands angles

On trouve dans la littérature diverses études portant sur la simulation des spectres de diffraction des rayons X par des nanoparticules [Hall 1991, Cleveland 1997, Reinhard 1997a, Koga 1998, Hall 2000, Kiryukhin 2007]. À l'aide des modèles de nanoparticules décrits dans la partie précédente et de la formule de Debye, nous avons calculé les spectres de diffraction de ces objets. La figure 3.13 (a) montre le spectre de diffraction obtenu pour une nanoparticule de 405 atomes de type octaèdre tronqué dans une configuration géométrique (c'est-à-dire sans relaxation, les distances interatomiques étant rigides) et dans une configuration chimique et structurale relaxée (calculée à l'aide des simulations précédemment décrite). L'importance des relaxations apparaît clairement puisque l'on remarque que la relaxation structurale et thermique (500°C) induit des modifications du spectre de diffraction notamment un décalage et un élargissement des pics. La figure 3.13 (b) montre l'évolution du spectre de diffraction pour différentes tailles de nanoparticules : plus la taille augmente plus les pics de diffraction deviennent étroits, en accord avec la relation de Laue-Scherrer [Cullity 1956].

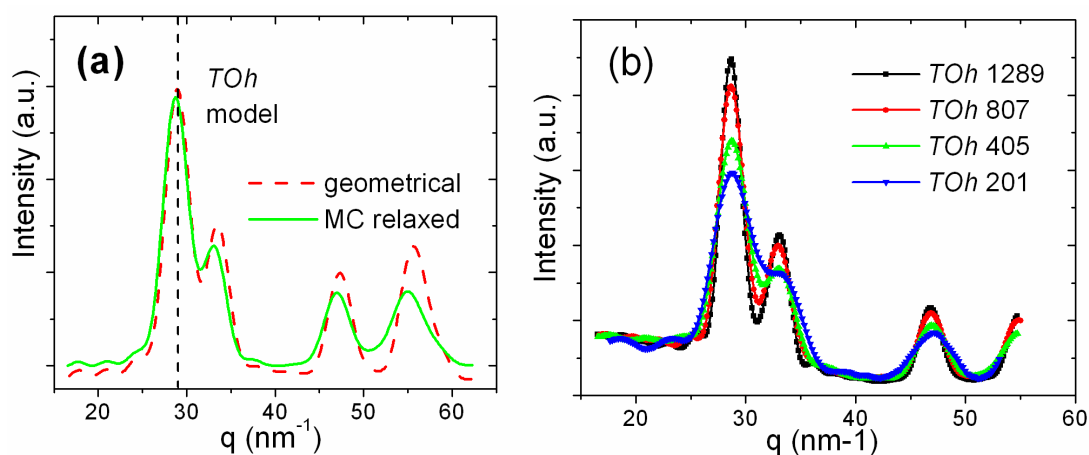


FIGURE 3.13 – Simulation de spectres de diffraction (a) pour un octaèdre tronqué de 405 atomes (environ 2.0 nm) avec ou sans relaxation (les modèles sont représentés sur la figure 3.14 (a) et (b)), (b) pour des octaèdres tronqués de différentes tailles (201, 405, 807 et 1289 atomes soit 1.5, 2.0, 2.5, et 3.0 nm) [Penuelas 2008c].

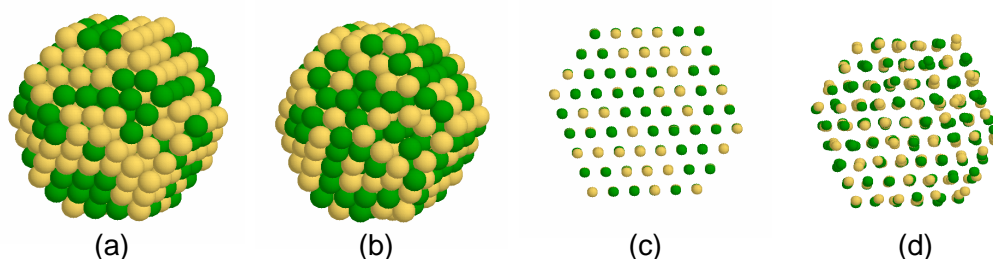


FIGURE 3.14 – Représentation des nanoparticules de CoPt (les atomes de Co sont en jaune et les atomes de Pt en vert) de type octaèdre tronqué de 405 atomes pour un modèle (a) géométrique et (b) relaxé, (c) et (d) montre leurs projections respectives. On remarque le désordre sur les distances interatomiques clairement visible sur la projection de la structure relaxée

Nous avons utilisé trois types de structures de nanoparticules pour simuler les spectres de diffraction expérimentaux : octaèdre tronqué basé sur la structure cubique à faces centrées, décacèdre, et icosaèdre suivant les constructions de Wulff, Marks et Ino respectivement (voir figure 3.15). Sur cette figure, il apparaît que les différents modèles simulés ( $Ih$ ,  $Dh$  et  $TOh$ ) possèdent une signature distincte de la structure, de plus l'ordre  $L1_0$  de l'octaèdre tronqué apparaît clairement via des pics de surstructure (notamment pour  $15 \text{ nm}^{-1} < q < 25 \text{ nm}^{-1}$  relatif aux plans (001) et (110)). Ces pics de surstructure deviennent visibles dans la phase  $L1_0$  en raison de l'ordre chimique qui élimine certaines extinctions en faisant baisser la symétrie cristalline.

Les ajustements des spectres expérimentaux de diffraction ont été réalisés en utilisant des clusters de tailles et structures différentes mais également des sommes de contributions provenant de clusters de tailles et / ou structures différentes [Reinhard 1997b]. Les clusters utilisés pour nos simulations ont une taille comprise entre 50 et 2000 atomes et sont formés de couches complètes.

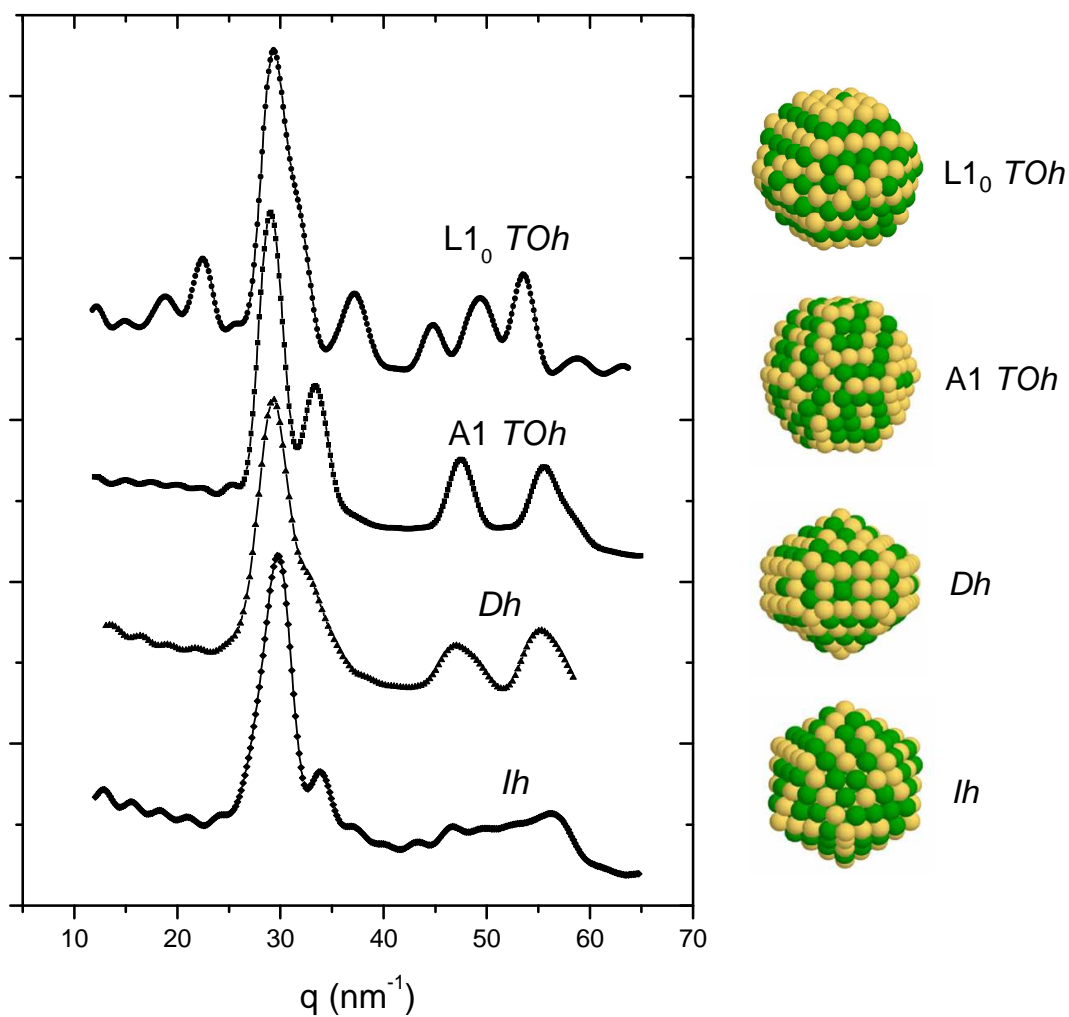


FIGURE 3.15 – Les différents modèles utilisés pour simuler la structure des nanoparticules, en vert les atomes de platine et en jaune les atomes de cobalt. (*Ih*) icosaèdre, (*Dh*) décaèdre, (*TOh*) octaèdre tronqué. Les simulations de diffractions sont montrées pour ces structures ainsi que pour l'octaèdre tronqué parfaitement ordonné chimiquement (*L1<sub>0</sub>*).

## 3.4 Absorption des rayons X

### 3.4.1 Extended X-ray Absorption Fine Structure : EXAFS

L'EXAFS est une technique d'absorption des rayons X permettant la détermination de la structure atomique au niveau local [Rehr 2000]. Cette technique possède la sélectivité chimique puisqu'en choisissant de travailler à une énergie des rayons X incidents proche d'un seuil d'absorption d'un élément donné, on ne sondera que cet élément. Les informations obtenues renseignent sur l'environnement local autour d'une espèce chimique, c'est-à-dire la nature chimique et le nombre de voisins, ainsi que la distance interatomique entre voisins.

Si l'on considère un faisceau monochromatique de rayons X d'énergie  $E$  traversant un matériau d'épaisseur  $L$ , l'intensité transmise  $I$  est plus faible que l'intensité incidente  $I_0$  ce qui se traduit par l'équation :

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.36)$$

où  $\mu$  est le coefficient d'absorption, dépendant de l'énergie des photons incidents, de la densité du matériau ainsi que de la nature des éléments absorbants. Ce coefficient présente des discontinuités appelées seuils d'absorption (pour une énergie  $E_0$ ). Ces seuils sont liés à des transitions électroniques d'un niveau de cœur 1s, 2s, 2p... vers un état vide situé juste au-dessus du niveau de Fermi. Pour  $E < E_0$ , l'énergie des rayons X incidents est trop faible pour exciter la transition électronique, le coefficient d'absorption décroît de façon monotone. Pour  $E > E_0$ , l'énergie d'un photon incident est suffisamment grande pour éjecter un électron (appelé photo-électron) vers le continuum. Si l'atome ne possède pas de voisin (cas de l'atome isolé ou d'un gaz monoatomique), le coefficient  $\mu$  reste monotone après le saut de seuil. Mais dans le cas d'un solide, l'onde électronique sortante de l'atome absorbeur peut interférer avec celles réfléchies par les atomes voisins (voir figure 3.16 (b)). Ces interférences constructives et destructives se traduisent sur le coefficient d'absorption  $\mu$  par la présence d'oscillations après seuil (voir figure 3.16 (a)).

Ces oscillations contiennent l'information sur la structure de l'échantillon analysé. Ces oscillations  $\chi(E)$  s'écrivent comme la différence normalisée entre le coefficient d'absorption de l'échantillon et le coefficient d'absorption de l'atome isolé ( $\mu_0$ ) :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (3.37)$$

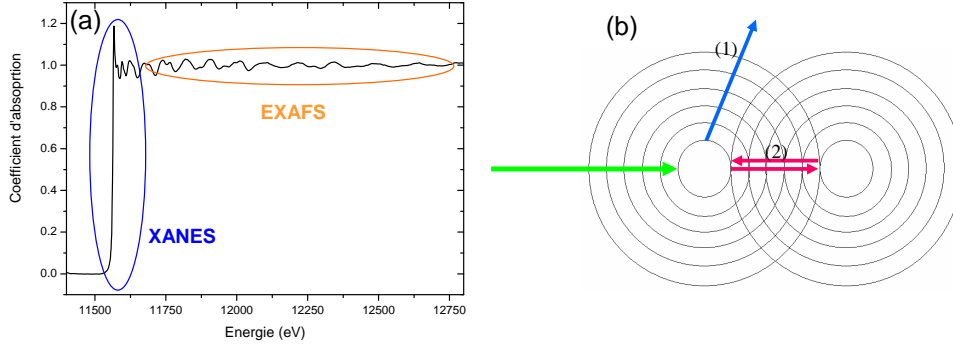


FIGURE 3.16 – (a) Spectre d'absorption d'une feuille de platine en fonction de l'énergie des photons incidents, on distingue la partie XANES et la partie EXAFS du signal, (b) représentation de l'onde sortante de l'atome central (1) et de l'onde diffusée (2) par un voisin de l'atome central. La somme de ces deux ondes va produire des interférences

Ce signal EXAFS  $\chi(k)$  peut être calculé en fonction du vecteur d'onde  $k$  à partir de la formule suivante qui décrit l'interaction entre l'onde incidente et l'atome absorbeur :

$$\mu \propto \sum |\langle f | H | i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + h\nu) \quad (3.38)$$

où  $|i\rangle$  et  $|f\rangle$  désignent respectivement les fonctions d'onde des états initiaux (d'énergie  $E_i$ ) et finaux (d'énergie  $E_f$ ) de l'atome,  $H$  est l'Hamiltonien d'interaction entre l'onde électromagnétique et l'atome absorbeur, et  $h\nu$  est l'énergie du rayonnement incident. Dans certaines conditions d'approximations (fonction d'onde mono-électronique, potentiel à symétrie sphérique, approximation des ondes planes, approximation du petit atome, diffusion simple [Rehr 2000]), on obtient finalement la formule du signal EXAFS :

$$k\chi(k) = -S_0^2 \sum_i \frac{N_i A_i(k)}{R_i^2} e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}} \sin(2kR_i + \Phi_i(k)) \quad (3.39)$$

Où :

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (3.40)$$

Avec :

- $N_i$  est le nombre d'atomes de la couche  $i$  situé à la distance moyenne  $R_i$  de l'atome absorbeur.
- $A_i(k)$  est l'amplitude de rétrodiffusion de chacun des atomes composant la couche de coordination  $i$ . Pour les atomes de numéros atomiques éloignés comme dans notre cas (Co et Pt), les amplitudes de rétrodiffusion sont assez différentes. Ainsi la nature chimique des voisins de l'atome central a une influence majeure sur le signal d'absorption.

- $\Phi(k)$  est le déphasage total produit par la rétrodiffusion du photoélectron par un atome dans la couche de coordination  $i$ .
- $\sigma_i$  représente les variations des distances interatomiques dues à l'agitation thermique des atomes et au désordre structural (présence dans l'environnement des atomes de défauts ponctuels, de dislocations de déformations dues à des contraintes, à des relaxations de surfaces...). Tous les voisins de la couche  $i$  ne sont pas forcément à la même distance de l'atome central, le terme d'interférence va donc être perturbé par ce désordre.
- $S_0^2$  est un facteur de réduction d'amplitude permettant de prendre en compte les processus multiélectroniques. Sa valeur typique est comprise entre 0.7 et 1.
- Le terme  $e^{-2R_i/\lambda(k)}$  décrit l'amortissement de l'onde dû au libre parcours moyen  $\lambda$  du photoélectron dans la matière. Il correspond aux pertes intrinsèques subies par le photoélectron lors de sa propagation dans le solide. Il joue un rôle prépondérant dans le signal EXAFS pour les faibles valeurs de  $k$ . Le libre parcours moyen peut s'exprimer suivant la relation  $\lambda = k\Gamma$  où  $\Gamma$  est un paramètre qui est propre à chaque type de liaison atome absorbeur / atome diffuseur, puisqu'il dépend non seulement de la nature chimique des espèces en jeu mais également des distances interatomiques.

Dans cette formule, il y a d'une part les termes électroniques ( $A_i(k)$ ,  $\Phi(k)$ ,  $\lambda(k)$ ,  $S_0^2$ ) et les termes structuraux ( $N_i$ ,  $R_i$ ,  $\sigma_i^2$ ). Dans notre cas, on s'intéresse à la détermination des paramètres structuraux, cela nécessitant la connaissance préalable des paramètres électroniques. Pour cela, un moyen consiste à étudier des échantillons dont on connaît la structure afin de déterminer le paramètre  $S_0^2$ , le déphasage et l'amplitude de rétrodiffusion pouvant être obtenus à l'aide de calculs ab-initio [Bouet 2006].

Un spectre d'absorption est généralement divisé en trois régions (voir figure 3.16 (a)) :

- Le pré-seuil, situé quelques eV avant le seuil. Cette région est très sensible au potentiel atomique.
- Le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), c'est-à-dire la région près du seuil (quelques dizaines d'eV après le seuil). Ce domaine contient des informations sur la structure électronique des atomes sondés, ainsi que sur la symétrie des sites d'absorption.
- L'EXAFS est la région commençant à une quarantaine d'eV après le seuil d'absorption. Cette zone contient l'information sur la structure atomique locale de l'atome absorbeur.

### 3.4.2 Les lignes de lumière

Les analyses EXAFS ont été réalisées à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF - Grenoble) sur la ligne BM30b<sup>5</sup> au seuil  $L3$  du platine (11563 eV) et au seuil  $K$  du cobalt (7720 eV). Le signal a été mesuré par fluorescence à l'aide d'un détecteur CANBERRA 30 éléments. Afin de maximiser le signal de surface les échantillons étaient placés à une incidence d'environ 10° par rapport au faisceau. Les premières analyses ont été réalisées dans un cryostat à 4 °K afin de diminuer les facteurs de Debye-Waller, mais l'enceinte était responsable de nombreux pics

5. <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM30B>

de Bragg qui polluaient les acquisitions, nous avons donc décidé de mesurer nos échantillons à température ambiante.

### 3.4.3 Méthode d'analyse des données

Cette partie décrit la méthode utilisée par la suite pour extraire les oscillations à partir du signal d'absorption et ensuite la méthode de fit qui permet d'obtenir les informations quantitatives sur la structure des nanoparticules. Nous avons utilisé le programme IFEFFIT pour analyser ces données<sup>6</sup>. Afin d'illustrer cette procédure, les différentes étapes d'analyses sont montrées pour un échantillon de cobalt massif (voir figure 3.17).

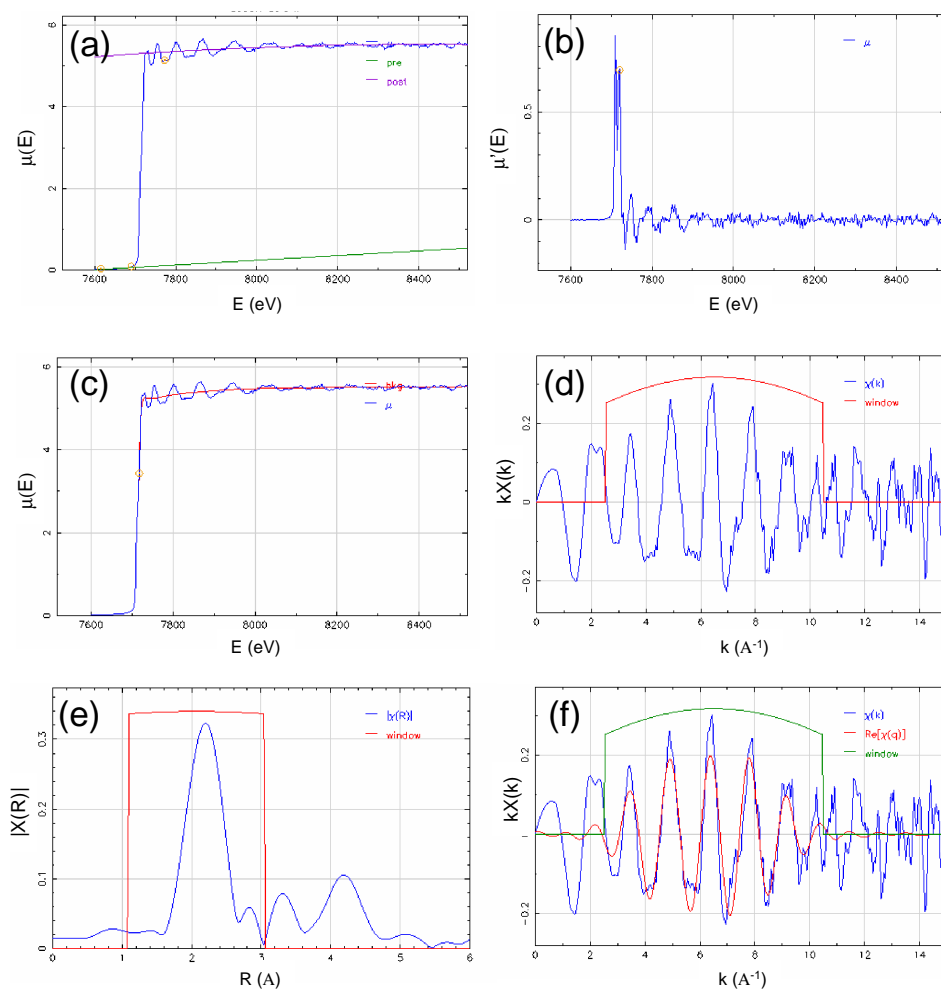


FIGURE 3.17 – Les différentes étapes du traitement des données EXAFS.

6. téléchargeable à l'adresse suivante : <http://cars9.uchicago.edu/ravel/software/aboutifeffit.html>



La première étape consiste à isoler le signal provenant seulement du seuil de l'élément qui nous intéresse, en effet pour des raisons expérimentales d'autres éléments chimiques peuvent absorber le rayonnement X. Pour cela une bonne méthode consiste à soustraire une contribution linéaire avant le saut de seuil (appelé pre-edge line dans le programme), on définit ensuite une "post-edge line" (voir figure 3.17 (a)) qui permet au programme de calculer une ligne de fond (background) (voir figure 3.17 (c)) par rapport à laquelle le signal  $\chi(k)$  sera extrait. Le signal est alors normalisé à un atome absorbeur. Il faut alors déterminer avec précision l'énergie de seuil, cela est effectué en pointant le maximum de la dérivée du signal (figure 3.17 (b)) qui correspond au point d'inflexion au début du signal d'absorption. On remarque sur la dérivée qu'il y a deux maxima, ce qui sera toujours le cas pour l'ensemble des spectres traités dans cette étude, on utilisera toujours la valeur correspondant à l'énergie la plus élevée, qui dans notre cas correspond approximativement à 75% de la hauteur du signal absorbé après seuil. La détermination du seuil est très importante car elle fixe l'origine de l'échelle en  $k$ , et une erreur sur le seuil pourrait induire des valeurs de distances inter atomiques erronées. Le spectre  $k\chi(k) = f(k)$  obtenu figure 3.17 (d) représente le signal EXAFS auquel on a soustrait le fond calculé précédemment, il ne reste ainsi que les oscillations causées par les rétrodiffusions des atomes voisins à l'atome sondé. Cependant une partie de ce signal est inutilisable comme on le voit sur la figure 3.17 (d). Le début est soumis à des fortes erreurs dues en grande partie à la difficulté d'approximer le saut de seuil, car c'est dans cette zone que se manifeste la structure électronique qui peut être complexe dans nos échantillons<sup>7</sup>. À la fin du spectre, pour des valeurs de  $k$  supérieures à  $10 \text{ \AA}^{-1}$  le signal est trop bruité pour être utilisable et il l'est encore plus dans le cas des nanoparticules. Une partie du spectre  $k\chi(k)$  est donc sélectionnée à l'aide d'une fenêtre (figure 3.17 (d)), et c'est dans cette fenêtre que la transformée de Fourier sera effectuée. On utilisera toujours une fenêtre du type Kaiser-Bessel appliquée entre 3 et  $10 \text{ \AA}^{-1}$ , à bord non abrupte pour éviter des effets de coupure. La transformée de Fourier est ensuite réalisée, elle permet de transformer la fonction  $k\chi(k)$  en une autre fonction qui décrit son spectre fréquentiel, c'est-à-dire que l'on obtient une succession de pics en fonction de  $R$  qui représente la distance entre l'atome absorbeur et l'atome rétrodiffuseur (figure 3.17 (e)). En sélectionnant une partie de ce signal (à l'aide d'une fenêtre de type Kaiser-Bessel) puis en calculant la transformée de Fourier inverse, on obtient un filtrage de  $k\chi(k)$  : les oscillations obtenues sont relatives seulement à la couche de coordination sélectionnée. La figure 3.17 (f) montre le signal  $k\chi(k)$  avant et après filtrage. Cette procédure a été strictement suivie pour tous les échantillons analysés et ceci afin de garantir une homogénéité des résultats, le module de la transformée de Fourier étant fortement dépendant du type de fenêtre ainsi que des bornes d'intégration.

---

7. Il existe des programmes permettant de simuler cette partie du signal, et notamment le logiciel d' Y. Joly téléchargeable à l'adresse suivante : <http://www.neel.cnrs.fr/spip.php?article876&lang=en>

### 3.4.4 Échantillon massif

Avant d'étudier les nanoparticules, nous nous sommes intéressés à des échantillons massifs dans le but de valider nos méthodes d'analyses de données. L'analyse de ce type d'échantillon permet d'obtenir des informations sur les paramètres électroniques qui seront réutilisés dans l'analyse des nanoparticules.

Nous disposons des spectres EXAFS de plusieurs échantillons massifs à base de cobalt et / ou de platine. Le tableau 3.2 regroupe ces échantillons ainsi que l'environnement local théoriquement attendu en premiers voisins pour les deux seuils. Quand la phase est chimiquement désordonnée, ce qui est le cas pour l'échantillon de composition  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$ , le nombre de voisins de chaque type d'atome (Co et Pt) est identique quel que soit le seuil et dépend uniquement de la composition. Ce n'est pas le cas lorsque la structure est chimiquement ordonnée. Par exemple pour la composition  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$  et la phase ordonnée  $\text{L1}_2$ , le cobalt possède 12 premiers voisins platine et 0 cobalt alors que pour la structure désordonnée il y a 9 premiers voisins platine et 3 cobalt. En revanche au seuil du platine le nombre de voisins est quasiment le même quelle que soit la structure,  $\text{L1}_2$  (8 platine et 4 cobalt) ou  $\text{A1}$  (9 platine et 3 cobalt). Pour cette composition l'ordre chimique peut donc être plus facilement caractérisé au seuil du cobalt. Pour la composition  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ , c'est l'information aux deux seuils qui permet de différencier entre les structures ordonnée et désordonnée.

| Échantillon                                  | Seuil    | $N_{\text{Co}}$ | $N_{\text{Pt}}$ |
|--|----------|-----------------|-----------------|
| $\text{Co}_{100}$                            | Co       | 12              | 0               |
| $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$ A1            | Co et Pt | 9               | 3               |
| $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ A1            | Co et Pt | 6               | 6               |
| $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ $\text{L1}_0$ | Co       | 4               | 8               |
| $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ $\text{L1}_0$ | Pt       | 8               | 4               |
| $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ $\text{L1}_2$ | Co       | 0               | 12              |
| $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ $\text{L1}_2$ | Pt       | 4               | 8               |
| $\text{Pt}_{100}$                            | Pt       | 0               | 12              |

TABLE 3.2 – Environnement des atomes de cobalt et de platine en fonction de la composition et de la structure des alliages massifs (d'après N. Bouet [Bouet 2006]).

La figure 3.18 montre la structure XANES ainsi que les oscillations extraites du signal EXAFS au seuil du cobalt et du platine. On remarque une structure XANES assez proche au seuil du cobalt pour les échantillons  $\text{Co}_{100}$  et  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$  A1 ce qui s'explique par leur environnement similaire (voir tableau 3.2). Le pré-seuil (figure 3.18 (a) A) est marqué, débutant à 7705 eV pour le cobalt massif et à 7710 eV pour  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$  A1. L'échantillon  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$   $\text{L1}_2$  possède une structure très différente qui peut être associée à des liaisons Co-Pt avec un pré-seuil situé à

7700eV, et un saut de seuil plus important. Au seuil du platine, on ne distingue pas de pré-seuil mais un léger décalage du seuil vers les faibles énergies quand le nombre de voisins augmente. Les oscillations montrent que les échantillons Pt<sub>100</sub> et Co<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub> L<sub>1</sub>2 sont très ressemblants.

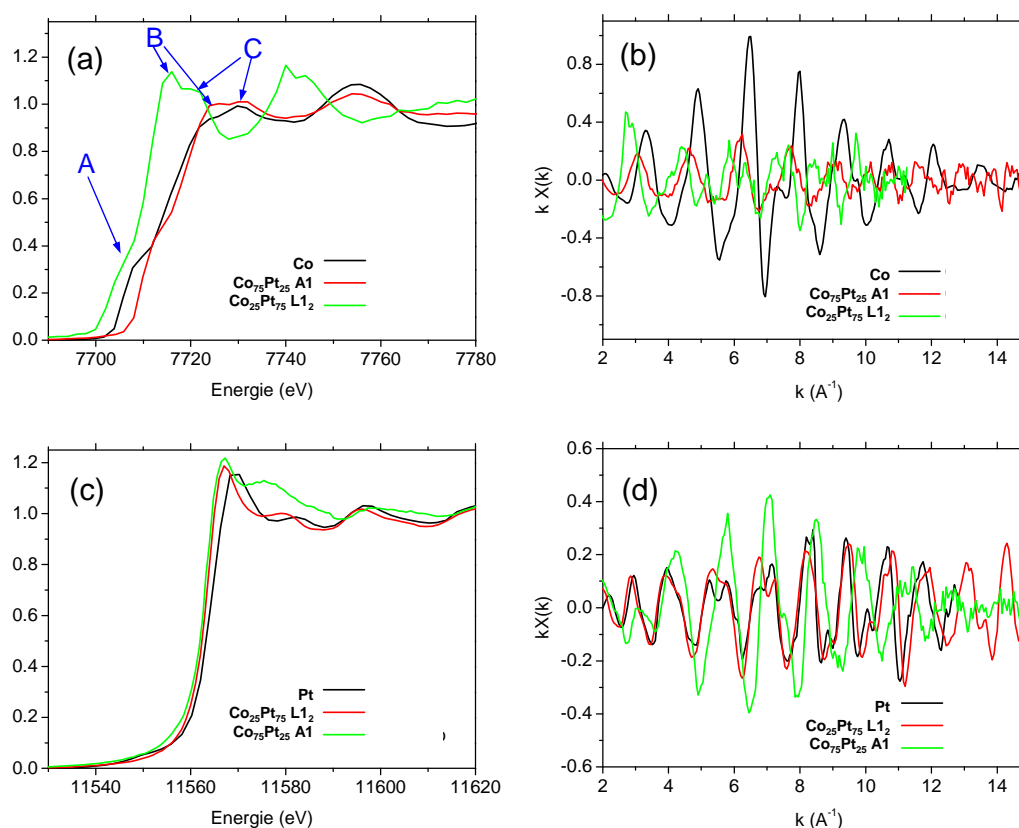


FIGURE 3.18 – Spectres XANES des échantillons massifs obtenus au seuil (a) du cobalt et (c) du platine, et oscillations EXAFS obtenues au seuil (b) du cobalt et (d) du platine.

L'évolution du pré-seuil  $K$  du cobalt est caractéristique des états 3d [Moraweck 1993], le premier pic après le seuil quant à lui révèle des informations sur les états 4p [Lee 2003]. Ces pics sont donc très sensibles à l'effet d'alliage [Azároff 1967]. Au fur et à mesure de la formation de liaisons CoPt, c'est-à-dire de l'alliage des deux métaux, on remarque que l'intensité du pré-seuil est moins marquée et que le pic situé après le seuil est de plus en plus marqué (figure 3.18 (a) B). Cela signifie que la formation de l'alliage CoPt a tendance à diminuer le nombre d'états occupés 4p et à augmenter le nombre d'états occupés 3d du cobalt. Au seuil  $L_3$  du platine l'évolution est moins nette qu'au seuil  $K$  du cobalt, on remarque cependant que la raie blanche est moins intense pour Co<sub>75</sub>Pt<sub>25</sub> A1, soit l'échantillon possédant le plus de liaisons Pt - Co, donc le plus "allié". À l'aide de simulations et des résultats au seuil  $L_2$  du platine Y. S. Lee

*et al.* [Lee 2003] ont attribué ce comportement à une diminution du nombre d'états occupés 5d du platine lors de l'alliage Co-Pt. Finalement, ces résultats sont en accord avec un phénomène d'hybridation des orbitales 3d du cobalt et 5d du platine. Cette hybridation est un phénomène très important, puisqu'il a été montré qu'elle induit une anisotropie du moment magnétique orbital (dans les systèmes multicouches) [Nakajima 1998] et donc une anisotropie magnétocristalline conformément au modèle de P. Bruno [Bruno 1989]. L'hybridation des orbitales a donc des effets importants sur la structure électronique du cobalt-platine et donc sur ses propriétés magnétiques, elle est également à l'origine de l'apparition du moment magnétique sur le platine [Antonov 2008]. Des phénomènes d'hybridation dépendant en spin pourraient expliquer l'augmentation du moment magnétique porté par le cobalt [Sljivancanin 2006] (voir chapitre 5).

Quand les paramètres structuraux, c'est-à-dire la coordinence et les distances interatomiques, de ces échantillons sont connus, il est alors possible de déterminer les paramètres électroniques (paramètre  $S_0^2$  et  $\Delta E$ ) ainsi que le désordre structural  $\sigma^2$ . Nous avons utilisé le programme ATOMS<sup>8</sup> pour générer la position des atomes autour de l'atome absorbeur. Le calcul ab-initio des oscillations EXAFS est effectué avec le logiciel FEFF. Dans un premier temps les simulations et ajustements ont été réalisés sur les échantillons monométalliques de platine et de cobalt. Pour le cobalt massif Co<sub>100</sub> on attend une structure hexagonale compacte avec 6 voisins à 2.49 Å et 6 voisins à 2.51 Å, ces distances interatomiques étant très proches, nous avons ajusté un seul paramètre de distance Co-Co. Le platine massif Pt<sub>100</sub> possède une structure cubique à faces centrées avec un paramètre de maille de 3.92 Å soit une distance interatomique de 2.77 Å. D'après la loi de Vegard, la valeur du paramètre de maille varie en première approximation linéairement en fonction de la composition entre le cobalt pur et le platine pur. Pour cette raison, on attend théoriquement une valeur de distance interatomique Co-Pt de 2.58 Å dans un alliage Co<sub>75</sub>Pt<sub>25</sub>, 2.64 Å dans le cas d'un alliage Co<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> et 2.71 Å pour un alliage Co<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub>. Les résultats des ajustements présentés figure 3.19 sont reportés dans le tableau 3.3.

| Échantillon (seuil)                                    | Path  | $S_0^2$ | Rexp (Å) | Rthéo (Å) | $\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> ) | $\Delta E$ (eV) |
|--|-------|---------|----------|-----------|------------------------------|-----------------|
| Co <sub>100</sub> hcp (Co)                             | Co-Co | 0.74    | 2.48     | 2.50      | $2.8 \times 10^{-3}$         | -3.6            |
| Co <sub>75</sub> Pt <sub>25</sub> A1 (Co)              | Co-Co | 0.42    | 2.54     | 2.58      | $6.1 \times 10^{-3}$         | -4.2            |
|  | Co-Pt | 0.42    | 2.60     | 2.58      | $1.6 \times 10^{-3}$         | -6.0            |
| Co <sub>75</sub> Pt <sub>25</sub> A1 (Pt)              | Pt-Co | 0.77    | 2.58     | 2.58      | $2.9 \times 10^{-3}$         | 9.5             |
|  | Pt-Pt | 0.77    | 2.66     | 2.58      | $3.2 \times 10^{-3}$         | 10.4            |
| Co <sub>25</sub> Pt <sub>75</sub> L1 <sub>2</sub> (Co) | Co-Pt | 0.73    | 2.70     | 2.71      | $5.3 \times 10^{-3}$         | -4.4            |
| Co <sub>25</sub> Pt <sub>75</sub> L1 <sub>2</sub> (Pt) | Pt-Co | 0.71    | 2.70     | 2.71      | $2.4 \times 10^{-3}$         | 7.7             |
|  | Pt-Pt | 0.71    | 2.72     | 2.71      | $1.3 \times 10^{-3}$         | 8.0             |
| Pt <sub>100</sub> fcc (Pt)                             | Pt-Pt | 0.64    | 2.75     | 2.77      | $8.1 \times 10^{-4}$         | 8.7             |

TABLE 3.3 – Résultats des fits pour les échantillons massifs analysés en EXAFS.

8. Inclu dans le package Iffefit

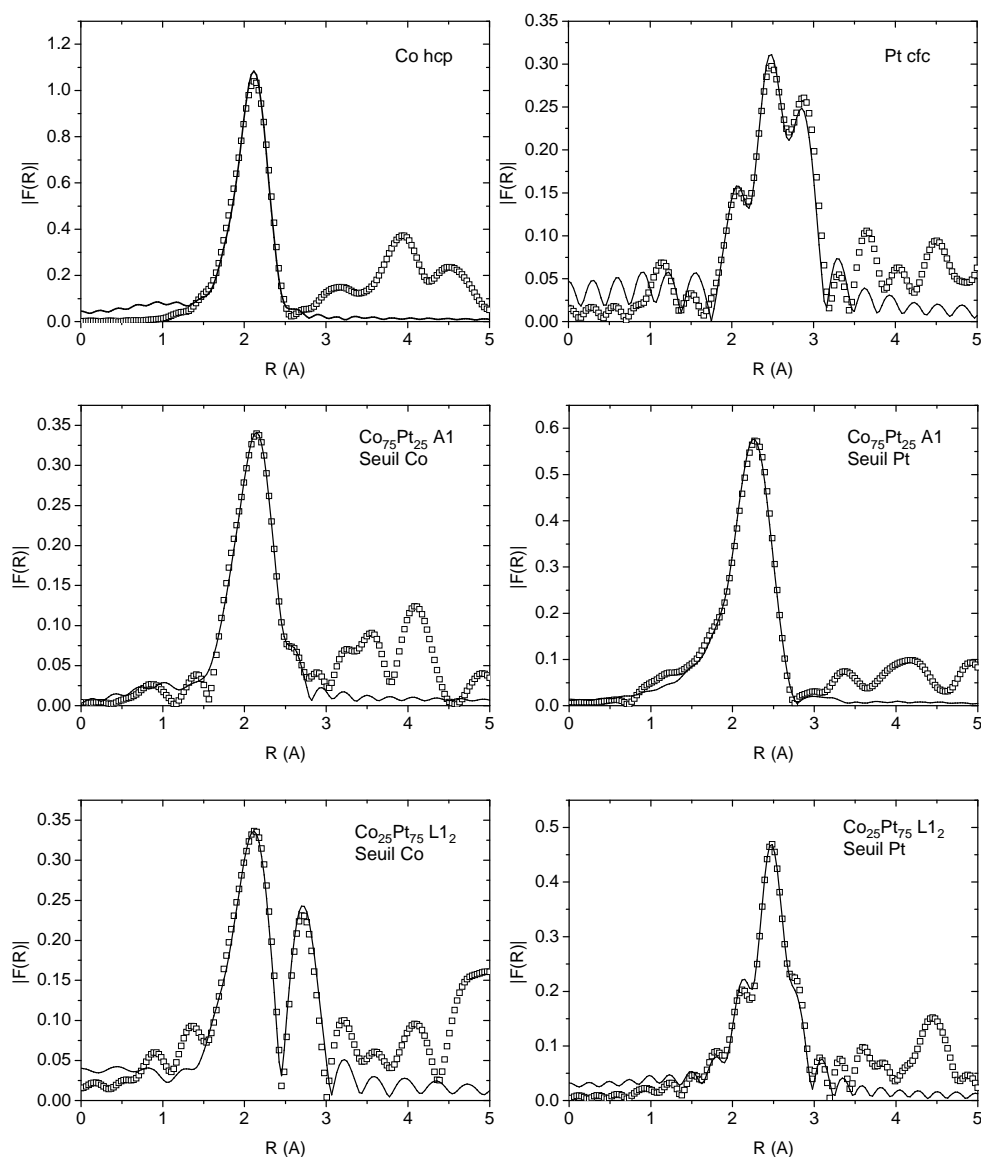


FIGURE 3.19 – Les différents ajustements réalisés pour les différents échantillons donnés dans le tableau 3.2. Les points indiquent les valeurs expérimentales et la ligne la simulation.

On constate que les distances obtenues sont proches des valeurs attendues ( $0.02 \text{ \AA}$  d'écart) avec une légère contraction pour le cobalt pur et le platine pur. Pour les alliages  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$  les distances Co-Pt sont en bon accord avec la loi de Vegard, puisqu'on trouve une différence inférieure ou égale à  $0.02 \text{ \AA}$ . De plus les distances interatomiques Co-Pt aux deux seuils Co et Pt sont quasiment identiques pour  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$  et  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$  bien qu'elles aient été ajustées indépendamment. Pour l'alliage  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$  non ordonné, les distances Co-Co mesurées sont contractées

et les distances Pt-Pt sont dilatées par rapport à la loi de Vegard, en revanche il y a un bon accord pour les distances Co-Pt et Pt-Co. Généralement dans la littérature on trouve des valeurs du paramètre électronique  $S_0^2$  comprise entre 0.7 et 1. Dans notre cas les valeurs sont de l'ordre de 0.7, cette valeur sera donc utilisée par la suite pour déterminer les valeurs de coordinence. On remarque que l'échantillon  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$  A1 est problématique au seuil du cobalt, car les valeurs obtenues pour le paramètre  $S_0^2$  sont trop faibles. On considérera par la suite que le choix d'un tel paramètre  $S_0$ , identique pour tous les échantillons induit une erreur de l'ordre de 10% sur la détermination des coordinences.

### 3.5 Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford

La rétrodiffusion Rutherford d'ions légers est une méthode d'analyse quantitative basée sur les interactions coulombiennes entre noyaux atomiques, non destructive et indépendante des liaisons chimiques, qui permet de déterminer la composition chimique des régions proches de la surface (environ  $1 \mu\text{m}$ ) d'un matériau. Cette technique repose sur le bombardement de l'échantillon par des ions légers d'énergie relativement élevée (de l'ordre du MeV).

#### 3.5.1 Principe

Lorsqu'un matériau est bombardé avec un faisceau de haute énergie, la majorité des particules incidentes se retrouvent implantées en profondeur (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) dans le matériau. Cependant, une certaine fraction entre en collision directement avec les atomes de la cible au voisinage de la surface ( $1 \mu\text{m}$ ). La RBS consiste à mesurer le nombre et l'énergie de ces ions qui sont rétrodiffusés après interaction avec les atomes de la cible. Ces informations permettent d'accéder aux masses atomiques et aux concentrations élémentaires des constituants de la cible en fonction de la profondeur [Chu 1978]. Cette collision peut être traitée comme un choc élastique en utilisant la mécanique classique. Considérons un ion projectile de masse  $m$  et d'énergie  $E_0$  qui entre en collision avec un atome cible au repos de masse  $M$  ( $M > m$ ) (figure 3.20).

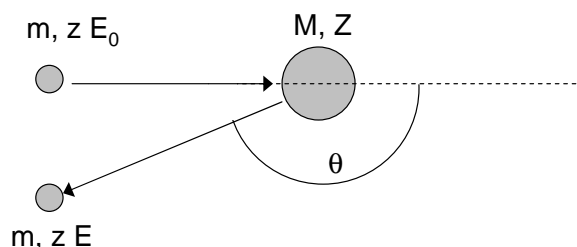


FIGURE 3.20 – Représentation schématique de la collision [Orleans 2003].

L'énergie  $E$  de l'ion rétrodiffusé peut être mesurée et comparée à l'énergie initiale  $E_0$  de l'ion incident. Le rapport de ces deux énergies définit le facteur cinématique :

$$K = \frac{E}{E_0} = \left( \frac{\sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta} + m \cos \theta}{m + M} \right)^2 \quad (3.41)$$

où  $\theta$  est l'angle de rétrodiffusion.

Connaissant la masse  $m$  et l'énergie  $E_0$  de la particule incidente, ainsi que l'angle de rétrodiffusion  $\theta$ , il est possible de déterminer la masse  $M$  de l'atome cible grâce à la mesure de  $E$ . La densité d'atomes par unité de surface  $(Nt)_i$  de l'élément  $i$  est donnée par :

$$(Nt)_i = \frac{A_i \cos \theta_l}{Q \omega \sigma_i(E_0, \theta)} \quad (3.42)$$

où  $A_i$  est l'aire du pic pour  $Q$  ions incidents,  $\omega$  est l'angle solide de détection,  $\theta_l$  l'angle entre le faisceau incident et la normale à l'échantillon et  $\sigma_i(E_0, \theta)$  la section efficace différentielle. Dans le cas où la diffusion est une diffusion élastique d'ions légers sur des atomes lourds, on peut admettre que l'interaction est coulombienne (diffusion de Rutherford), et la section efficace est donnée par :

$$\sigma_i(E_0, \theta) = \frac{z^2 Z^2 e^4 \left( \cos \theta + \sqrt{1 - \left( \frac{m}{M} \sin \theta \right)^2} \right)^2}{4 E_0^2 \sin^4 \theta \sqrt{1 - \left( \frac{m}{M} \sin \theta \right)^2}} \quad (3.43)$$

On remarque que  $\sigma_i(E_0, \theta)$  est proportionnel à  $1/E_0^2$ , on a donc intérêt à travailler à basse énergie. Il y a toutefois une limite car à basse énergie, l'interaction n'est plus coulombienne par suite de l'effet d'écran des couches électroniques et la relation précédente n'est plus valable. Cependant, la section efficace reste proportionnelle à  $Z^2$ , donc la sensibilité sera meilleure pour les atomes lourds que pour les atomes légers.

Dans le cas d'une interaction à une profondeur  $x$  en volume (figure 3.21), l'énergie de rétrodiffusion est modifiée par les pertes d'énergie du faisceau incident sur ses trajets aller et retour dans la cible.

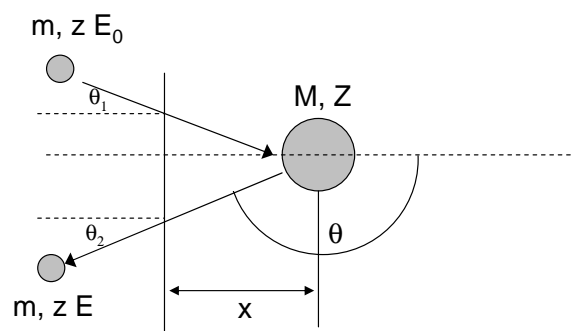


FIGURE 3.21 – Représentation schématique d'une collision en profondeur [Orleans 2003].

La différence d'énergie entre une particule rétrodiffusée à la surface et rétrodiffusée à une profondeur  $x$  est donnée par :

$$E(x) = KE_0 - \{Sx\} \quad (3.44)$$

où  $\{S\}$  est le facteur de perte d'énergie en rétrodiffusion défini par :

$$\{S\} = K \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{aller}} \frac{1}{\cos\theta_1} + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{retour}} \frac{1}{\cos\theta_2} \quad (3.45)$$

qui permet de convertir l'échelle d'énergie en échelle de profondeur.

### 3.5.2 Dispositif expérimental

Les analyses RBS ont été effectuées au CEMHTI - Orléans (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) sur l'accélérateur électrostatique Van de Graaf. Les mesures ont été réalisées avec un faisceau d'ion  ${}^4\text{He}^+$  de 2 MeV et un courant de 15 nA. Les données ont été analysées à l'aide du logiciel SIMNRA<sup>9</sup>.

9. disponible à l'adresse suivante : <http://www.rzg.mpg.de/mam/>



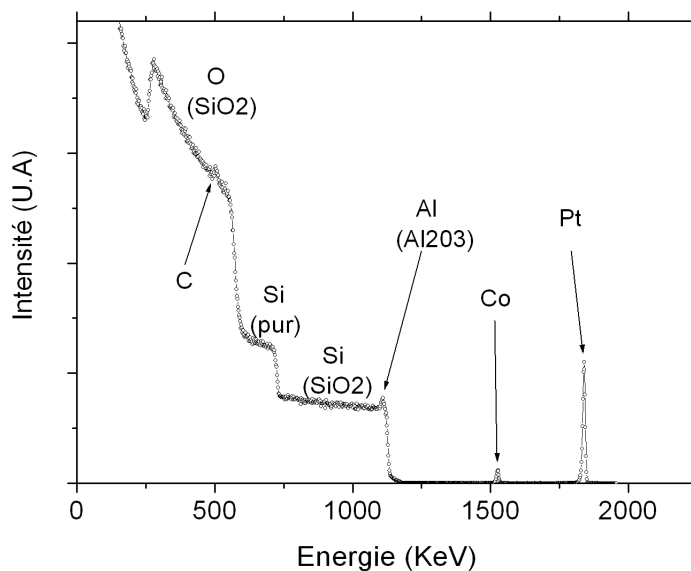


FIGURE 3.22 – Spectre RBS d'un échantillon de CoPt élaboré sur carbone amorphe, avec une couche protectrice d'alumine sur un substrat de  $\text{SiO}_2$  (100 nm / Si).

La figure 3.22 montre un spectre de RBS typique des échantillons élaborés durant cette thèse, le cobalt et le platine apparaissent sous forme de pics fins, car la quantité de matière déposée est relativement faible (de l'ordre de  $4 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>). Les quantités de cobalt et de platine sont proches mais la section efficace de rétrodiffusion est plus importante pour le platine que pour le cobalt. Pour des énergies plus faibles on détecte du silicium sous sa forme oxydée ( $\text{SiO}_2$  amorphe) ainsi que l'aluminium de l'alumine (leurs numéros atomiques très proches les rend difficiles à distinguer), le silicium cristallin est plus profondément enfoui et donc situé à une énergie plus basse (environ 700 keV). Enfin, aux énergies plus faibles, on observe l'oxygène contenu dans la silice, avec une petite contribution du carbone amorphe à environ 500 keV située entre la silice et les nanoparticules.

# Chapitre 4

## Croissance et structure

### Sommaire

---

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>4.1</b> | <b>Élaboration à température ambiante . . . . .</b>   | <b>78</b>  |
| 4.1.1      | Mécanismes de croissance . . . . .  | 78         |
| 4.1.2      | Structure des nanoparticules . . . . .  | 82         |
| 4.1.3      | Bilan . . . . .   | 89         |
| <b>4.2</b> | <b>Élaboration en température . . . . .</b>   | <b>89</b>  |
| 4.2.1      | Croissance et mobilité des particules . . . . .   | 89         |
| 4.2.2      | Transition structurale et défauts . . . . .   | 94         |
| 4.2.3      | Bilan . . . . .   | 98         |
| <b>4.3</b> | <b>Effet du recuit . . . . .</b>  | <b>98</b>  |
| 4.3.1      | Recuit à température fixe . . . . .   | 99         |
| 4.3.2      | Recuit à température croissante . . . . .   | 101        |
| 4.3.3      | Transition structurale . . . . .  | 103        |
| 4.3.4      | Bilan . . . . .   | 113        |
| <b>4.4</b> | <b>Effet de la composition : Cas de <math>\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}</math> . . . . .</b> | <b>113</b> |
| 4.4.1      | Évolution morphologique en fonction de la composition . . . . .                             | 114        |
| 4.4.2      | Transition structurale et mise en ordre . . . . .   | 116        |
| 4.4.3      | Bilan . . . . .   | 119        |
| <b>4.5</b> | <b>Diminution de la température de mise en ordre . . . . .</b>                              | <b>119</b> |
| 4.5.1      | Introduction . . . . .  | 119        |
| 4.5.2      | L'irradiation par des ions $\text{Ga}^+$ . . . . .  | 120        |
| 4.5.3      | Dopage par Ag . . . . .   | 126        |
| 4.5.4      | Bilan . . . . .   | 131        |
| <b>4.6</b> | <b>Conclusion . . . . .</b>   | <b>131</b> |

---

## 4.1 Élaboration à température ambiante

Cette partie décrit les phénomènes de croissance et la structure des nanoparticules de composition  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  élaborées à 60 °C, température que l'on considèrera comme la température ambiante. Il s'agit d'une partie centrale qui servira de référence à l'ensemble de nos études (effet de température, de recuit, de composition, de dopage...). La formation des nanoparticules via l'évolution de leur forme, taille, largeur de distribution en taille et densité d'agrégats sur la surface a ainsi été étudiée en cherchant également à identifier la structure des nanoparticules en termes de cristallographie mais aussi de géométrie. Dans cette partie, nous avons porté une attention particulière aux effets induits par la taille et par l'environnement chimique (in-situ, ex-situ) des nanoparticules. La microscopie électronique en transmission et la diffusion des rayons X aux petits angles ont été utilisées pour analyser les phénomènes de croissance ; pour l'étude structurale nous avons utilisé la microscopie en mode haute résolution, la diffraction électronique, la diffraction et l'absorption des rayons X.

### 4.1.1 Mécanismes de croissance

La croissance des nanoparticules par dépôt d'atomes sur un support est généralement décomposée en trois étapes [Brault 1998, Andreazza 2002] se succédant en fonction de la quantité de matière déposée. La première étape est la phase de nucléation durant laquelle le nombre de nanoparticules par unité de surface (la densité notée  $d$ ) augmente avec la quantité de matière déposée jusqu'à une valeur maximale appelée densité à saturation. La phase de nucléation est difficile à identifier par MET dans le cas de nos dépôts. En effet dans ses travaux de thèse N. Bouet [Bouet 2006] a montré pour des compositions allant de Co pur à Pt pur, que la densité à saturation est déjà atteinte pour des faibles quantités de matière de l'ordre de  $1 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>. Pour de telles quantités de matière, la taille des agrégats est inférieure à 1 nm en moyenne, ce qui rend la détermination précise de la densité difficile par MET (le même problème est rencontré par GISAXS puisque de telles quantités de matière sous forme de nanoparticules sont difficilement détectables).

Durant la seconde étape, appelée étape de croissance (figure 4.1 (a)) la densité de nanoparticules sur la surface reste quasi-constante à une valeur proche de  $14 \times 10^{12}$  nanoparticules/cm<sup>2</sup> (la densité à saturation) pour la composition  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ . La taille des nanoparticules augmente avec la quantité de matière déposée jusqu'à 1.5 nm. La troisième étape est la coalescence dite statique : les nanoparticules sont si proches qu'elles finissent par coalescer les unes avec les autres et par former des agrégats ramifiés comme illustré sur la figure 4.1 (b). Chaque agrégat est alors composé de plusieurs entités élémentaires qui continuent de croître. La figure 2.6 (b) montre comment cette décomposition d'agrégats ramifiés en entités élémentaires est effectuée. Les valeurs de diamètre moyen  $D$ , écart type  $\sigma$  de la distribution de taille et densité  $d$  (dont la définition notamment pour le cas d'agrégats ramifiés est donnée au chapitre 3) sont données pour quelques échantillons représentatifs analysés dans ce chapitre dans le tableau 4.1,  $Q$  étant

la quantité totale d'atomes déposés. Les histogrammes de taille pour les phases de croissance et coalescence sont donnés figure 4.1. Les largeurs des distributions en taille sont relativement fines et le ratio  $\sigma/D$  vaut environ 0.3.

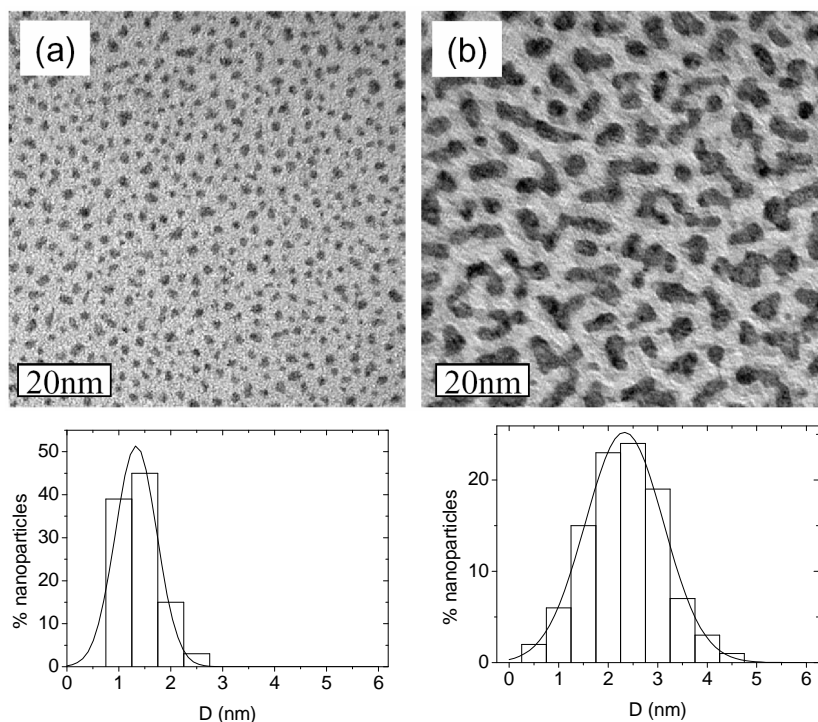


FIGURE 4.1 – Images MET de nanoparticules de  $Co_{50}Pt_{50}$  élaborées à température ambiante et les histogrammes de distribution en taille correspondants. Les quantités de matière sont (a) :  $2.0 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> et (b) :  $8.0 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>.

| $Q$ ( $10^{15}$ atomes/cm <sup>2</sup> ) | $D$ (nm) | $\sigma$ (nm) | $d$ ( $10^{12}$ NPs/cm <sup>2</sup> ) |
|--|----------|---------------|---------------------------------------|
| 2.0 (MET)                                | 1.2      | 0.4           | 14.0                                  |
| 5.4 (GISAXS)                             | 2.2      | /             | < 11.9                                |
| 6.0 (MET)                                | 2.0      | 0.5           | 4.5 (7.3)                             |
| 8.0 (MET)                                | 2.4      | 0.7           | 1.9 (4.2)                             |

TABLE 4.1 – Paramètres morphologiques de quelques échantillons de  $Co_{50}Pt_{50}$  représentatifs élaborés à 60°C. Dans le cas d'agrégats ramifiés, nous donnons 2 valeurs de  $d$ , la densité d'agrégats sur la surface, et entre parenthèse la densité d'entités individuelles, le rapport entre les deux permet de définir un nombre moyen d'entités élémentaires composant chaque agrégat.

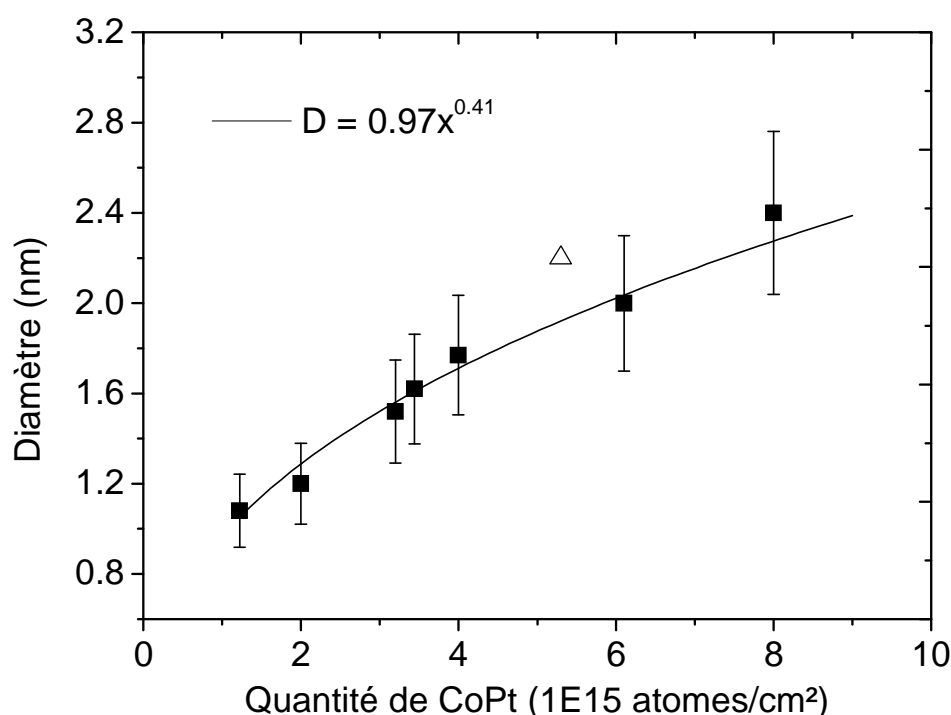


FIGURE 4.2 – Évolution du diamètre des nanoparticules en fonction de la quantité de matière déposée avec un fit par une loi de puissance. Les carrés noirs représentent les résultats obtenus par MET et le triangle blanc le résultat obtenu par GISAXS.

Le graphique de la figure 4.2 montre l'évolution du diamètre des nanoparticules en fonction de la quantité de matière déposée, ces résultats montrent que l'évolution du diamètre suit une loi de puissance du type  $D = aQ^\alpha$  où  $a$  et  $\alpha$  sont des constantes. D'après nos mesures l'exposant  $\alpha$  vaut 0.41, ce résultat n'est pas surprenant puisqu'il est attendu généralement pour la croissance de type Volmer-Weber de nanoparticules en faible interaction avec le support [Zinke 1992, Popa 1993]. A. Steyer *et al.* [Steyer 1991] ont montré que l'exposant pour une croissance tridimensionnelle sur une surface est  $\alpha = 1/3$ , en revanche lorsque la croissance des agrégats se fait par coalescence des nanoparticules et non plus par diffusion des atomes l'exposant attendu augmente et tend vers  $\alpha = 1$  [Steyer 1991]. Le début de la coalescence a été identifié pour cette composition à partir de  $3.5 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> [Bouet 2006]. Ainsi la valeur obtenue de 0.41 indique qu'un effet de coalescence doit être pris en compte dans le processus de croissance des nanoparticules Co<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> à température ambiante dans la gamme de quantité de matière étudiée.

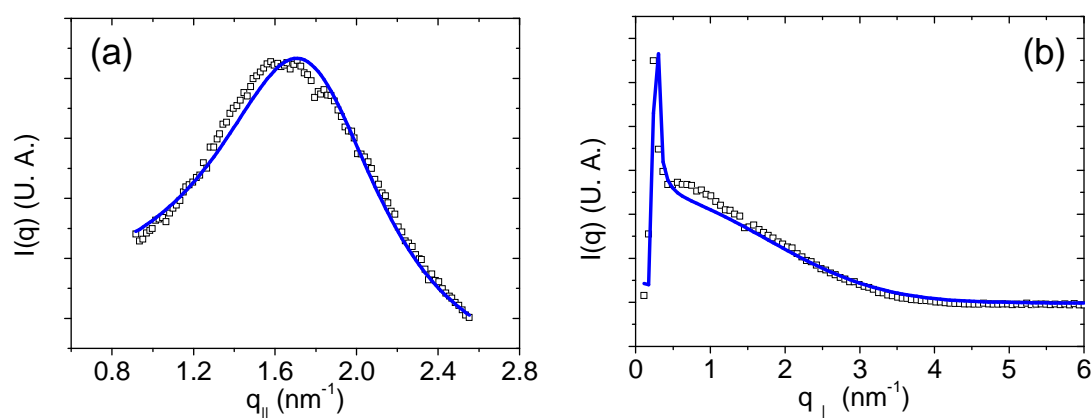


FIGURE 4.3 – GISAXS pour un échantillon de  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  élaboré à  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Q = 5.4 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>. Les données sont représentées par des carrés blancs et le fit par une ligne.

Nous avons réalisé une mesure par GISAXS d'un dépôt de cobalt platine de cette composition. Les mesures et ajustements (voir méthodes dans le chapitre 3) sont montrés sur la figure 4.3. À partir des ajustements nous avons déduit que le diamètre des nanoparticules est  $D = 2.2$  nm, la hauteur  $H = 1.6$  nm et la distance moyenne inter-agrégats  $\Lambda = 2.9$  nm, soit une densité ( $d = 11.9 \times 10^{12}$  nanoparticules /cm<sup>2</sup>). Le rapport d'aspect  $H/D$  vaut donc 0.73 ce qui montre que les nanoparticules ont une forme de sphère tronquée. La valeur de la densité de nanoparticules sur la surface est en bon accord avec celle obtenue par MET (voir tableau 4.1) compte tenu du fait qu'en GISAXS le calcul de la densité pour des étapes post coalescence a tendance à en surestimer la valeur (voir chapitre 3). Pour cet échantillon la quantité de matière déterminée par RBS est de  $5.4 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>. Afin de vérifier la validité de nos résultats nous avons calculé la quantité de matière via la taille et la densité de nanoparticules sur la surface. Pour cela nous avons déterminé le nombre d'atomes par nanoparticule sachant que le volume d'une maille de CoPt comprenant 4 atomes est  $56.2 \text{ \AA}^3$  et que le volume de la sphère tronquée est donné par l'équation 3.18. Connaissant la distribution de taille des nanoparticules ainsi que leur densité sur la surface, nous déterminons un nombre d'atomes par unité de surface, nous obtenons  $Q = 5.0 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> soit une erreur inférieure à 10% par rapport aux résultats RBS. Il faut ajouter que l'incertitude dans la détermination de  $Q$  induite par la technique RBS est de l'ordre de 10%. Cette mesure par GISAXS met en évidence un bon accord avec les résultats obtenus par MET, en effet le diamètre estimé a été reporté sur la figure 4.2 et est dans la continuité des autres résultats.

### 4.1.2 Structure des nanoparticules

#### Mise en évidence de l'alliage

Une question primordiale dans cette étude est de savoir si les nanoparticules élaborées sont des nanoalliages de cobalt platine ou si il existe un phénomène de ségrégation conduisant à la formation d'une structure de type cœur / coquille. Afin de répondre à cette question nous avons analysé par EXAFS un échantillon élaboré à température ambiante puis couvert d'une couche d'alumine. Les nanoparticules de cet échantillon sont de forme ramifiée avec une taille de l'ordre de 2.5 nm de diamètre. Après simulations et ajustements des résultats expérimentaux d'EXAFS suivant la même procédure que celle suivie pour les échantillons massifs (décrite dans le chapitre 3) nous obtenons les résultats reportés dans le tableau 4.2, les ajustements sont montrés sur la figure 4.4.

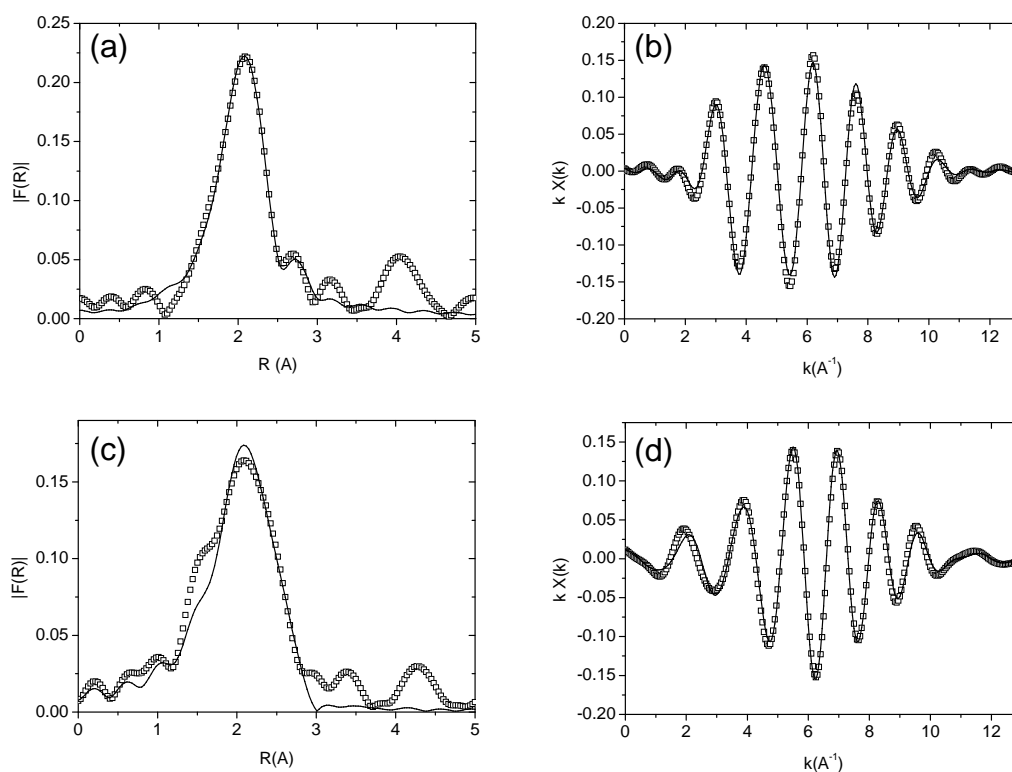


FIGURE 4.4 – Résultats expérimentaux et simulations EXAFS pour l'échantillon  $Co_{50}Pt_{50}$  ( $Q = 10.4 \times 10^{15}$  atomes/ $cm^2$ ). Module de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS au seuil (a) du cobalt et (c) du platine, oscillations EXAFS après filtrage au seuil (b) du cobalt et (d) du platine.

| Seuil | Liaison | N <sub>exp</sub> | Rthéo (Å) | R <sub>exp</sub> (Å) | $\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> ) | $\Delta E$ (eV) |
|-------|---------|------------------|-----------|----------------------|------------------------------|-----------------|
| Co    | Co-Co   | 4.7              | 2.64      | 2.54                 | $10.2 \times 10^{-3}$        | -5.3            |
|       | Co-Pt   | 3.3              | 2.64      | 2.63                 | $5.2 \times 10^{-3}$         | -5.6            |
| Pt    | Pt-Co   | 4.0              | 2.64      | 2.63                 | $4.5 \times 10^{-3}$         | 5.3             |
|       | Pt-Pt   | 4.6              | 2.64      | 2.70                 | $9.5 \times 10^{-3}$         | -3.4            |

TABLE 4.2 – Résultats des fits EXAFS pour l'échantillon  $Co_{50}Pt_{50}$  ( $Q = 10.4 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>), au seuil du cobalt et du platine. La signification des paramètres  $N_{exp}$ ,  $R_{théo}$ ,  $R_{exp}$ ,  $\sigma^2$  et  $\Delta E$  est donnée dans le chapitre 3.

Les distances interatomiques Co-Pt et Pt-Co qui ont été fixées égales dans la procédure de fit sont en bon accord avec la loi de Vegard, puisqu'on obtient  $R_{Co-Pt} = R_{Pt-Co} = 2.63$  Å ce qui est très proche de la valeur théorique de l'alliage (2.64 Å). Les distances Co-Co sont contractées, et les distances Pt-Pt sont dilatées ce qui est en accord avec les résultats obtenus sur le matériau massif (voir tableau 3.3). Il semble que même si la structure est un alliage, les distances Co-Co se rapprochent des distances mesurées dans  $Co_{100}$  et les distances Pt-Pt de celles mesurées dans  $Pt_{100}$ . La coordinence totale est d'environ 8.3 voisins aux deux seuils d'absorption, alors que pour une nanoparticule de 2.5 nm, on devrait obtenir une coordinence totale de 10.5 voisins. Une explication possible à cette différence de coordinence moyenne est la morphologie des agrégats. En effet on s'attend à obtenir des nanoparticules avec de fortes ramifications causées par la coalescence statique, ce qui augmente le nombre d'atomes de surface par rapport au cas d'une particule isotrope de même volume. Ceci a pour effet de diminuer la coordinence moyenne, dans les échantillons ramifiés. Finalement on remarque qu'aux deux seuils le nombre de voisins Co et Pt est sensiblement identique, ce qui indique que le Co et le Pt forment un alliage sans ségrégation. Enfin d'après les valeurs de coordinence, la structure est chimiquement désordonnée, en effet si la structure était chimiquement ordonnée les coordinences seraient différentes : 1/3 voisins Co et 2/3 voisins Pt au seuil du Co et 2/3 voisins Co et 1/3 voisins Pt au seuil du Pt (voir tableau 3.2). De plus nous n'avons pas détecté la formation de liaisons entre les atomes métalliques et le substrat de carbone amorphe ou la couche protectrice d'alumine.

### Mise en évidence de l'arrangement atomique

La figure 4.5 montre le spectre de diffraction obtenu sur un échantillon élaboré à température ambiante dont la quantité de matière est de  $5.4 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>, et le diamètre estimé par GISAXS de 2.2 nm. Sur ce diagramme expérimental de diffraction sont superposés trois simulations de diffraction par des clusters d'un diamètre de 2 nm. Il s'agit des structures de type (a) icosaèdre, (b) décaèdre et (c) octaèdre tronqué. On constate que le meilleur résultat est obtenu pour la structure icosaédrique (voir figure 4.5).



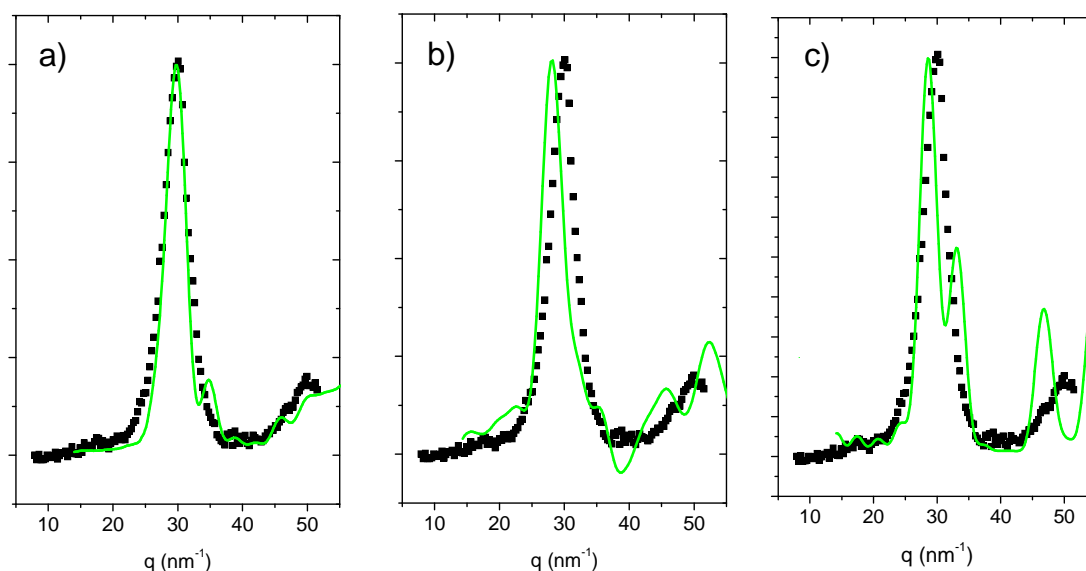


FIGURE 4.5 – Spectre de diffraction expérimental de nanoparticules de  $Co_{50}Pt_{50}$  ( $Q = 5.4 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>), ajusté par des structures d'environ 2 nm de type (a) icosaèdre, (b) décaèdre, (c) octaèdre tronqué.

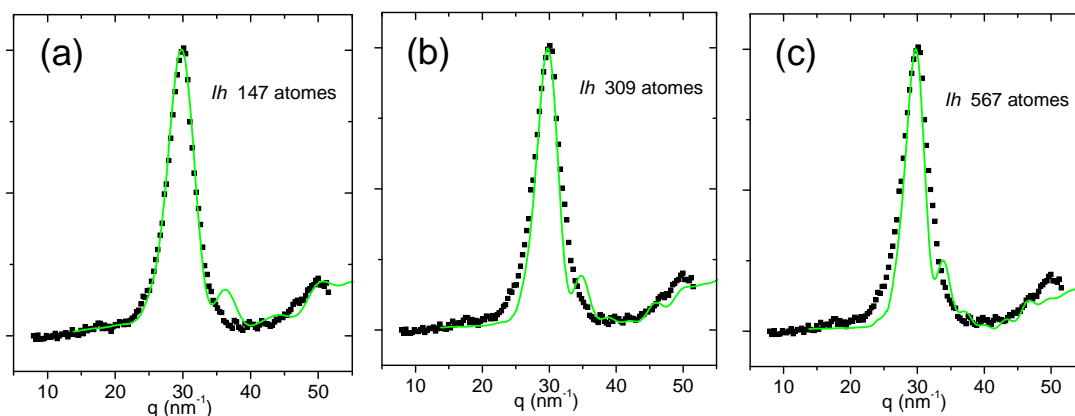


FIGURE 4.6 – Spectre de diffraction expérimental de nanoparticules de  $Co_{50}Pt_{50}$  ( $Q = 5.4 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>), ajusté par des structures de type icosaèdre de différentes tailles, 147 atomes représentent 1.5 nm de diamètre, 309 atomes représentent 1.9 nm et 567 atomes représentent 2.3 nm environ.

Cependant la base du pic expérimental est plus large que dans la simulation, nous avons donc ajusté ces données en considérant une structure icosaédrique pour différentes tailles autour de 2 nm. Les ajustements ont été réalisés avec des diamètres de 1.5, 1.9 et 2.3 nm et sont reportés sur la figure 4.6. Ces valeurs ont été choisies car elles encadrent les valeurs obtenues par GISAXS (2.2 nm) et par MET (1.9 nm). Le meilleur résultat est obtenu pour des clusters de type icosaédrique de 147 atomes, cependant une contribution supplémentaire apparaît à  $q = 36 \text{ nm}^{-1}$  dans la simulation et n'est pas visible sur le spectre expérimental de diffraction. Afin d'améliorer le fit et d'être en bon accord avec les observations expérimentales, nous avons pondéré le signal de diffraction simulé par une distribution en taille, ce qui est en accord avec la méthode employée par Reinardt *et al.* [Reinhardt 1997a]. La figure 4.7 montre que le fit réalisé avec une distribution de taille correspondant à celle déterminée par MET est de meilleure qualité que ceux de la figure 4.6.

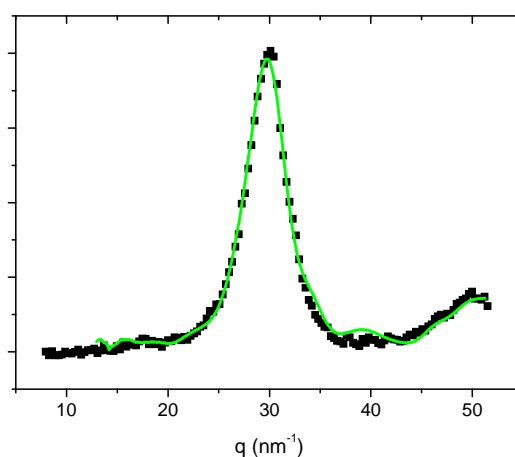


FIGURE 4.7 – Spectre de diffraction expérimental de nanoparticules de  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ , ajusté par des structures de type icosaèdre pondérées par une distribution en taille autour de 1.9 nm. Quantité déposée :  $5.4 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>.

Des images de MET en mode haute résolution ont été réalisées ex situ pour un échantillon similaire ( $Q = 6.0 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>, voir tableau 4.1), le diamètre moyen des nanoparticules mesuré étant de 2.0 nm. Plusieurs formes sont observées, la forme dominante est présentée figure 4.8 (a) sur laquelle la nanoparticule est observée selon l'axe de zone  $[01\bar{1}]$ . Cette particule est cristalline de type cubique à faces centrées et comporte des facettes  $\{100\}$  et  $\{111\}$ , correspondant à une forme octaédrique tronquée aussi bien qu'à une forme cuboctaédrique. Le cuboctaèdre est en fait une autre troncature de l'octaèdre moins favorable énergétiquement que l'octaèdre tronqué. Les distances interréticulaires mesurées sur cette image à partir de la transformée de Fourier correspondent aux distances  $d_{111}$  et  $d_{200}$ . La diffraction électronique réalisée sur une collection de nanoparticules (figure 4.9) montre que la structure est cubique à faces cen-

trées chimiquement désordonnée (A1). En effet la structure chimiquement ordonnée  $L1_0$  serait caractérisée par des réflexions supplémentaires, dites de surstructures, notamment les réflexions de type 001 et de type 110, non observées sur cet échantillon. Un autre type de structure a été identifié, mais en quantité moins importante, il s'agit de nanoparticules icosaédriques comme le montre la figure 4.8 (b) où la nanoparticule est orientée suivant son axe binaire. Cependant la microscopie électronique en transmission est sensible à un effet de colonnes d'atomes, beaucoup plus difficile à obtenir dans un objet non cristallin, ce qui rend ce type de structure difficile à étudier par cette technique.

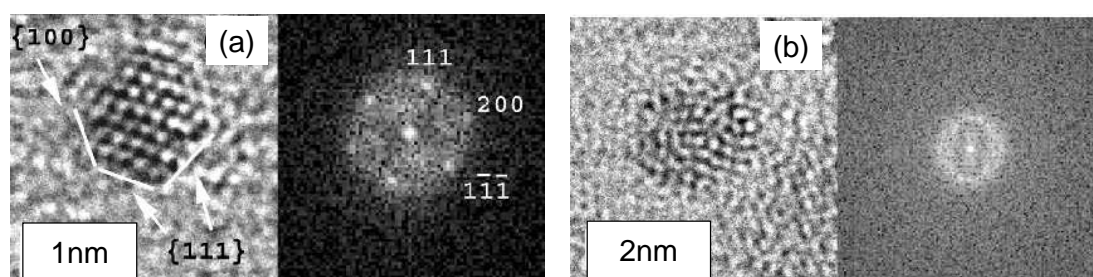


FIGURE 4.8 – Images de microscopie en haute résolution sur un échantillon élaboré à  $60^{\circ}\text{C}$ , (a) d'un octaèdre tronqué projeté selon l'axe de zone  $[01\bar{1}]$ , et (b) d'un icosaèdre orienté suivant son axe binaire, ainsi que les transformées de Fourier correspondantes.

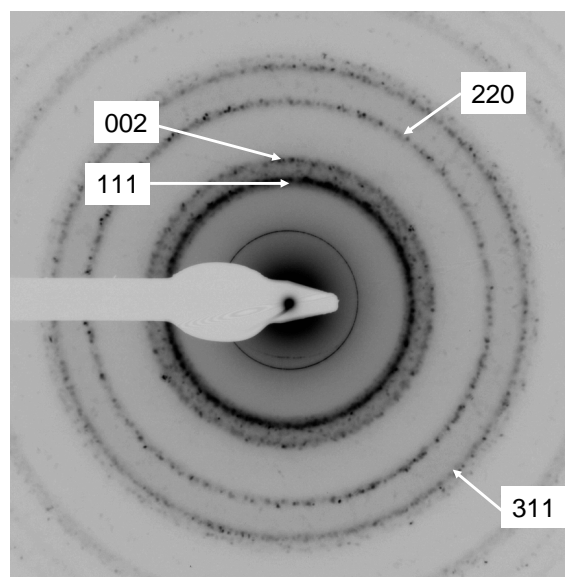


FIGURE 4.9 – Diffraction électronique de nanoparticules élaborées à  $60^{\circ}\text{C}$ .

Ces deux structures (icosaèdre et cfc) ont déjà été rapportées dans la littérature, où de nombreux exemples existent pour les nanoparticules monométalliques : Pd [Yacamán 2001, Segura del Rio 2008], Au [Koga 2003, Li 2008], Ag [Reinhard 1997a], Cu [Reinhard 1997b], Pb [Wu 2000], In [Chen 1999]. On trouve peu d'exemples pour les nanoparticules de cobalt. Kitakami *et al.* [Kitakami 1997] ont montré (par des calculs et expérimentalement) que la structure icosaédrique était favorable énergétiquement pour des nanoparticules de Co de diamètre inférieur à 6 nm. Ces résultats sont confirmés par R. Morel *et al.* qui ont obtenu des icosaèdres de cobalt pour des tailles dans la gamme 2 à 6 nm de diamètre [Morel 2003]. Mais récemment, des calculs ont montré que des clusters de Co de quelques dizaines d'atomes pouvaient se former par empilements successifs de couches parallèles au substrat, suivant une symétrie cubique à faces centrées ou bien hexagonale et non pas icosaédrique, en raison d'effets magnétiques [Dong 2008], il n'y a cependant pas eu d'observation expérimentale dans ce sens. Pour le platine, les calculs de F. Balleto *et al.* [Balleto 2005] montrent que l'icosaèdre est une structure énergétiquement favorable seulement pour des tailles inférieures à une centaine d'atomes (soit environ 1 nm de diamètre), pour des tailles supérieures les structures de type décaèdre et cubique à face centrées sont favorables. Cependant il est difficile de tirer des conclusions sur la structure de l'alliage CoPt à partir des données des métaux purs, d'autant plus que la taille des nanoparticules étudiées (2 nm) est de l'ordre de la taille critique de transition d'une structure à l'autre pour les deux métaux. Quelques résultats sur les nanoparticules de FePt [Dai 2001, Dai 2002, Stappert 2003, Kovács 2004, Tan 2006] montrent l'existence de structures cubiques à faces centrées mais aussi décaédriques ou icosaédriques. Dans le cas de CoPt élaboré par condensation en vol, la structure observée est cubique à faces centrées [Favre 2006, Tournus 2008a], et très peu de structures icosaédriques ont été observées pour cette taille. Récemment des calculs menés sur des clusters de CoPt ont montré que la structure icosaédrique est favorable énergétiquement pour des tailles inférieures à 600 atomes [Gruner 2008] soit environ 2.3 nm de diamètre (voir figure 1.5).

La littérature rapporte de nombreux exemples d'icosaèdres ou de décaèdres de taille plus importante que prévue par la thermodynamique [Reinhard 1997a, Marks 1994]. L'existence de telles nanoparticules suggère que les conditions de croissance influent sur la structure, et permettent à ces nanoparticules non cristallines de dépasser leur taille critique de transition structurale [Reinhard 1997a]. Des effets de cinétique de croissance, de contact avec le support ou de contamination par l'atmosphère sont des exemples de phénomènes pouvant modifier les équilibres énergétiques lors de la formation des nanoparticules. Inversement il est possible que ces effets favorisent la transition de structures multimaclées (Ih ou Dh) vers des structures cubiques à faces centrées pour des tailles inférieures à la taille critique de transition structurale. Cependant ces paramètres sont difficiles à évaluer et leur influence n'est pas clairement avérée.

Nos résultats montrent que les nanoparticules de 2.2 nm de diamètre analysées sous UHV possèdent une structure icosaédrique alors que les observations de METHR ex-situ sur des nanoparticules de 2.0 nm de diamètre montrent également des structures cristallines cubiques à faces centrées. Ces résultats montrent que des structures différentes sont obtenues selon que les nanoparticules ont subi ou non une remise à l'air ambiant. Nous savons que la remise à l'air des échantillons a pour effet de créer des liaisons Co-O, comme l'ont montré les résultats XPS (chapitre 2). De plus il est connu que l'exposition de nanoparticules à un gaz ou à l'air ambiant peut influencer sur leur forme et leur structure [Shi 1987, Henry 1998, Graoui 1998]. En effet l'adsorption d'oxygène sur la surface ainsi que la formation d'oxyde en surface de la nanoparticule a pour effet de modifier les énergies de surface. Il est bien connu dans le domaine de la catalyse que l'énergie d'adsorption des surfaces dépend de leur nature, le degré d'oxydation peut donc varier en fonction du type de surface (111, 110, etc..). Or les valeurs des énergies de surface déterminent d'après le théorème de Wulff la forme d'équilibre des nanoparticules. Ainsi la littérature montre que la forme de nanoparticules de platine dépend de l'environnement chimique. Après recuit sous atmosphère d'hydrogène les nanoparticules ont une forme proche de la sphère [Shi 1989, Wang 1985] ou avec de larges facettes {111} [Ramachandran 1993], alors que sous azote les nanoparticules ont une forme cuboctaédrique [Wang 1985]. Le recuit sous O<sub>2</sub> de nanoparticules de palladium a pour conséquence d'aplatir les nanoparticules (une transformation qui est réversible après réduction par H<sub>2</sub>), cet effet est causé par une diminution de l'énergie d'adhésion qui pourrait être liée à une diffusion de l'oxygène à l'interface métal/substrat [Graoui 1998]. On peut donc supposer que ces différences de structures observées sur les échantillons analysés in-situ et ex-situ s'expliquent par l'adsorption d'oxygène, les nanoparticules étant initialement de type icosaédrique puis devenant majoritairement de type cubique à faces centrées après une exposition à l'air ambiant. Il reste difficile de conclure sur la validité d'un tel mécanisme car nous ne disposons pas de suffisamment de données. Une perspective intéressante serait d'analyser la structure des nanoparticules in situ par MET ou par diffusion des rayons X sous atmosphère contrôlée afin de suivre d'éventuelles transitions structurales en fonction de la pression en gaz et de la durée d'exposition.

### 4.1.3 Bilan

Ces premiers résultats ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes concernant la croissance et la structure des nanoparticules de  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  élaborées à 60 °C.

- Il est possible de contrôler le diamètre des nanoparticules de  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  via la quantité de matière déposée dans une gamme allant de 1.0 nm à 2.5 nm, avec une distribution de taille telle que  $\sigma/D = 0.3$ . Le diamètre des nanoparticules suit la relation  $D = 0.97Q^{0.41}$ .
- Pour des quantités de matière supérieures à  $3.5 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> les nanoparticules ont une forme de plus en plus ramifiée causée par les phénomènes de coalescence statique.
- Sous UHV, les nanoparticules ont une forme aplatie : pour 2.2 nm de diamètre leur hauteur est de 1.6 nm.
- Les nanoparticules de CoPt forment des alliages, sans liaison avec le substrat ou la couche protectrice d'alumine.
- Les nanoparticules sont relativement bien ordonnées sous une forme majoritairement icosaédrique sous ultravide, et un mélange de structures cfc et icosaédriques après une remise à l'air ambiant. Cette différence de structure est attribuée à un effet dû à l'adsorption d'oxygène à la surface des nanoparticules.
- Aucune structure chimiquement ordonnée  $L1_0$  n'a été observée pour les échantillons élaborés à 60 °C.

## 4.2 Élaboration en température

Cette partie décrit les phénomènes de croissance et la structure des nanoparticules  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  élaborées lorsque le substrat est porté à une température supérieure à 60°C (200, 400 et 500 °C) avec les mêmes techniques expérimentales que dans la partie précédente (MET et diffusion des rayons X). Le but est de déterminer quels sont les effets induits par la température sur la taille des nanoparticules, leur organisation sur la surface, mais également leur structure. On s'attend à ce que l'augmentation de la température de croissance favorise la mobilité des atomes et probablement celle des agrégats sur la surface, et favorise la formation de structures d'équilibre.

### 4.2.1 Croissance et mobilité des particules

La figure 4.10 montre l'effet de la température sur la morphologie d'un dépôt de CoPt pour une quantité de matière fixée à  $8 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>. En comparant ces figures on observe un changement tout à fait significatif de la forme des nanoparticules : celles-ci perdent leur forme ramifiée et vont vers une forme plus isotrope lorsque la température augmente. Simultanément la densité à saturation diminue, le diamètre moyen augmente et la distribution de

taille s'élargit. Alors que pour les nanoparticules déposées à 60 °C la densité est de  $1.9 \times 10^{12}$  nanoparticules/cm<sup>2</sup>, à 200 °C la densité est de  $1.8 \times 10^{12}$  nanoparticules/cm<sup>2</sup> correspondant à des densités de nanoparticules élémentaires de 4.2 et  $3.0 \times 10^{15}$  nanoparticules/cm<sup>2</sup>, parallèlement le diamètre augmente de 2.4 à 3.6 nm. Ce comportement est attribué à une plus grande diffusion des atomes sur le substrat et à la surface des nanoparticules et une augmentation de la coalescence dynamique (causée par le mouvement des nanoparticules). Lorsque le substrat est à une température de 400 °C, le diamètre moyen des nanoparticules continue d'augmenter (4.0 nm) et la densité de nanoparticules sur la surface diminue jusqu'à  $1.6 \times 10^{12}$  atomes/cm<sup>2</sup> (voir tableau 4.3), les agrégats n'étant plus ramifiés.

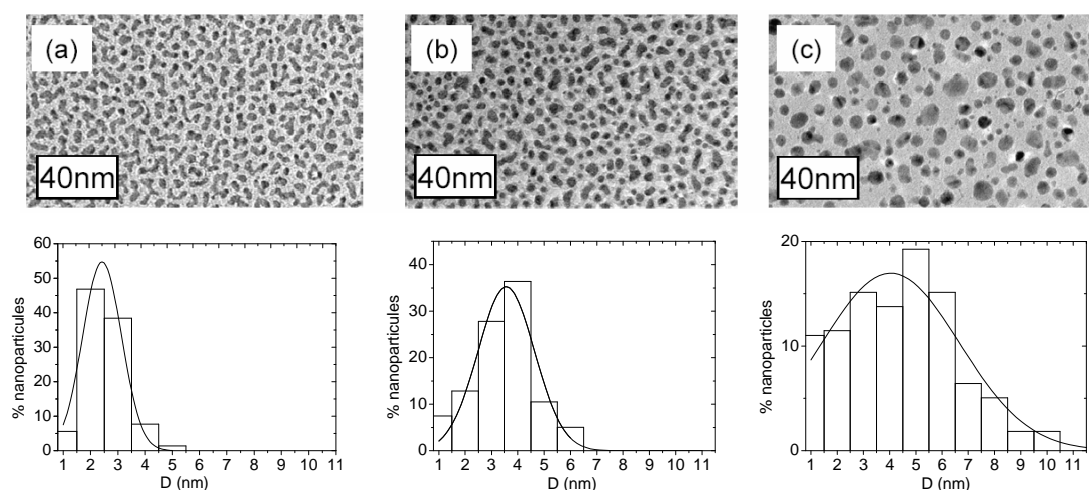


FIGURE 4.10 – Images MET de nanoparticules de  $Co_{50}Pt_{50}$  et leurs histogrammes de distribution en taille correspondants. La température du substrat pendant la croissance est (a) 60 °C, (b) 200 °C et (c) 400 °C. La quantité déposée est de  $8 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>.

| T (°C) | Q ( $10^{15}$ atomes/cm <sup>2</sup> ) | D (nm) | $\sigma$ (nm) | d ( $10^{12}$ NPs/cm <sup>2</sup> ) |
|--------|--|--------|---------------|-------------------------------------|
| 60     | 8.5                                    | 2.4    | 0.7           | 1.9 (4.2)                           |
| 200    | 8.5                                    | 3.6    | 1.1           | 1.8 (3.0)                           |
| 400    | 8.5                                    | 4.0    | 2.6           | 1.6                                 |

TABLE 4.3 – Paramètres morphologiques des échantillons de la figure 4.10. Dans le cas d'agrégats ramifiés, nous donnons 2 valeurs de d, la densité d'agrégats sur la surface, et entre parenthèses la densité d'entités individuelles, le rapport entre les deux permet de définir un nombre moyen d'entités élémentaires composant chaque agrégat.

Une étude par GISAXS a été réalisée à 500 °C in-situ pendant le dépôt d'atomes, afin de suivre les phénomènes de croissance en temps réel. La quantité totale finale de métal déposé a été évaluée ex situ par RBS à  $5.7 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>, la durée du dépôt étant de 10.6 heures. La vitesse de dépôt était donc de l'ordre de  $0.52 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>/heure. La figure 4.11 montre l'évolution des coupes réalisées sur les images 2D GISAXS pendant la croissance des nanoparticules. Les coupes réalisées à  $t = 0$  heure sont relatives au substrat vierge. On remarque qu'aucune intensité diffusée n'est visible suivant  $q_{\perp}$ , en revanche un signal est visible suivant  $q_{\parallel}$  qui peut être attribué à une rugosité du substrat. De plus, l'intensité diffusée augmente au cours du dépôt d'atomes et cela significativement dès la deuxième heure ce qui montre que la technique est sensible à de très faibles quantités de matière (de l'ordre de  $1 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>).

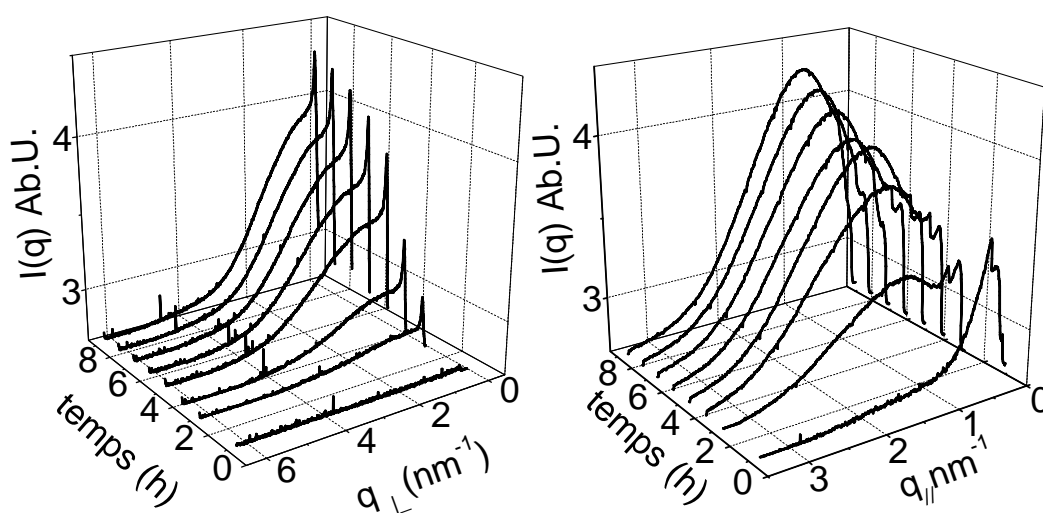


FIGURE 4.11 – Évolution des coupes  $q_{\perp}$  et  $q_{\parallel}$  réalisées sur les images 2D GISAXS obtenues lors de la croissance de CoPt (de 0 à 8h).

Les valeurs obtenues pour les diamètres sont données sur la figure 4.12 (a). Le diamètre et la hauteur ont été déduits en ajustant l'intensité expérimentale à l'aide d'un modèle de type sphère tronquée, qui permet de sectionner une sphère suivant le plan de la surface via la valeur du rapport d'aspect ( $<1$ ) de la nanoparticule. Comme on pouvait l'attendre le diamètre augmente continuellement durant le dépôt d'atomes sur la surface (figure 4.12 (a)). Les diamètres ont été ajustés par une loi de puissance du type  $t^{\alpha}$  où  $t$  représente le temps de dépôt en heure et  $\alpha$  un exposant caractéristique du mode de croissance. Nous obtenons  $\alpha = 0.30$ , cette valeur est légèrement inférieure à celle obtenue dans le chapitre précédent, ce qui s'explique par le fait que la croissance n'est pas réalisée à 60 °C mais à 500 °C. À 60 °C pour des quantités déposées supérieures  $3.5 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> il y a coalescence statique, le taux de couverture augmente, la croissance s'effectue préférentiellement par impact direct plutôt que par diffusion sur le sup-



port, caractérisé par une augmentation de l'exposant  $\alpha$ . Ce n'est pas le cas pour la croissance à 500 °C où le taux de couverture dépasse rarement 20% de la surface du substrat.

La température favorise une forme plus isotrope et moins ramifiée donnant un exposant proche de 1/3 comme l'indique les prédictions théoriques.

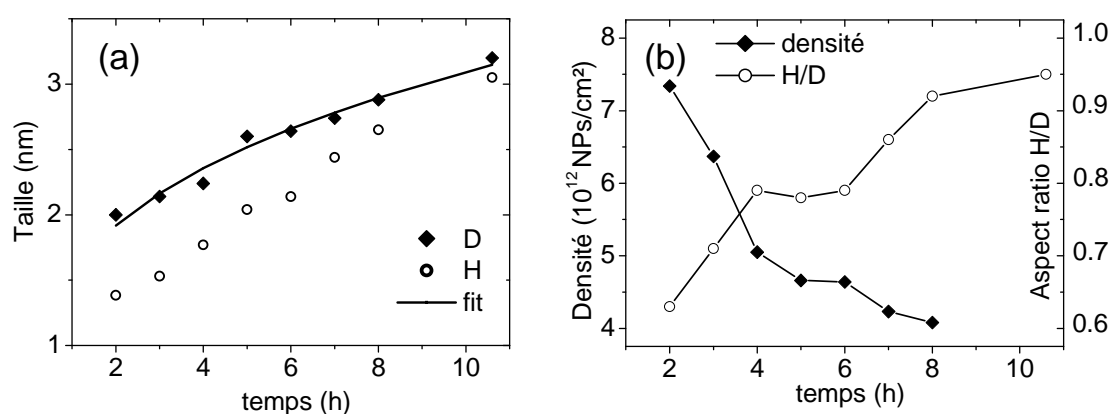


FIGURE 4.12 – Résultats GISAXS pour l'échantillon réalisé à 500 °C. (a) Évolution du diamètre et de la hauteur avec le temps de dépôt, (b) évolution de la densité de nanoparticules et du rapport d'aspect (H/D). Les valeurs obtenues à 10.6 heures sont déduites d'images de MET, voir figure 4.13. La vitesse de dépôt est de  $0.52 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>/heure

La figure 4.12 (b) montre l'évolution du rapport d'aspect hauteur/ diamètre des nanoparticules au cours de la croissance. On constate que le diamètre est toujours plus grand que la hauteur, cette troncation des sphères pouvant s'interpréter comme un effet de mouillage sur la surface. Ce rapport augmente continuellement avec le temps et atteint des valeurs proches de l'unité vers la fin de la croissance, atteignant ainsi une forme isotrope quasi sphérique. Afin de valider les résultats obtenus nous avons réalisé des images de MET sur des sections transverses de ces échantillons pour les comparer aux résultats de GISAXS. La figure 4.13 montre une image en vue transverse de l'échantillon analysé en GISAXS après 10.6h de dépôt. D'après l'histogramme des tailles nous déduisons un diamètre moyen de 3.2 nm et une hauteur moyenne de 3.1 nm soit un aspect ratio de 0.95, ces valeurs sont indiquées sur les graphiques précédents 4.12 (a) et (b), et sont dans la continuité des valeurs obtenues par GISAXS, ce qui valide nos résultats pour les fortes quantités de matière.

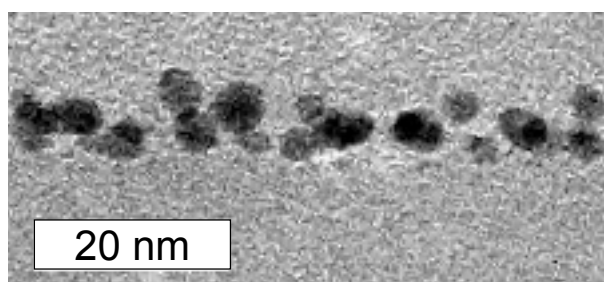


FIGURE 4.13 – Image MET en section transverse de l'échantillon élaboré à 500 °C après 10.6 heures de croissance.  $Q = 5.4 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>

Il y a donc un changement de la forme des nanoparticules au cours du dépôt, on remarque que les petites nanoparticules ont un rapport d'aspect de l'ordre de 0.6. Un tel comportement a déjà été observé par STM (microscope à effet tunnel) [Xu 1997, Jak 2000]. Dans le modèle de la sphère tronquée on peut relier le rapport d'aspect au comportement de mouillage de la nanoparticule. Une explication possible serait que le mouillage de la nanoparticule évolue au cours du dépôt, c'est-à-dire que la croissance ne se fait pas avec un angle de contact constant, mais avec une aire de contact constante. Cette aire de contact est égale à :  $A = \pi R^2(1 - (H/R - 1)^2)$ . À partir de ce calcul on trouve que l'aire de contact est égale à 4.4 nm<sup>2</sup> en moyenne pendant toute la durée de la croissance avec une variation inférieure à 20%. La signification physique de cette surface de contact presque constante peut être lié au fait que les nanoparticules nucléent préférentiellement sur des défauts, l'aire de contact pourrait alors représenter une surface effective où l'énergie d'adhésion serait différente du reste de la surface et qui servirait de site de nucléation.

Les valeurs de densités obtenues sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par microscopie électronique (voir paragraphe précédent) ( $\approx 10^{12}$  nanoparticules/cm<sup>2</sup>). Au cours de la croissance on observe une diminution de la densité (voir figure 4.12 (b)). Cette diminution est plus prononcée durant les premières heures de la croissance : la densité diminue d'environ 40% durant les quatre premières heures de la croissance et diminue ensuite de 10% pendant les quatre heures suivantes. Cette diminution de la densité est attribuée à un effet de coalescence dynamique, c'est-à-dire d'un mouvement des nanoparticules suivi de coalescence qui a pour effet de diminuer le nombre de nanoparticules sur la surface et d'en augmenter la taille par un processus de mûrissement d'Ostwald. Le mouvement des nanoparticules activé par la température est un mécanisme dépendant de la taille : plus la taille des clusters est importante, plus leur mouvement sur la surface est faible. Au delà d'une certaine taille critique la diffusion n'a plus lieu. Ainsi au cours du dépôt, la taille des nanoparticules augmente et donc leur coefficient de diffusion diminue, la coalescence dynamique est donc favorisée au début du dépôt ce qui explique que la densité diminue de moins en moins vite et semble même atteindre un palier.

À partir des valeurs de diamètre, hauteur, densité, distribution de taille, nous avons calculé

le nombre d'atomes déposés au cours de la croissance. Les valeurs sont reportées sur la figure 4.14. Comme on pouvait l'attendre la quantité de matière augmente continuellement pendant le dépôt d'atomes. Après la croissance, des expériences RBS ont été réalisées afin de déterminer la quantité de cobalt et de platine déposée à la fin de la croissance. Nous avons obtenu  $5.3 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>. Si l'on suppose que le coefficient de collage est constant, et que les flux sont restés constants pendant le dépôt, on peut alors affirmer que la quantité de matière sur la surface doit croître linéairement en fonction du temps en passant par l'origine ce qui nous permet de tracer la droite de la figure 4.14. Il y a un bon accord entre les deux techniques, confirmant que le coefficient de collage est constant. On remarque cependant que l'écart est assez important dans les premières heures de la croissance, la raison est que la quantité de matière étant faible l'incertitude sur les mesures GISAXS est plus importante notamment jusqu'à 3 heures de dépôt, ce qui aurait amené à surestimer la taille et le nombre de particules.

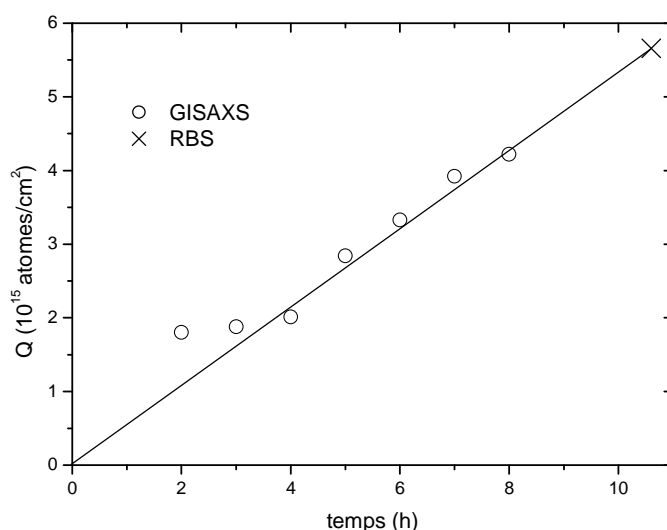


FIGURE 4.14 – Évolution de la quantité de matière déposée pendant la croissance à 500 °C calculée à partir des résultats de GISAXS. La ligne indique la quantité de matière déposée déduite de la mesure RBS effectuée après la croissance, en supposant que la vitesse de dépôt est constante pendant toute la durée de l'expérience.

#### 4.2.2 Transition structurale et défauts

Les résultats structuraux montrent que les nanoparticules élaborées à 200°C sont proches de celles élaborées à température ambiante tant du point de vue structural, que du point de vue morphologique. À 400 °C (voir figure 4.15) la morphologie des nanoparticules est très différente de celle observée à température ambiante et à 200°C, bien que la diffraction électronique n'indique pas de mise en ordre chimique.

Les images de microscopie de la figure 4.15 montrent des exemples typiques de nanoparticules observées lors d'une croissance à 400°C selon l'axe de zone [011]. Sur l'image (a) la nanoparticule possède une macle séparant deux domaines cristallographiques cohérents. Le contraste visible sur la figure 4.15 (b) est typique d'une faute d'empilement, mais cependant nous ne pouvons exclure qu'il s'agisse de petites bandes maclées de quelques plans atomiques (111) de largeur. Ainsi comme le montre ces images un grand nombre de nanoparticules de CoPt élaborées à 400°C possèdent des défauts structuraux comme des macles ou des défauts d'empilement. Ces défauts peuvent être liés à la croissance, qui en plus de se faire comme à température ambiante par ajout d'adatoms, se fait également par coalescence dynamique de petites nanoparticules. On peut supposer que c'est cette coalescence qui induit une telle quantité de défauts structuraux dans les nanoparticules.

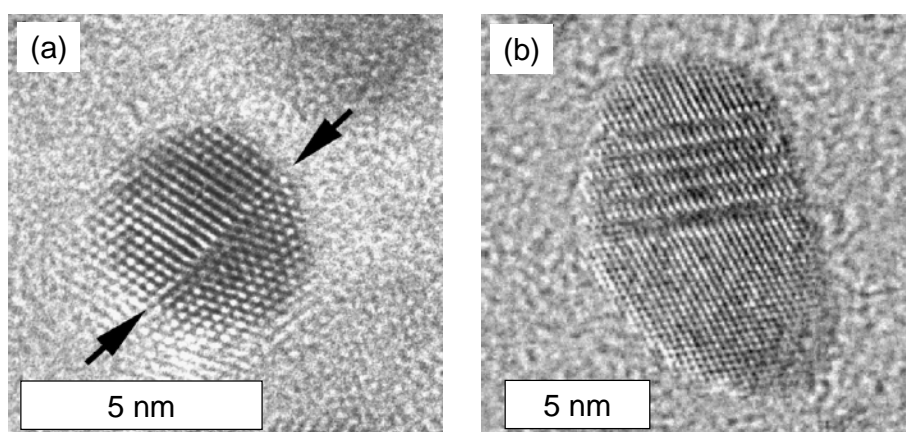


FIGURE 4.15 – Images MET de l'échantillon élaboré sur un substrat porté à 400°C, (a) une nanoparticule maclée (la macle est indiquée par les flèches), (b) une nanoparticule présentant une succession de défauts de type macles ou défauts d'empilements.

À 500°C l'étude structurale a été réalisée sous ultravide par GIXD pendant la croissance des nanoparticules. On obtient ainsi l'évolution de la structure des agrégats pendant leur formation. La figure 4.16 montre les spectres de diffraction obtenus au cours du dépôt d'atomes, le spectre à 0 heure est celui du substrat avant dépôt. La contribution du substrat est importante aux petits angles ainsi qu'autour de  $34 \text{ nm}^{-1}$ , une soustraction de l'intensité due au substrat a donc été réalisée (voir la figure en insert 4.16). Trois pics grandissent au fur et à mesure du dépôt d'atomes : il s'agit des pics de diffraction des plans (111), (200) et (220) qui sont caractéristiques d'une structure cubique à faces centrées.

Afin d'analyser plus en détail ces spectres de diffraction nous les avons comparés à ceux simulés pour différents modèles structuraux. Les résultats obtenus pour deux spectres correspondant à 5 heures de dépôt et à 10.6 heures de dépôt sont montrés sur la figure 4.17. Les meilleurs

ajustements pour les nanoparticules de 2.5 nm de diamètre (5h de dépôt) ont été obtenus à l'aide de deux types de structures : des icosaèdres de 309 atomes (50%) et des octaèdres tronqués de 405 atomes (50%) (voir figure 4.17 (a)). Nous avons essayé de réaliser les ajustements avec d'autres tailles et types de structures et notamment décaédrique mais sans résultats convaincants. Pour les nanoparticules de 3.2 nm obtenues après 10.6 heures de dépôt, le spectre de diffraction est bien ajusté en utilisant majoritairement des structures du type octaèdres tronqués et 10% d'icosaèdres pour une taille de 1300 atomes. Mais la présence de défauts structuraux, comme ceux que nous avons observés en microscopie, peut permettre d'ajuster ce spectre seulement avec des structures cfc [Longo 2008].

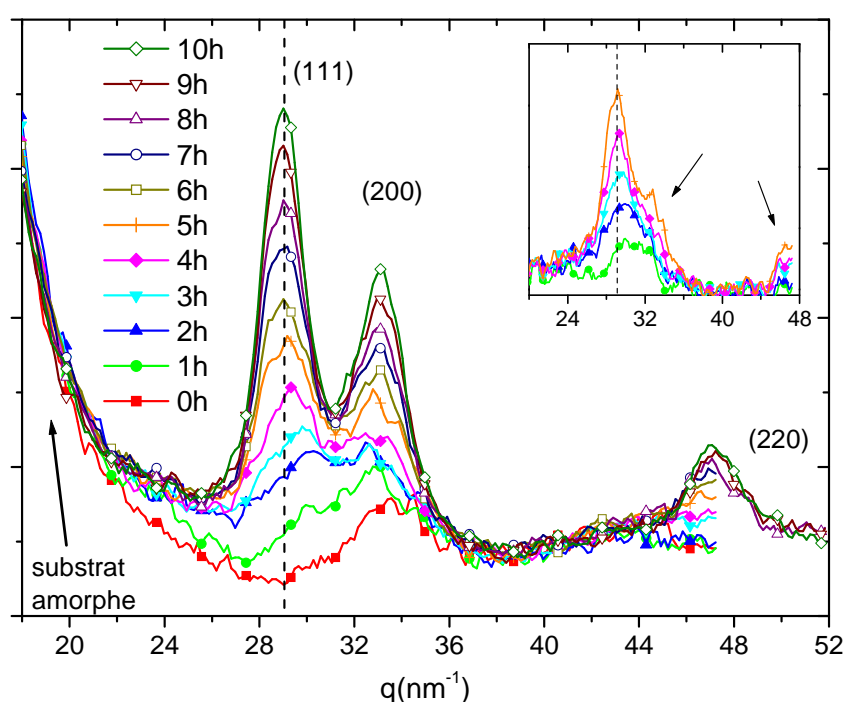


FIGURE 4.16 – Évolution du spectre de diffraction pendant la croissance des nanoparticules à 500°C, l'image en insertion montre les spectres obtenus après soustraction du substrat durant les premières heures de dépôt les flèches indiquent la présence d'épaulements.

Il est difficile de prévoir intuitivement la structure de nanoparticules mixte Co-Pt pour des diamètres inférieurs à 5 nm à partir du comportement du Co et du Pt seul (voir partie "Élaboration à température ambiante"). D'autant plus que la littérature montre essentiellement des mesures effectuées à température ambiante pour les travaux expérimentaux ou à 0 K pour les simulations numériques [Gruner 2008].

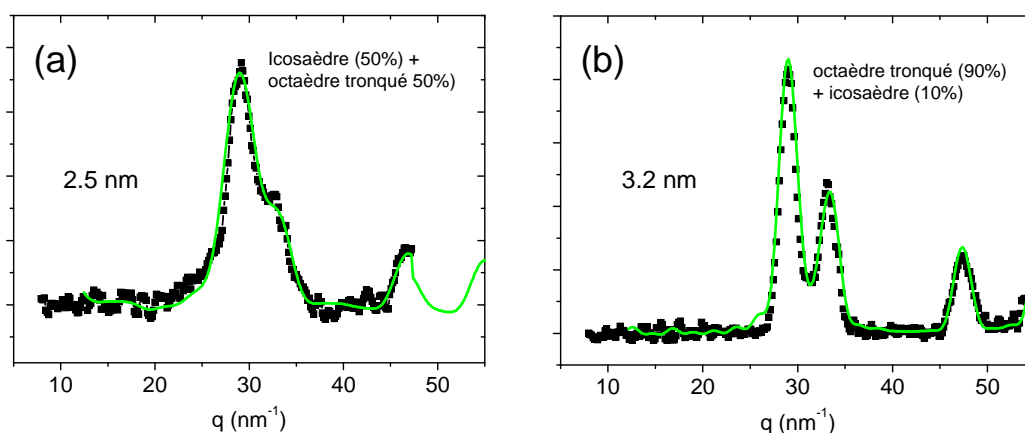


FIGURE 4.17 – Spectres de diffraction pour des nanoparticules à différents stades de la croissance à 500°C (a) les nanoparticules mesurent 2.5nm de diamètre (b) 3.2nm. Le meilleur fit à été superposé (ligne continue).

Pour les échantillons élaborés en température plusieurs effets doivent être pris en compte par rapport à l'élaboration à température ambiante : la coalescence dynamique et l'augmentation du coefficient de diffusion atomique. Concernant la coalescence dynamique nous avons pu identifier qu'elle était importante pendant les premières heures de la croissance. Il est connu qu'un tel phénomène peut favoriser les transitions structurales, vers un minimum énergétique [Hendy 2003, Grochola 2007], favorisant ainsi la transition d'un état métastable vers un état stable. Nous supposons donc que la coalescence dynamique fournit l'énergie suffisante pour transformer la structure des nanoparticules vers un modèle cubique à faces centrées du type octaèdre tronqué ou cuboctaèdre. Cette perturbation peut modifier la structure icosahédrique qui pourrait croître couche par couche jusqu'à des tailles importantes, si elle n'était pas affectée par la coalescence. Un autre facteur vient de la température de croissance (500 °C) qui favorise la diffusion atomique de volume et permet donc d'atteindre l'équilibre thermodynamique plus rapidement (transformation cinétique). Ainsi, tout comme la coalescence dynamique, cette température de croissance peut favoriser une transition vers une structure à l'équilibre. Or comme nous l'avons vu précédemment à l'équilibre thermodynamique les structures des nanoparticules sont supposées transiter d'une structure icosahédrique vers une structure cfc avec la taille. Nos résultats montrent bien une telle transition structurale dépendante de la taille avec une taille critique de transition  $Ih \rightarrow TOh$  d'environ 3 nm, soit un diamètre critique supérieur à celui du Pt ( $\cong 1$  nm) et inférieur à celui du Co ( $\cong 6$  nm).

### 4.2.3 Bilan

L'effet de température du substrat pendant l'élaboration des nanoparticules est à l'origine de plusieurs effets sur la croissance et la structure :

- La température du substrat a tendance à favoriser un arrangement tridimensionnel et une forme plus isotrope des nanoparticules.
- La coalescence dynamique a été identifiée dans les premiers stades de croissance pour les petites particules, puis la croissance s'effectue atome par atome.
- À 500 °C les nanoparticules ont une structure qui évolue d'une structure icosaèdre + octaèdre tronqué vers une structure purement cubique à faces centrées du type octaèdre tronqué. Cette transition est liée à la taille mais également au mode de croissance via la coalescence dynamique.
- Cette coalescence donne naissance à de nombreux défauts structuraux dans les nanoparticules et notamment des macles.

### 4.3 Effet du recuit

Cette partie traite des échantillons élaborés à température ambiante puis recuits après le dépôt d'atomes. Les recuits ont été réalisés à des températures allant de 300 °C à 750 °C afin d'obtenir la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  et d'étudier un changement éventuel de structure géométrique.

Deux types de recuits ont été réalisés :

- des recuits à température fixe : la température de l'échantillon est augmentée progressivement à une vitesse de 10 °C/minute, ensuite la température est maintenue constante pendant 30 minutes, puis la température est diminuée jusqu'à la température ambiante à une vitesse de 10 °C/minute. L'échantillon est caractérisé après le recuit.
- des recuits à température croissante, c'est-à-dire par paliers successifs pour l'expérience réalisée dans les conditions in-situ : la température est augmentée à une vitesse de 50 °C/minute et maintenue constante à une valeur palier pendant des durées variables (1h en moyenne), les mesures sont alors réalisées (en température), puis la température est de nouveau augmentée jusqu'au palier suivant. À la fin du recuit l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante à une vitesse de 50 °C/minute.

### 4.3.1 Recuit à température fixe

Afin d'analyser l'effet du recuit sur la croissance et la structure des nanoparticules, nous avons recuit une série d'échantillons dont la quantité de matière est  $8 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>. Avant le recuit, ces échantillons étaient composés d'agrégats ramifiés d'un diamètre de 2.4 nm, la densité d'agrégats était de  $1.9 \times 10^{12}$  nanoparticules/cm<sup>2</sup> (figure 4.18 (a) voir aussi le tableau 4.4). Après le recuit à 400 °C, (voir figure 4.18 (b)) on remarque que la forme des nanoparticules n'est presque pas ramifiée et que le diamètre moyen a augmenté de 75% (4.2 nm) par rapport à l'échantillon avant recuit. La densité de nanoparticules est du même ordre. De plus on remarque sur la distribution de diamètre de l'échantillon recuit à 400 °C que seulement 5% des nanoparticules observées sont inférieures à 2,5 nm de diamètre. Les particules les plus petites sont les plus susceptibles d'être mobiles et donc de migrer sur la surface pour s'agréger avec soit d'autres petites nanoparticules soit les plus grosses, il s'agit d'un comportement typique du murissement d'Oswald. En effet le coefficient de diffusion d'une nanoparticule est connu pour varier en fonction de  $N^{-2/3}$  avec N le nombre d'atomes de la nanoparticule. Si l'on compare les densités des nanoparticules avant et après recuit à 400 °C on remarque que la densité d'agrégats passe de 1.9 à  $2.5 \times 10^{12}$  NPs/cm<sup>2</sup>, ces valeurs sont identiques à l'incertitude près. Cela nous amène à supposer que les nanoparticules après recuit à 400 °C correspondent à une réorganisation sous une forme isotrope des particules initialement ramifiées à température ambiante. Le mécanisme de cette réorganisation est lié au mouvement des atomes au sein de la nanoparticule et de sa surface, afin d'atteindre une forme plus isotrope pour minimiser l'énergie de surface.

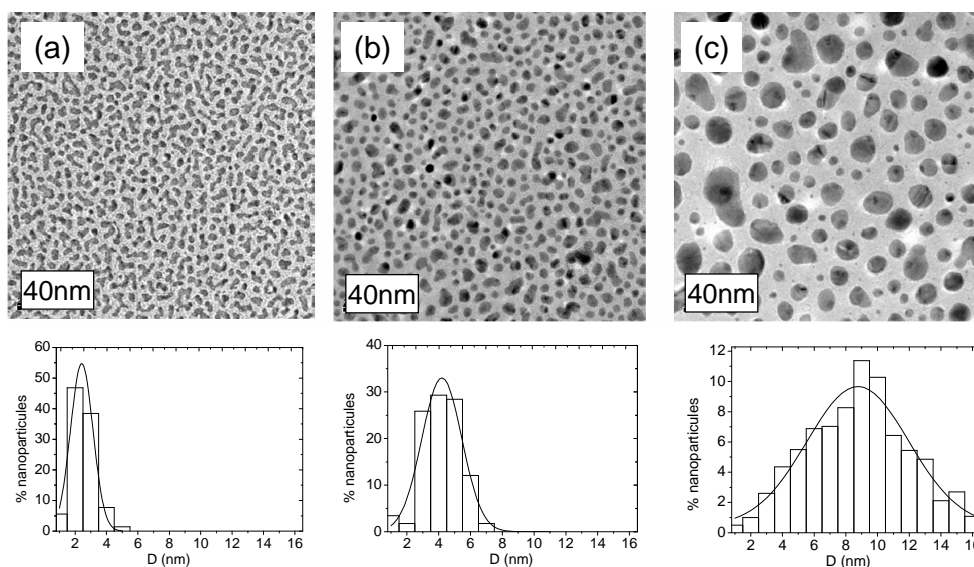


FIGURE 4.18 – Images MET de nanoparticules de  $Co_{50}Pt_{50}$  et distributions de taille correspondantes, élaborées à (a) température ambiante et recuit à (b) 400 °C, (c) 750 °C.



| Échantillon   | D (nm) | $\sigma$ (nm) | d ( $10^{12}$ NPs/cm <sup>2</sup> ) |
|---------------|--------|---------------|-------------------------------------|
| Avant recuit  | 2.4    | 0.7           | 1.9                                 |
| Recuit 400 °C | 4.2    | 1.3           | 2.5                                 |
| Recuit 650 °C | 7.6    | 2.5           | 0.7                                 |
| Recuit 700 °C | 8.7    | 3.4           | 0.5                                 |
| Recuit 750 °C | 9.4    | 4.0           | 0.3                                 |

TABLE 4.4 – Paramètres morphologiques déduit par MET de quelques échantillons recuits, pour tous les échantillons la quantité de matière est  $8.0 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>. La durée de recuit est de 30 minutes.

Le recuit à 650, 700 et 750 °C induit des changements morphologiques importants : le diamètre moyen et la largeur de distribution de taille des nanoparticules augmentent avec la température alors que la densité diminue (tableau 4.4). Ainsi à 700 °C (figure 4.18 (c)) le diamètre moyen des nanoparticules est de 8.7 nm avec une distribution de taille de 3.4 nm, la densité est 4 fois plus faible qu'à 400 °C ce qui signifie que la coalescence dynamique est très importante car la température a considérablement augmenté le coefficient de diffusion des nanoparticules. En effet la mobilité des nanoparticules augmente avec la température via une loi d'Arrhenius [Zinke 1992, Deltour 1997] (voir chapitre 2). L'image de microscopie de la figure 4.18 (c) montre que les petites nanoparticules ont une forme isotrope alors que les plus grosses le sont beaucoup moins, en effet certaines grosses nanoparticules sont allongées et sur certaines on distingue clairement plusieurs nanoparticules dans une étape de coalescence. Cela montre que même les particules larges diffusent sur la surface à cette température, bien que leur mobilité doit être plus faible que celle des petites nanoparticules. De plus cela montre que les mécanismes de coalescence qui conduisent à des formes isotropes sont des phénomènes qui peuvent être longs et qui nécessitent probablement des réorganisations structurales coûteuses en énergie.

Comparons les résultats obtenus par croissance sur substrat à 400 °C (partie précédente) et ceux obtenus par recuit à 400 °C. Bien que la température du traitement thermique soit la même, la morphologie des nanoparticules est différente : le diamètre moyen est très proche dans les deux cas (4.0 nm en croissance en température et 4.2 nm après le recuit), mais les valeurs de la largeur de la distribution en taille et de la densité diffèrent selon le traitement thermique. En effet après la croissance à 400 °C la distribution de taille est deux fois plus large et la densité 40% plus faible que pour le recuit, cette différence peut s'expliquer par le mode de croissance des nanoparticules qui est différent selon le procédé thermique. Lors de recuit les nanoparticules grossissent seulement par coalescence dynamique via la mobilité des plus petites nanoparticules. De plus, lors de la croissance à 400 °C, la durée de l'expérience est de plus de 10 heures, alors que la durée du recuit à 400 °C est de 0.5 heures. La température mais également la durée pendant laquelle cette température est appliquée influent sur les phénomènes de croissance, et notamment favorise les formes isotropes.

### 4.3.2 Recuit à température croissante

Afin d'obtenir une information sur l'évolution de la morphologie des agrégats, nous avons mesuré le signal GISAXS pendant le recuit. Le recuit a été réalisé sur l'échantillon élaboré à température ambiante présenté précédemment au début de ce chapitre. La quantité de matière déterminée par RBS est de  $5.4 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>. Le diamètre estimé par GISAXS (2.2 nm) est proche de celui attendu d'après le graphique de la figure 4.2 : 2.0 nm. Cet échantillon a été recuit par paliers successifs à des températures entre 300 et 630 °C, la figure 4.19 montre l'évolution du diamètre et de la hauteur avec la température et la durée du recuit. Plusieurs étapes sont clairement identifiées :

- À 300 °C après 10 (b) minutes de recuit, la morphologie des nanoparticules est proche de celle à température ambiante (a). Dans les premières minutes du recuit (c) le diamètre et la hauteur augmentent jusqu'à 2.4 et 1.9 nm respectivement, la densité diminue jusqu'à  $9.0 \times 10^{12}$  nanoparticules par cm<sup>2</sup> (voir figure 4.20 (a)).
- À 300 °C après une heure de recuit (c) la morphologie des nanoparticules évolue considérablement : la hauteur évolue peu (2.0 nm) en revanche le diamètre est de 3.0 nm soit une augmentation de plus de 25%. Cette augmentation du diamètre est attribuée au phénomène de coalescence induit par la mobilité des petites nanoparticules. Bien qu'il y ait eu coalescence et donc augmentation du diamètre le fait que la hauteur reste constante signifie qu'il n'y a pas eu de réorganisation des nanoparticules mais seulement une mise en contact. La densité est de  $6.5 \times 10^{12}$  nanoparticules par cm<sup>2</sup> soit près de la moitié de la valeur avant recuit, ce qui signifie que les nanoparticules sont ramifiées et composées en moyenne de deux nanoparticules coalescées (à ce stade la morphologie des nanoparticules est proche de celle visible sur la figure 2.6 (b)).
- À 400 °C (d et e) le diamètre augmente de 0.5 nm et la hauteur de 1.0 nm par rapport à 300 °C. La température permet une réorganisation des nanoparticules vers une forme plus sphérique (on peut supposer qu'il y a une réorganisation structurale).
- Après recuit à 550 °C et 630 °C (f) la hauteur et le diamètre augmentent de 10% et la forme est presque sphérique (D = 3.8 nm et H = 3.6 nm). On remarque qu'il y a très peu de différence de taille et de densité des nanoparticules pour les recuits réalisés à 550 et 630 °C.

La quantité de matière totale a été calculée d'après les paramètres morphologiques et la densité déterminée par GISAXS est reportée sur la figure 4.20. Pour comparaison la quantité de matière déduite d'une mesure RBS est indiquée. Il y a un bon accord entre les deux techniques validant ainsi les résultats de GISAXS.

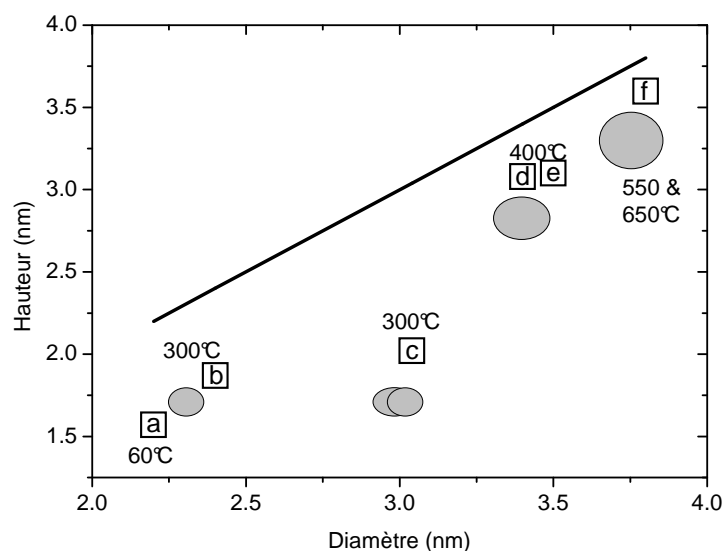


FIGURE 4.19 – Évolution du diamètre et de la hauteur des nanoparticules pendant le recuit, les points sont relatifs à une température et une durée de recuit. La droite indique le cas où la hauteur est égale au diamètre. Sur la figure une représentation de la forme typique des nanoparticules est schématisée à chaque étape représentative du recuit.

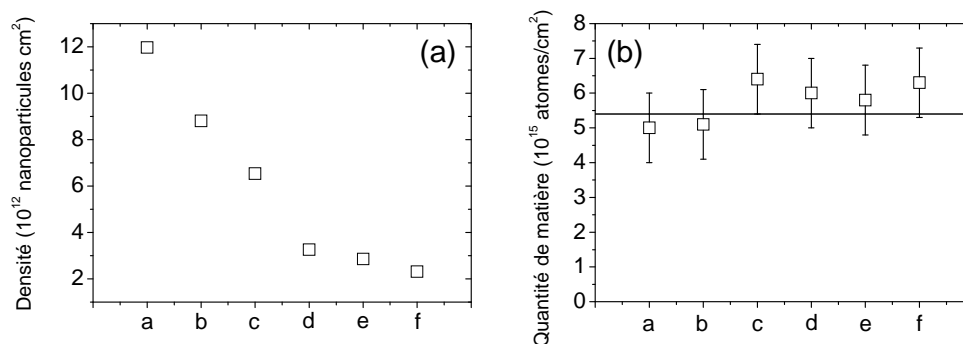


FIGURE 4.20 – (a) Évolution de la densité moyenne de nanoparticules sur la surface à chaque étape du recuit, (b) évolution de la quantité de matière pendant le recuit. Les carrés indiquent la quantité calculée à partir des données de GISAXS, la ligne indique la valeur obtenue par RBS ex-situ. En abscisse, les lettres indiquent la configuration du système suivant la même notation que dans le graphique 4.19.

### 4.3.3 Transition structurale

#### Des structures non-périodiques vers les structures cristallines

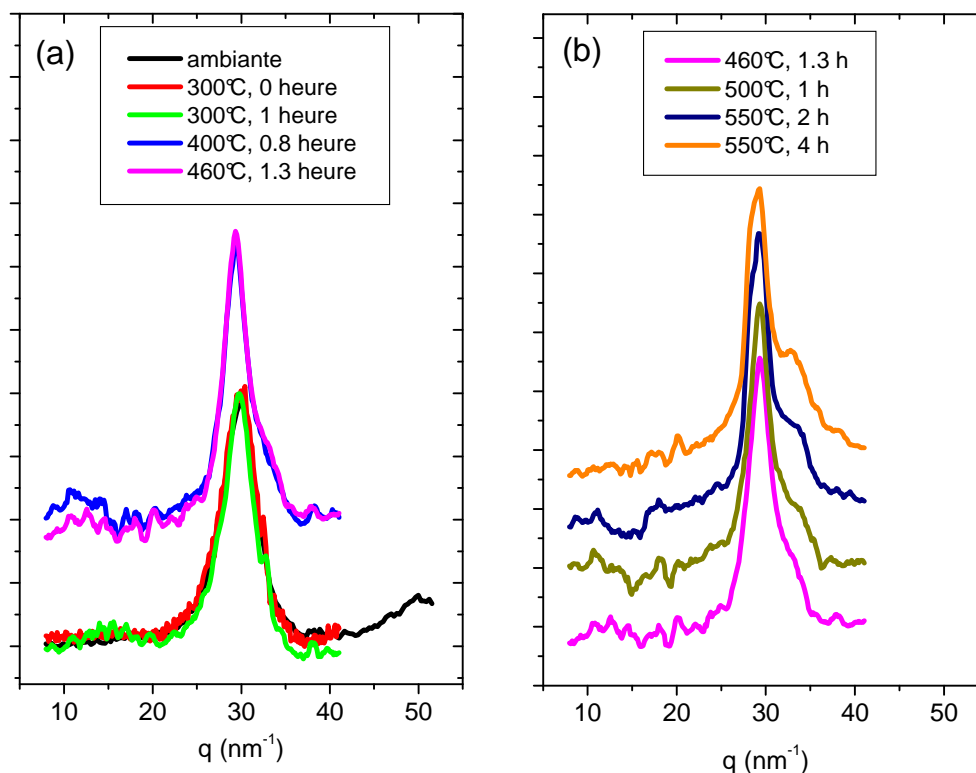


FIGURE 4.21 – Évolution des spectres de diffraction pendant le recuit : (a) de la température ambiante jusqu'à 460 °C, (b) de 460 °C jusqu'à 550 °C.

L'échantillon recuit et analysé in situ par GISAXS ( $Q = 5.4 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>) a été analysé par GIXD in situ et pendant la croissance. L'échantillon a été recuit par paliers à différentes températures : la figure 4.21 (a) montre l'évolution des spectres de diffraction mesurés à température ambiante, pendant le recuit à 300 °C, à 400 °C et à 460 °C. Aucun changement du spectre de diffraction n'est visible entre celui mesuré à température ambiante et les deux mesures réalisées à 300 °C. Ceci signifie que la structure est la même durant le processus de chauffage à 300 °C et que la taille des domaines diffractants est inchangée. Il est intéressant de rappeler que les mesures par GISAXS montraient peu de modifications de la taille et de la densité des nanoparticules durant le début du recuit à 300 °C. Pour un recuit d'une heure (figure 4.19 point *c*) nous avons observé que la mobilité des nanoparticules conduisait à la formation d'agrégats ramifiés avec un diamètre plus important mais une hauteur identique que celles obtenues pour les nanoparticules à température ambiante. Cela signifie que les agrégats sont constitués d'entités

distinctes du point de vue structural, qui sont les mêmes que les structures avant recuit, c'est-à-dire que les icosaèdres observés à température ambiante se sont "collés" les uns aux autres sans réorganisation structurale. Ceci explique que l'on n'observe pas de changement de la taille du domaine cohérent de diffraction. La structure reste donc icosaédrique comme nous l'avons montré dans ce chapitre dans la partie "Élaboration à température ambiante".

Le recuit à 400 °C induit une importante modification du spectre de diffraction : le pic principal est décalé de  $q = 29.9 \text{ nm}^{-1}$  vers  $q = 29.3 \text{ nm}^{-1}$  et un épaulement apparaît autour de  $q = 33 \text{ nm}^{-1}$ . À 460 °C le spectre de diffraction est très proche de celui mesuré à 400 °C, ce qui montre l'existence d'une transition puis d'une stabilisation de la structure obtenue. Afin de déterminer la structure des nanoparticules durant cette étape du recuit, nous avons effectué des simulations avec la méthode détaillée dans le chapitre 3, les résultats sont montrés sur la figure 4.22(b). Le meilleur ajustement a été obtenu pour la structure décaédrique, avec 585 atomes soit un diamètre de 2.3 nm. Cette transition d'une structure icosaédrique vers une structure décaédrique est à relier aux résultats obtenus par GISAXS. En effet nous avons montré qu'à 300 °C les nanoparticules étaient ramifiées et composées d'entités structurellement distinctes, alors qu'à 400 °C le rapport d'aspect devient proche de 1 ce qui peut s'expliquer par un phénomène de coalescence et de réorganisation des nanoparticules. Cette coalescence induite par la température a pour conséquence de former une nouvelle structure différente des icosaèdres, la structure décaédrique [Hendy 2003, Grochola 2007]. La coalescence des nanoparticules est à l'origine de nombreux défauts structuraux comme des macles (voir figure 4.15), ces défauts structuraux sont des zones où la diffusion atomique est accrue ce qui permet des réorganisations structurales importantes comme la transition de l'icosaèdre vers le décaèdre. De plus cette transition n'est pas surprenante puisque la taille des nanoparticules est plus importante, il est donc possible que la structure minimisant l'énergie du système à cette taille (2.3 nm) soit le décaèdre<sup>1</sup>.

La figure 4.21 (b) montre l'évolution du spectre de diffraction à des températures allant de 460 °C jusqu'à 550 °C. On remarque que l'allure des spectres subit une modification continue avec l'augmentation de la température et du temps de recuit caractérisé par l'augmentation de l'intensité de l'épaulement situé à  $q = 33 \text{ nm}^{-1}$ . Cet épaulement semble être causé par une contribution des plans (200) d'un cristal cubique à faces centrées, le meilleur ajustement pour ce spectre de diffraction a été obtenu pour un mélange de deux structures : octaèdre tronqué de 807 atomes et décaèdre de 967 atomes. Cette transformation de la structure est différente de la précédente, en effet il n'y pas de coalescence, la transition serait donc seulement liée à la température qui apporte suffisamment d'énergie à la nanoparticule pour atteindre son minimum énergétique pour cette taille : la structure cubique à faces centrées. Cependant on peut s'intéresser au fait qu'il y ait deux structures différentes (cubique à faces centrées et décaèdre), cela pourrait être une conséquence d'une distribution de taille qui induit que les nanoparticules les plus petites seraient décaédriques et les plus grosses seraient cubiques à faces centrées. Ce type

---

1. Pour cette taille (environ 600 atomes les simulations de M. E. Gruner *et al.* montre que la structure la plus stable est l'icosaèdre, puis le décaèdre et ensuite le cfc. Rappelons que ces simulations sont effectuées à 0 °K.

de distribution de structures en fonction de la taille a déjà été mise en évidence par microscopie électronique pour des nanoparticules de Cu [Langlois 2008]. Ceci met en évidence une taille critique de transition structurale décaèdre / cubique à faces centrées de l'ordre de 3 nm.

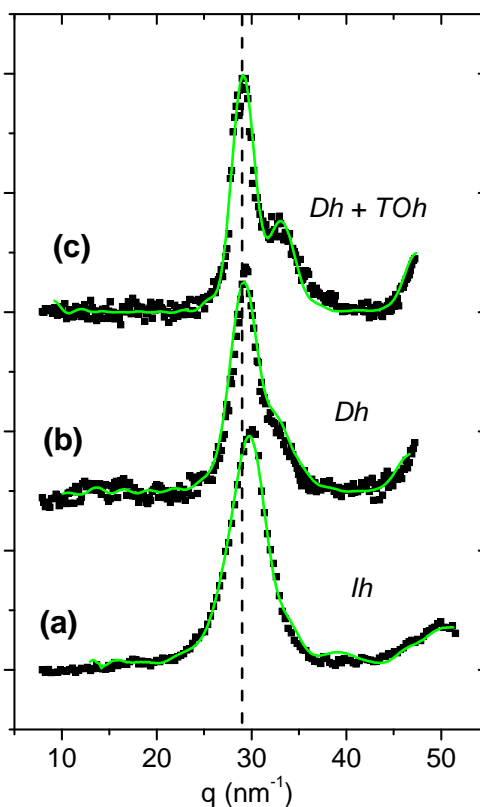


FIGURE 4.22 – Évolution des spectres de diffraction pendant le recuit, avec les meilleurs fits réalisés, (a) avant recuit (a dans la figure 4.19), (b) recuit à 400 °C (e et f dans la figure 4.19), (c) recuit à 550 °C (g dans la figure 4.19).

#### Effet de température sur l'ordre $L1_0$

##### → Ordre à longue distance

Le recuit à des températures plus élevées (630 °C) conduit à l'apparition de contributions supplémentaires sur le spectre de diffraction situées à 17 et 22.5 nm<sup>-1</sup>. Nous avons déterminé précédemment que la structure devenait cubique à faces centrées pendant le recuit à 550 °C, nous avons simulé le spectre de diffraction par des clusters de 1289 atomes soit une taille de l'ordre 3.0 nm pour une structure chimiquement désordonnée A1 (figure 4.23 (a)), et pour une structure chimiquement ordonnée  $L1_0$  (figure 4.23 (b)). Les résultats ne sont pas satisfaisants bien que les pics supplémentaires de diffraction aux petits angles semblent en accord avec la

structure chimiquement ordonnée, mais leurs intensités relativement au pic 111 est plus faible. Nous avons donc fait une somme pondérée des spectres de diffraction de particules ordonnées et de particules désordonnées. La simulation (figure 4.23 (c)) est en bon accord avec les données expérimentales avec 30% de nanoparticules chimiquement ordonnées. Cependant il est possible que le faible ratio  $I_{001}/I_{111}$  soit la conséquence d'un mauvais ordre chimique, il est donc difficile de déterminer si il y a deux populations de nanoparticules l'une ordonnée chimiquement et l'autre pas, ou bien si les nanoparticules sont toutes ordonnées avec un faible paramètre d'ordre<sup>2</sup>.

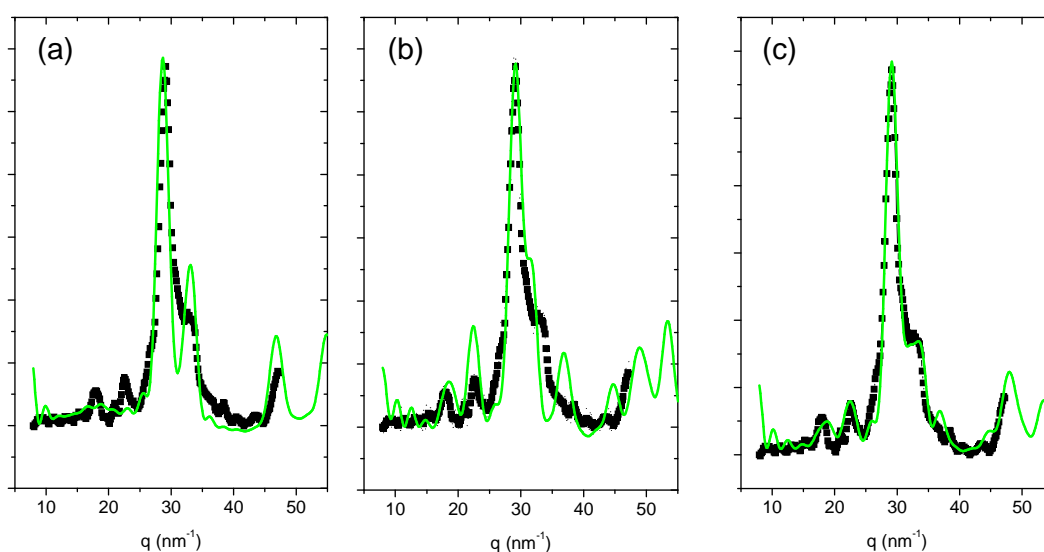


FIGURE 4.23 – Spectres de diffraction de l'échantillon recuit à 630 °C ajusté par différents modèles : (a) octaèdre tronqué sans ordre chimique, (b) octaèdre tronqué avec ordre chimique  $L1_0$ , (c) mélange d'octaèdre tronqué ordonné (30%) et désordonné chimiquement (70%).

Afin de comprendre les mécanismes structuraux lors de la formation de la phase  $L1_0$  à partir de la phase A1 nous avons analysé une série d'échantillon de quantité  $8.0 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> par HRTEM et SAED. Pour l'échantillon recuit à 400 °C la structure cristallographique est A1 cubique à faces centrées, sans ordre chimique apparent. À 650 °C des anneaux de diffraction supplémentaires deviennent visibles par SAED, il s'agit des anneaux correspondant aux réflexions de surstructure 110 et 001 (voir figure 4.24), cette diffraction est caractéristique d'une transformation d'une phase A1 vers la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  tétragonale à faces centrées. En augmentant la température jusqu'à 700 °C puis 750 °C les anneaux de diffraction typiques de la structure  $L1_0$  deviennent plus intenses (figure 4.24).

2. D'après G. Rossi *et al.* à 500 °C, le paramètre d'ordre (à courte distance) vaut 0.8, pour des nanoparticules de 3.0 nm à l'équilibre thermodynamique. Voir partie suivante "Effet de taille sur l'ordre  $L1_0$ ".

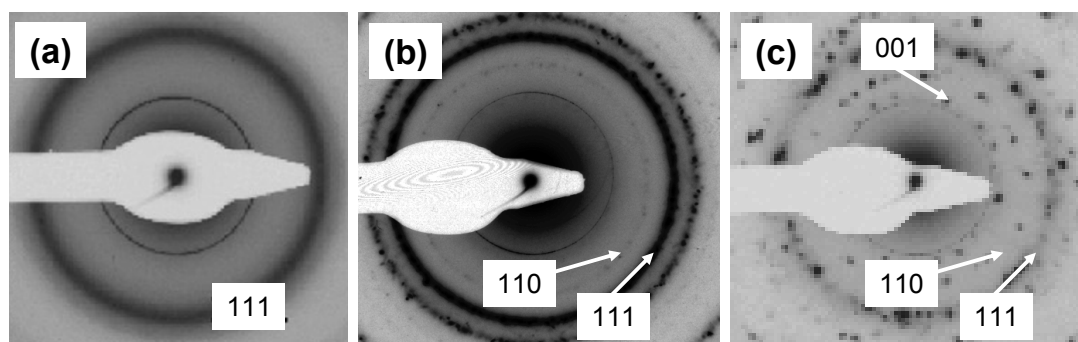


FIGURE 4.24 – Diffraction électronique d'échantillons recuits à (a) 400 °C, (b) 650 °C, (c) 750 °C.

Des images en mode haute résolution ont été réalisées afin d'imager les nanoparticules et leurs distances interatomiques. Le paramètre cristallographique  $c$  peut être déduit de la distance  $d_{001}$  dans le cas d'un alliage  $L1_0$  (tétragonal) (700 et 750 °C) et de la distance  $d_{111}$  pour une structure cubique à faces centrées ( $a = c$ ) (60, 400, 650 °C). Les mesures ont été réalisées sur plusieurs dizaines de nanoparticules afin d'obtenir une bonne statistique. Ces valeurs sont représentées sur le graphique de la figure 4.25. Une dilatation du paramètre est observée pour l'échantillon préparé à température ambiante en comparaison avec la valeur du matériau massif ( $c = 3.853 \text{ \AA}$ ) [Leroux 1988]. Pour l'échantillon recuit à 400 °C et 650 °C la valeur est proche de la phase A1 du matériau massif. Au dessus de 650 °C la contraction de la maille est visible et démontre la transformation d'une structure cubique vers une structure anisotrope tétragonale (valeur du massif  $L1_0$   $c = 3.701 \text{ \AA}$ ).

L'ordre chimique a été observé à partir de 650 °C où une importante quantité de macles est visible. Une image typique d'une telle structure est visible sur la figure 4.26 où l'on voit une nanoparticule orientée suivant un axe de zone  $[\bar{1}10]$ . La figure 4.26 (b) représente la transformée de Fourier correspondant à la nanoparticule, où l'on distingue l'axe de la macle  $[111]$ . L'insert de la figure 4.26 (a) montre un modèle possible de la structure de la macle. Comme on peut l'observer sur la figure 4.26 (b) des réflexions 001 apparaissent sur la FFT, ils sont corrélés à l'alternance entre des contrastes sombres et clairs. Ce contraste a déjà été observé par Z. R. Dai *et al.* [Dai 2001] et par B. Rellinghaus *et al.* [Stappert 2003, Dmitrieva 2007] dans le système FePt et, est corrélé à la différence des facteurs de diffusion électronique entre les atomes de fer et de platine (cobalt et platine dans notre cas). Le ratio  $c/a$  mesuré à l'aide de la FFT est de 0.9865 ce qui est en bon accord avec les valeurs données dans la littérature [Ristau 1999, Alloyeau 2007a].



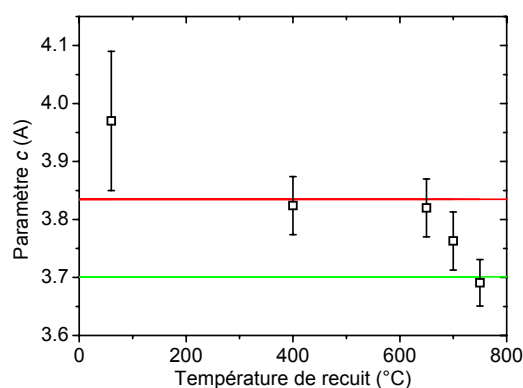


FIGURE 4.25 – Évolution du paramètre cristallographique  $c$  en fonction de la température de recuit. En comparaison les valeurs du CoPt massif sont indiquées 3.83 Å pour la phase A1 et 3.70 Å pour la phase L1<sub>0</sub>.

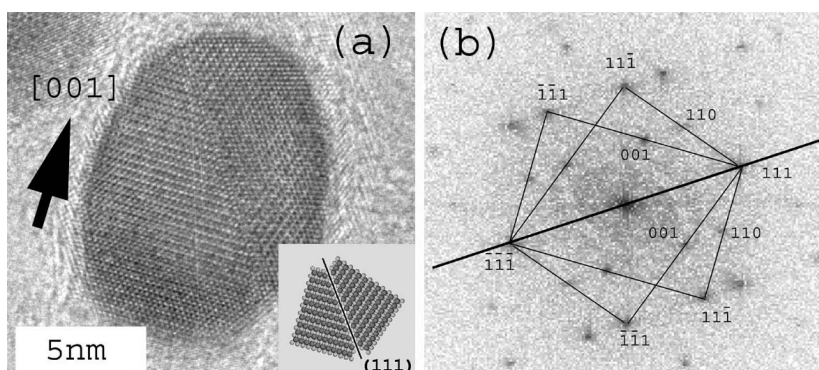


FIGURE 4.26 – (a) Image de microscopie en haute résolution sur un échantillon recuit à 750 °C montrant une nanoparticule maclée orientée suivant l'axe de zone  $[\bar{1}10]$ , le schéma en insertion montre un modèle structural où les atomes de Co sont clairs et les atomes de Pt foncés. (b) la transformée de Fourier correspondante indique clairement la structure maclée, l'axe de maclé étant  $[111]$ .

→ **Ordre à courte distance**

Très peu d'études traitant de l'observation de l'ordre chimique du type L1<sub>0</sub> par la technique EXAFS dans des nanoparticules ont été trouvées dans la littérature [Park 2004]<sup>3</sup>. En revanche on trouve plusieurs travaux portant sur l'ordre chimique L1<sub>0</sub> dans des couches minces de FePd [Gehanno 1998], CoPd [Kim 1997, Kim 2000], CoPt [Tyson 1996, Meneghini 1999,

3. Que ce soit dans le système CoPt, FePt, CuAu ou TiAl

[Souza-Neto 2006]. Nous avons donc cherché dans un premier temps à déterminer si l'ordre chimique pouvait être caractérisé dans les nanoparticules de CoPt par la technique EXAFS. Pour cela nous avons étudié un échantillon recuit à 750°C pendant 30 minutes dont la quantité de matière est  $12 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>. D'après les résultats précédents nous pouvons supposer qu'étant donné la taille des nanoparticules, la température et la durée du recuit, l'ordre chimique devrait être observé.

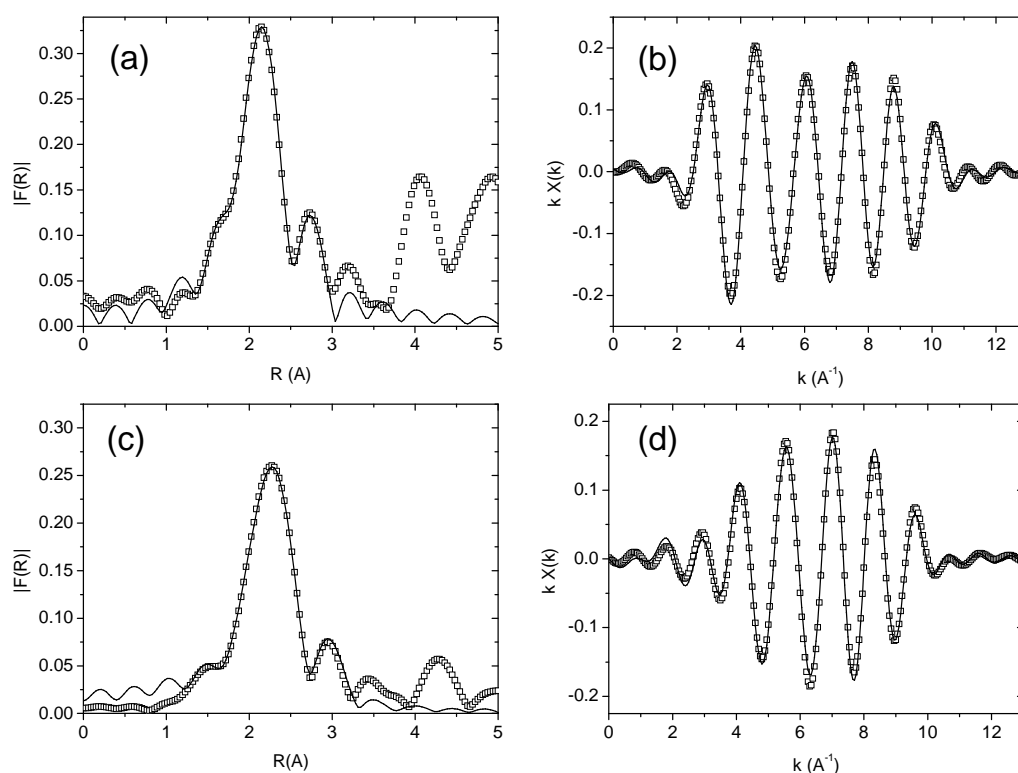


FIGURE 4.27 –  $|F(R)|$  et  $k\chi(k)$  expérimentaux ainsi que les fits EXAFS pour l'échantillon recuit à 750 °C pendant 30 minutes ( $Q = 12 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>).

| Seuil | Chemin | N (exp) | N (A1) | N (L1 <sub>0</sub> ) | R <sub>exp</sub> (Å) | $\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> ) | $\Delta E$ (eV) |
|-------|--------|---------|--------|----------------------|----------------------|------------------------------|-----------------|
| Co    | Co-Co  | 3.8     | 5.2    | 3.4                  | 2.62                 | $5.3 \times 10^{-3}$         | -5.0            |
|       | Co-Pt  | 6.5     | 5.2    | 6.9                  | 2.64                 | $3.6 \times 10^{-3}$         | -5.0            |
| Pt    | Pt-Co  | 6.9     | 5.4    | 7.2                  | 2.64                 | $8.3 \times 10^{-3}$         | 6.7             |
|       | Pt-Pt  | 3.9     | 5.4    | 3.6                  | 2.69                 | $0.6 \times 10^{-3}$         | 6.7             |

TABLE 4.5 – Résultats des ajustements des spectres EXAFS (voir figure 4.27 pour l'échantillon recuit à 750 °C pendant 30 minutes ( $Q = 12 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>) au seuil du cobalt et du platine.

Les ajustements sont visibles sur la figure 4.27. On remarque que l'environnement est plus riche en Pt au seuil du Co et plus riche en Co au seuil du Pt, le système semble donc favorable aux liaisons hétéro-atomiques. Sur le tableau 4.5 sont indiqués le nombre de voisins obtenus par les ajustements (coordinance) ainsi que le nombre de voisins théoriquement attendus dans les structures A1 et L1<sub>0</sub> normalisé par rapport au nombre total de voisins obtenu (10.3 au seuil du Co et 10.8 au seuil du Pt). On remarque que les nombres de voisins obtenus sont toujours compris dans la gamme délimitée par ces deux structures, mais sont toujours très proches de ceux de la structure L1<sub>0</sub>. La marge d'erreur étant estimée à 10% il est difficile de tirer un paramètre d'ordre. On peut cependant affirmer que les nanoparticules sont chimiquement ordonnées. Le nombre total de voisins est 10.3 au seuil du Co et 10.8 au seuil du Pt, a priori pour des clusters d'une dizaine de nm de diamètre la coordinance devrait être de 11.5 environ. Cette différence pourrait s'expliquer par une erreur sur le paramètre  $S_0^2$ . Les valeurs sur le désordre sont également dans l'ordre de grandeur des échantillons massifs, ce qui montre la bonne cristallisation de l'échantillon.

La structure L1<sub>0</sub> a tout d'abord été étudiée dans le système CuAu [Hirabayashi 1962, Van Tendeloo 1986]. L'ordre chimique se met en place par un processus de diffusion volumique, en effet la phase cristalline L1<sub>0</sub> est plus stable du point de vue thermodynamique que la phase A1 à température ambiante (voir diagramme de phase du massif figure 1.1). La transformation d'une phase A1 vers une phase L1<sub>0</sub> commence d'abord par la nucléation d'une zone ordonnée en cohérence avec la matrice qui est désordonnée. Une interface est créée entre les deux régions et se propage dans le matériau via les contraintes qui induisent une réorganisation atomique. Cependant cette transformation est relativement lente et est à l'origine de la formation de parois d'antiphase par effet d'accommodation des contraintes [Le Bouar 2000, Le Bouar 2001]. Un autre mécanisme de transformation désordre / ordre existe, il s'agit de la nucléation de zones ordonnées L1<sub>0</sub> sur des défauts [Klemmer 2003]. Si les nanoparticules déposées avant recuit possèdent des zones d'interface entre particules élémentaires (ce qui est le cas lorsqu'il y a coalescence statique) alors le recuit conduit à la formation de macles non cohérentes (voir figure 4.26). Le défaut peut agir comme site de nucléation à une température plus faible. Ainsi l'effet combiné de la haute température ainsi que des défauts d'interface induit une haute mobilité du front de la zone ordonnée. La diffusion volumique est augmentée près des zones de défauts d'interface créées par coalescence et finalement la quantité de nanoparticules ordonnées augmente avec la température de recuit. Ce mécanisme est en accord avec les travaux de T. J. Klemmer *et al.* [Klemmer 2003] et Y. K. Takahashi *et al.* [Takahashi 2004] sur le système FePt.

### Effet de taille sur l'ordre L1<sub>0</sub>

Certains travaux ont montré un effet de taille sur la mise en ordre chimique L1<sub>0</sub>. Ainsi T. Miyazaki *et al.* [Miyazaki 2005] ont déterminé par METHR le paramètre d'ordre  $S$  de nanoparticules de FePt élaborées par pulvérisation à 600 °C. Ces résultats montrent que les particules de

diamètre supérieur à 3 nm présentent toutes la phase  $L1_0$ , la proportion de particules ordonnées diminue rapidement avec la taille, ainsi pour des diamètres inférieurs à 2 nm aucune particule ne présente la phase  $L1_0$ . En calculant l'énergie libre d'une nanoparticule Y. K. Takahashi *et al.* [Takahashi 2003] ont montré que la température de transition  $L1_0 / A1$  diminue avec la taille à partir de 5 nm, jusqu'à des températures 3 fois plus faibles que la température du massif, il s'agit de calculs réalisés pour une particule libre. Les effets de la matrice et / ou d'un support ont ensuite été pris en compte et montrent un effet important dépendant de la nature de la matrice ou du substrat [Takahashi 2004]. Plus récemment des calculs ont été réalisés par G. Rossi *et al.* [Rossi 2008] sur le système CoPt, il apparaît clairement un effet de taille sur la température de transition ordre / désordre comme observé pour FePt. Par exemple pour des clusters de 314 atomes (2.0 nm) la température de transition est de l'ordre de 200 °C alors qu'elle est de l'ordre de 500 °C pour des clusters de 1289 atomes (3 nm) et de 825 °C dans le massif. Cela signifie que si le recuit est mené à des températures trop élevées les nanoparticules auront la structure désordonnée<sup>4</sup>. D. Alloyeau *et al.* [Alloyeau 2007b] ont réalisé des recuits à des températures plus faibles mais pendant des durées importantes (16h à 500 °C) afin d'activer la diffusion des atomes dans le volume. Les résultats sont concluants et montrent qu'il est possible d'ordonner des nanoparticules de CoPt de 2 nm par une telle méthode.

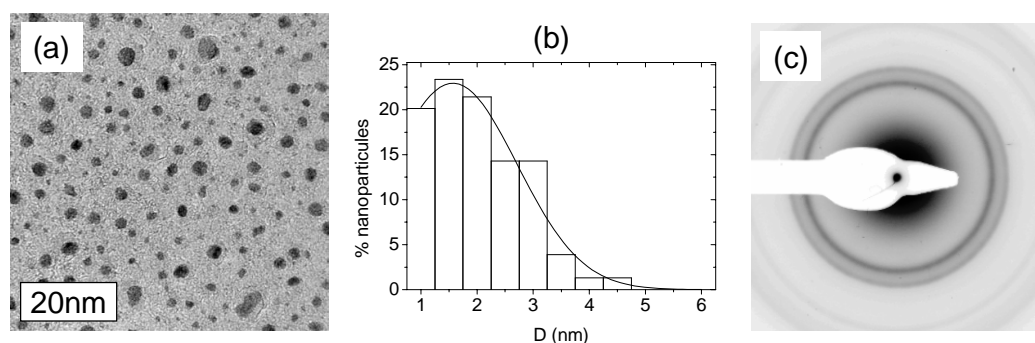


FIGURE 4.28 – (a) Image MET de l'échantillon élaboré à température ambiante et ensuite recuit à 750 °C pendant 30 minutes la quantité de matière déposée étant de  $2 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>. (b) Distribution des diamètres correspondant à l'échantillon de l'image (a). (c) SAED de l'échantillon.

L'échantillon de la figure 4.28 a été recuit à 750 °C pendant 30 minutes et illustre cet effet de taille sur la transition ordre / désordre. Comme le montre la distribution de taille de cet échantillon, le diamètre moyen est  $D = 1.6$  nm, les nanoparticules les plus grosses ayant un diamètre inférieur à 4 nm. La diffraction électronique n'indique aucune trace d'ordre chimique, alors que l'échantillon de la figure 4.18 (nanoparticules de  $D = 9.4$  nm), est ordonné. Ceci

4. La plupart des travaux trouvés dans la littérature montre des résultats obtenus pour des recuits à haute température et une mesure réalisée après refroidissement à température ambiante,

indique que pour les nanoparticules inférieures à 5 nm la température de transition  $L1_0 / A1$  est inférieure à 750 °C, il est donc impossible de les ordonner par recuit à 750 °C.

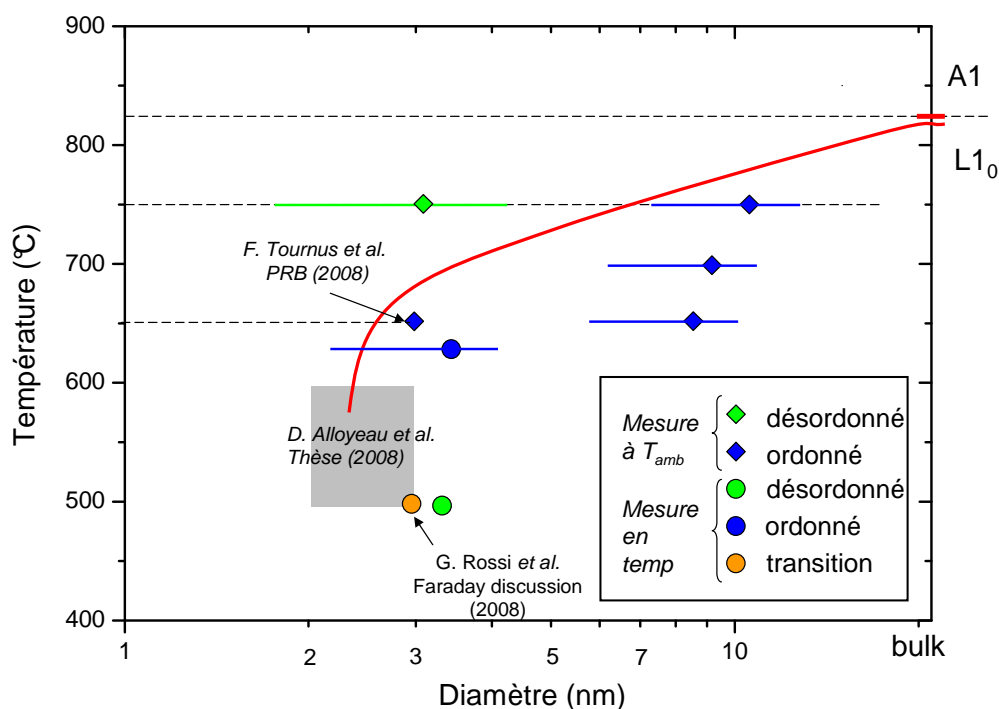


FIGURE 4.29 – Schéma illustrant la température de transition  $L1_0 / A1$  pour CoPt en fonction de la taille des nanoparticules. La zone grisée indique la gamme de température et de taille correspondant à la transition  $L1_0 / A1$  déterminé par D. Alloyeau et al. [Alloyeau 2007b]. Nous avons reporté une valeur de F. Tournus et al. [Tournus 2008a], indiquant la présence de nanoparticules de 3 nm de diamètre chimiquement ordonnées. Nous avons également reporté la température de transition déterminée par des calculs pour un cuboctaèdre de 1289 atomes (soit 3 nm de diamètre) obtenue par G. Rossi et al. [Rossi 2008]. Les autres valeurs sont obtenues à partir de nos échantillons. Nous faisons la distinction entre les échantillons mesurés après un refroidissement à température ambiante (losange) et ceux mesurés en température (rond).

Sur la figure 4.29 nous avons reporté la taille critique de transition ordre / désordre des nanoparticules de CoPt en schématisant la distribution en taille par une "barre d'erreur" sur les échantillons où nous observons les pics de surstructure par diffraction électronique. De plus, nous avons ajouté les résultats de D. Alloyeau *et al.* [Alloyeau 2007b] montrant une température de transition  $L1_0 / A1$  comprise entre 500 et 600 °C pour des tailles entre 2 et 3 nm de diamètre, ainsi que ceux de F. Tournus *et al.* [Tournus 2008a] et G. Rossi *et al.* [Rossi 2008]. Nous avons aussi précisé sur cette figure les points expérimentaux correspondant aux mesures

après une descente de la température de recuit jusqu'à la température ambiante et ceux mesuré en température. Sur cette figure nous avons tracé une courbe rouge qui pourrait être la limite de transition A1 / L1<sub>0</sub> déduits des différentes observations. Cette courbe est bien sûr à confirmer par d'autres études. Enfin, il faut noter que la descente en température et en particulier la vitesse de descente peut influencer la structure. Il faut donc préciser et maîtriser tous ces paramètres lorsqu'on étudie les transitions ordre / désordre à ces échelles de taille. L'idéal étant soit de travailler en température, soit de tremper le système afin de conserver sa structure.

Il n'y a pas à notre connaissance de résultats expérimentaux pour des tailles inférieures à 2 nm mais on peut supposer que la phase L1<sub>0</sub> devient non favorable énergétiquement à température ambiante pour des nanoparticules inférieures à quelques dizaines d'atomes car les effets d'interface deviennent de plus en plus importants lorsque la taille des clusters diminue. Cet effet pourrait expliquer pourquoi les nanoparticules élaborées à température ambiante sont chimiquement désordonnées, en effet si au début de la croissance la structure désordonnée est la plus stable alors cette structure peut être conservée à des tailles plus importantes bien que la structure ordonnée soit favorable énergétiquement.

#### 4.3.4 Bilan

Le recuit est à l'origine de plusieurs effets sur la croissance et leur structure :

- La température favorise la diffusion de petites nanoparticules, et donc la coalescence dynamique.
- Une transition structurale icosaèdre / décaèdre a été identifiée pour une taille de l'ordre de 2.4 nm, cette transition semble initiée par les phénomènes de coalescence dynamique.
- Une transition structurale décaèdre /cubique à faces centrées a été identifiée pour une taille de l'ordre de 3.0 nm et une température de 500 °C.
- Le recuit à 630 °C permet la mise en ordre chimique L1<sub>0</sub> ; la microscopie a montré que les défauts induits par la coalescence sont à l'origine de cette transition.
- La température de formation de la phase L1<sub>0</sub> est dépendante de la taille. Pour un recuit à 750 °C les nanoparticules de plus de 15 nm sont ordonnées, mais pas celles inférieures à 5 nm.

#### 4.4 Effet de la composition : Cas de Co<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub>

Jusqu'ici nous avons étudié la composition Co<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub>, cette partie traite de certains aspects de la croissance et de la structure des nanoparticules dont la composition est Co<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub> et notamment les différences par rapport à la composition Co<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub>. D'après le diagramme de phase (figure 1.1), l'alliage de composition Co<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub> possède une structure chimiquement désordon-

née Al identique à celle de l'alliage  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  pour des températures supérieures à environ 700 °C, et une structure ordonnée appelée  $L1_2$  (voir figure 1.2) pour des températures inférieures. La structure  $L1_2$  est moins anisotrope du point de vue structural que la phase  $L1_0$  et possède des propriétés magnétiques différentes. A titre d'exemple la température de Curie de l'alliage  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  est de l'ordre de 500°C [Leroux 1989], alors que pour l'alliage  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$  cette température est de l'ordre de 20°C [Leroux 1988]. La composition des échantillons a été calibrée en fixant le flux de Cobalt trois fois inférieur à celui de platine, mais en gardant la même vitesse de dépôt d'atomes métalliques. Pour une étude détaillée de la croissance des nanoparticules de Co,  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$ ,  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ ,  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$  et Pt à température ambiante par MET (sur le même dispositif de croissance que dans cette thèse) le lecteur pourra se reporter au chapitre 3 de la thèse de N. Bouet [Bouet 2006].

#### 4.4.1 Évolution morphologique en fonction de la composition

D'après la figure 4.30 (a) pour une même quantité de matière déposée, les nanoparticules de composition  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$  ont un diamètre plus important que celles dont la composition est  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ . De plus, les distributions en taille (non montrées) sont plus larges. La densité de particules est du même ordre pour les deux compositions :  $d = 9 \times 10^{12}$  et  $d = 10 \times 10^{12}$  nanoparticules/cm<sup>2</sup> pour  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$  et  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  respectivement. Le diamètre des nanoparticules de  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$  étant plus grand nous pouvons en conclure que le rapport d'aspect est plus faible pour cette composition.

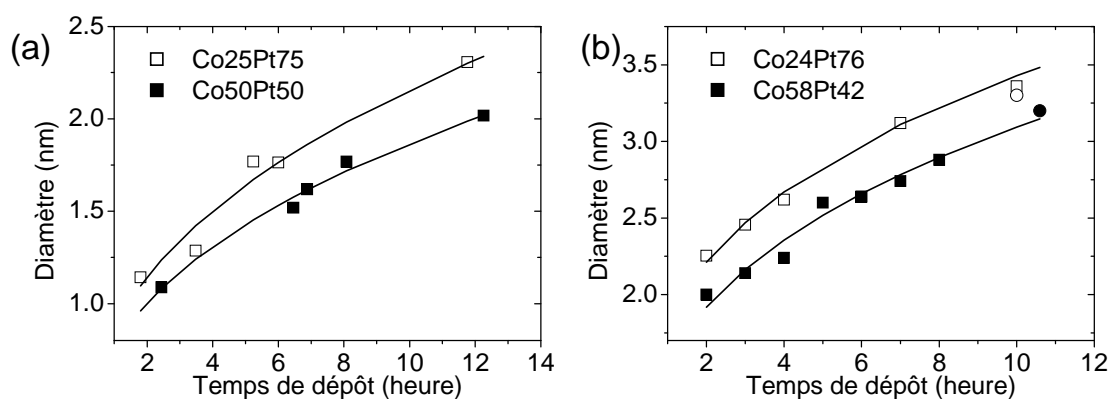


FIGURE 4.30 – Évolution avec le temps de dépôt des diamètres des nanoparticules de composition  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$  et  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  élaborées à (a) température ambiante et mesurées par MET [Bouet 2006] et (b) élaborées à 500 °C et mesurées par GISAXS.

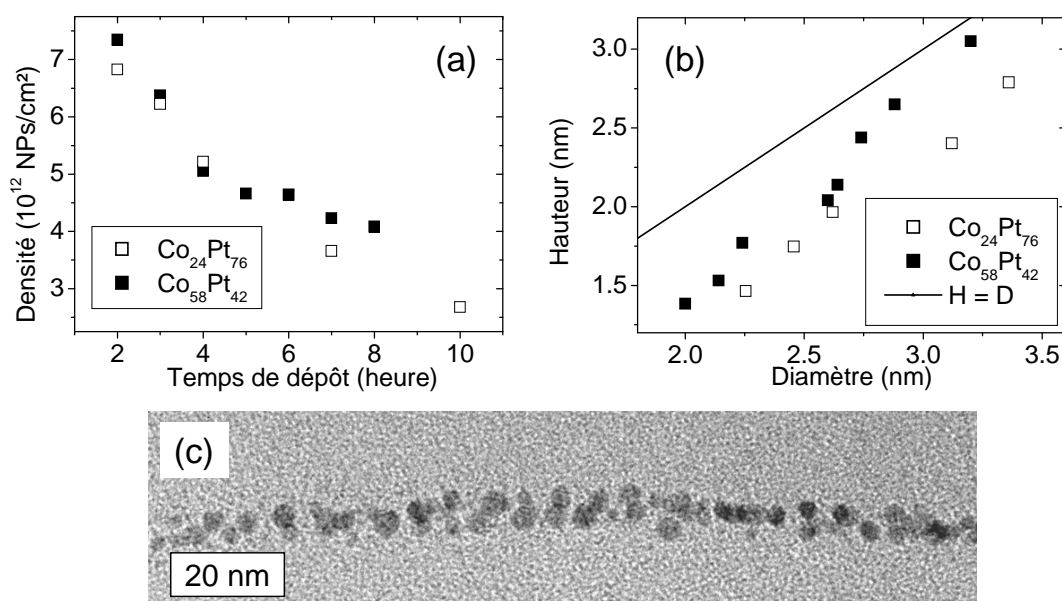


FIGURE 4.31 – (a) Évolution de la densité en fonction de la durée de dépôt à 500°C pour les deux compositions. (b) Hauteur en fonction du diamètre des nanoparticules déterminée par GISAXS pendant la croissance à 500°C pour les compositions Co<sub>24</sub>Pt<sub>76</sub> et Co<sub>58</sub>Pt<sub>42</sub>. La ligne noire indique le rapport d'aspect égal à 1, c'est-à-dire le cas où les nanoparticules seraient complètement sphériques sans troncation. (c) Image de microscopie en section transverse de l'échantillon de composition Co<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub> qui montre des nanoparticules ayant un rapport d'aspect compris entre 0.8 et 0.9.

Des expériences pour une croissance à 500°C ont été réalisées afin de vérifier si ces effets morphologiques étaient conservés à plus haute température. Nous avons mesuré non seulement le diamètre mais aussi la hauteur des nanoparticules par GISAXS. En utilisant la méthode d'analyse décrite précédemment, nous avons obtenu l'évolution du diamètre et de la hauteur pendant la croissance. La figure 4.30 (b) montre l'évolution du diamètre moyen des agrégats élaborés à 500 °C, pour les compositions Co<sub>24</sub>Pt<sub>76</sub> et Co<sub>58</sub>Pt<sub>42</sub>. La même tendance qu'à 60 °C est observée, les nanoparticules de composition Co<sub>58</sub>Pt<sub>42</sub> ont un diamètre plus petit sur toute la gamme de  $Q$  étudiée. Tout comme cela a été décrit pour la composition Co<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub>, on remarque que la croissance à 500 °C conduit à l'obtention de nanoparticules d'un plus grand diamètre qu'à température ambiante. Ainsi pour 12 heures de dépôt à 60 °C le diamètre des nanoparticules est identique à celui mesuré après 2 heures de dépôt à 500 °C. Concernant l'évolution de la densité, tout comme pour la composition Co<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub>, l'allure de la courbe (figure 4.31 (a)) indique un mécanisme de coalescence dynamique au début de la croissance. Pour cette gamme de diamètre, la figure 4.31 (b, c) montre que les nanoparticules de composition Co<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub> ont un



rapport d'aspect plus faible de 20% en moyenne. Cette différence pourrait être liée à la tendance à créer des liaisons homo- ou hétéro-métalliques plutôt qu'à créer des liaisons avec le substrat de carbone amorphe, ce qui a une conséquence directe sur le mouillage des nanoparticules sur le support. La propension du système CoPt à former des liaisons hétéroatomiques est déterminée par les énergies d'interaction de paires. Ces valeurs ont été calculées par D. Paudyal *et al.* [Paudyal 2004]. Pour les compositions  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  et  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ , l'énergie d'interaction de paires vaut 109.42 meV/atome et 96.22 meV/atome respectivement. D'après ces valeurs, le système  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  a une plus grande tendance à former des liaisons métalliques que  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ , ce qui est en accord avec le comportement observé expérimentalement. Nous allons maintenant analyser la structure des nanoparticules pour cette composition, tout en gardant à l'esprit la différence de rapport hauteur sur diamètre par rapport à la composition équiatomique.

#### 4.4.2 Transition structurale et mise en ordre

##### Élaboration à 500°C

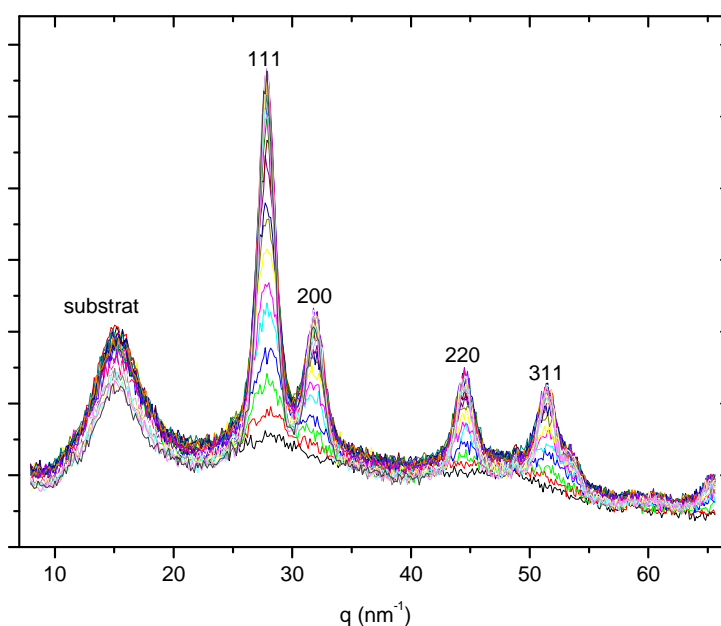


FIGURE 4.32 – Évolution des spectres de diffraction au cours du dépôt, les acquisitions de spectres ont été réalisées toutes les 30 minutes entre 0 et 9 heures de dépôt.

La figure 4.32 montre l'évolution des spectres de diffraction de l'échantillon de composition  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$  au cours du dépôt d'atomes à 500 °C. Les pics de diffraction associés à la phase cubique à faces centrées A1 sont visibles dès les premières étapes du dépôt d'atomes ; pour cet échantillon, les mesures ont été effectuées jusqu'à des valeurs de  $q$  plus importantes que pour

les autres échantillons. Des simulations ont été réalisées et ajustées aux spectres expérimentaux obtenus après 3 heures et 9 heures de dépôt. Après une heure de dépôt, le signal diffusé est trop faible pour ajuster les simulations aux spectres expérimentaux, mais qualitativement la structure semble de type non cristalline. Pour 3 heures de dépôt le diamètre estimé par GISAXS est de 2.5 nm, le meilleur fit a été réalisé pour une structure relaxée de type cubique à faces centrées (octaèdre tronqué) de 405 atomes sans ordre chimique (voir figure 4.33 (a)), une entité de 405 atomes représente une nanoparticule d'un diamètre de 2.0 nm environ. Précédemment, nous avons déterminé la structure des nanoparticules de composition  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  élaborées à 500 °C, pour un diamètre de 2.5 nm de diamètre la structure était un mélange d'octaèdres tronqués et d'icosaèdres de 2.0 nm de diamètre environ (voir figure 4.17 (a)).

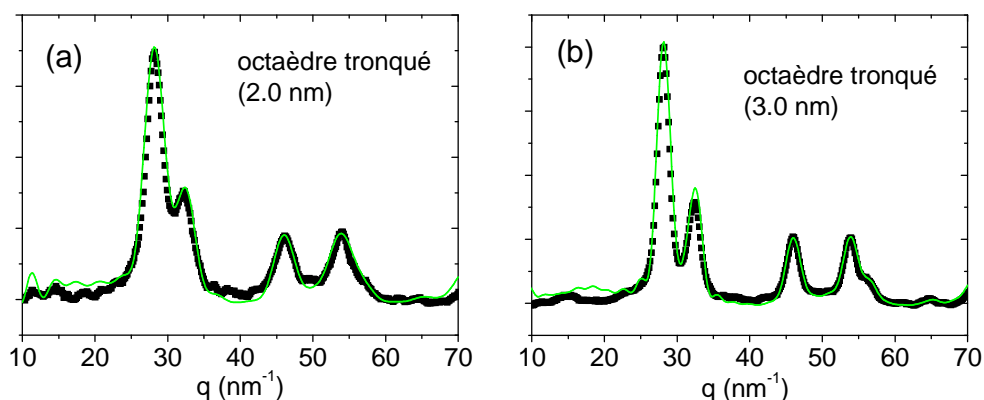


FIGURE 4.33 – Spectres expérimentaux de GIXD et ajustements obtenus pour : (a) 3 heures de dépôt soit un diamètre estimé de l'ordre de 2.0 nm ( $Q = 1.5 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>), la structure est du type cubique à faces centrées avec 405 atomes, (b) 9 heures de dépôt, la structure est du type cubique à faces centrées avec 1289 atomes soit environ 3.0 nm, ( $Q = 4.5 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>).

Cela montre que les nanoparticules de composition  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$  possèdent la structure de type cubique à faces centrées pour des tailles plus faibles que la composition  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ . Pour un diamètre moyen de 3.3 nm estimé par GISAXS (voir figure 4.30) le spectre de diffraction obtenu après 9 heures de dépôt est montré sur la figure 4.33 (b). Le meilleur fit a été obtenu pour une structure d'octaèdres tronqués de 1289 atomes soit environ 3.0 nm de diamètre. La structure reste donc du type cubique à faces centrées quand la taille augmente ce qui n'est pas surprenant et tout à fait comparable à la structure obtenue pour le même diamètre à la composition  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  (voir figure 4.17 (b)). D'après les calculs de F. Balleto *et al* [Balleto 2005] la structure de clusters de platine pur est icosaédrique aux petites tailles mais transite très rapidement vers des structures de type octaèdre tronqué (pour des tailles de quelques dizaines d'atomes). Cette transition s'opère pour des tailles plus élevées pour le nickel et le cuivre (1000 atomes environ), on peut supposer que c'est le cas également pour le cobalt. Dans une approximation très simple

on peut supposer que la taille de transition icosaèdre / structure cristalline varie linéairement avec la composition de l'alliage. Si l'on suit cette approximation, les alliages riches en platine transiteraient vers les structures cubiques à faces centrées pour des plus petites tailles que les alliages riches en cobalt, confirmant ainsi nos résultats expérimentaux. Des expériences complémentaires seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse et notamment étudier d'autres compositions comme  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$ . De plus nous devons tenir compte des effets de mouillage sur la surface, qui sont plus importants pour la composition riche en platine, les nanoparticules ont une plus forte interaction avec la surface ce qui pourrait induire une modification du comportement structural comme c'est le cas par exemple pour les structures épitaxiées qui adoptent spontanément des structures cristallines.

### Ordre chimique $L1_2$

Deux échantillons de composition  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$  ont été recuits à  $650\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes. Le premier échantillon ( $Q = 2.5 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>) était composé de nanoparticules d'un diamètre de 1.5 nm avant recuit. Pour cet échantillon, le recuit a induit une transition de la phase A1 vers la phase  $L1_2$ . Les images de microscopie en haute résolution mettent en évidence la mise en ordre  $L1_2$  sur des nanoparticules d'environ 7 nm de diamètre, en revanche l'ordre chimique n'a pas été observé pour des nanoparticules inférieures à 5 nm de diamètre. Un second échantillon ( $Q = 8.0 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>) également recuit à  $650\text{ }^\circ\text{C}$  a été analysé; la taille des nanoparticules avant recuit était de 2.5 nm. Après recuit la distribution est centrée sur 9.1 nm. Il apparaît une importante proportion de nanoparticules possédant la structure décaédrique comme on le voit sur la figure 4.34 (a) ainsi que des structures octaédriques tronquées. Ce type de structures décaédriques n'avait pas été observé pour les autres compositions dans les mêmes conditions de recuit. La SAED réalisée sur cet échantillon est caractéristique d'une structure chimiquement ordonnée  $L1_2$ . Cet échantillon présente donc un ordre chimique, mais il reste difficile de conclure s'il s'agit des décaèdres, des structures cubiques à faces centrées ou bien des deux structures qui présentent l'ordre chimique. Le décaèdre n'est pas incompatible avec l'ordre chimique  $L1_2$ . L'existence de ces structures décaédriques n'a pas été observée pour l'échantillon de même composition élaboré à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  et observé par diffraction des rayons X. En effet la structure octaédrique tronquée était observée dès les tailles de 2 nm et ensuite stable. Tout comme pour la composition  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  nous supposons que cette différence de structure est liée au mode de croissance. La coalescence dynamique de nanoparticules de taille proche de 2 nm engendre la formation de décaèdres de taille importante. La littérature rapporte quelques images de décaèdres bimétalliques [Kovács 2004] (nanoparticules de  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ ), [Rodríguez-López 2004] (nanoparticules de  $\text{Au}_{50}\text{Pd}_{50}$ ), mais peu de résultats sur les transitions ordre / désordre pour la composition  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$  sont répertoriés.

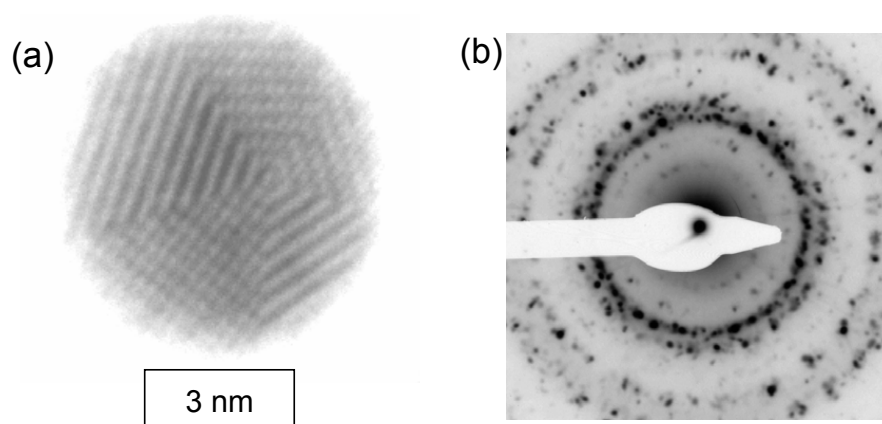


FIGURE 4.34 – Image de HRTEM d'une nanoparticule de structure décadrrique ( $D \cong 5.5 \text{ nm}$ ) de l'échantillon  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$  recuit à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $Q = 8.0 \times 10^{15} \text{ atomes/cm}^2$ ).

#### 4.4.3 Bilan

- Si l'on compare la composition  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$  à la composition  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ , les nanoparticules ont un rapport d'aspect plus faible lié à un diamètre plus grand.
- La croissance en température à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  montre que les nanoparticules ont une structure d'octaèdre tronqué dès  $2 \text{ nm}$ .
- Sur les échantillons recuit à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes, la mise en ordre vers la phase  $\text{L1}_2$  a été mise en évidence avec la présence importante de nanoparticules décadrriques.

## 4.5 Diminution de la température de mise en ordre

### 4.5.1 Introduction

La structure  $\text{L1}_0$  a été obtenue par recuit de nanoparticules à des températures de l'ordre de  $630 \text{ }^\circ\text{C}$ , or cette température induit une large distribution en taille, une forte augmentation du diamètre et une diminution de la densité des nanoparticules causées par les phénomènes de coalescence dynamique, de diffusion de surface et de diminution du nombre de sites de nucléation avec l'augmentation de la température. Afin de pallier ces problèmes, de nombreux moyens ont été envisagés pour diminuer la température induisant la mise en ordre chimique des alliages  $\text{FePt}$  ou  $\text{CoPt}$ . On peut citer l'addition d'un troisième élément [Platt 2002, Maeda 2002, Takahashi 2002], le dépôt de monocouches de cobalt et de platine successives [Shima 2003, Martins 2006], les recuits de films multicouches [Endo 2001, Luo 1995], les dépôts sous haute pression d'argon [Suzuki 1999], l'irradiation ionique [Ravelosona 2000, Chappert 1998, Abes 2003,

Abes 2004, Bernas 2003], le dépôt sur des sous-couches à faible énergie de surface [Feng 2006, Chiang 2006], ou encore la croissance épitaxiale sur MgO [Peng 2006] et CrCu [Xu 2002]. Ces résultats portent principalement sur des couches minces, et peu d'études traitent de méthodes visant à diminuer la température de mise en ordre dans les nanoparticules de type FePt ou CoPt. Parmi l'ensemble de ces moyens mis en œuvre pour diminuer la température de mise en ordre, les mécanismes physiques mis en jeu consistent à augmenter la diffusion via un transfert énergétique ou via des interfaces ou encore à augmenter le nombre de défauts.

Nous avons envisagé deux moyens pour diminuer la température de recuit permettant d'ordonner les nanoparticules de  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ . Les deux méthodes testées sont basées sur le fait que la transformation  $A1 / L1_0$  est purement cinétique. En effet la structure à l'équilibre thermodynamique à température ambiante est la structure  $L1_0$ , cette phase doit donc pouvoir être obtenue en augmentant la cinétique du système, la température étant le moyen le plus évident car elle permet d'augmenter la mobilité des atomes dans la nanoparticule. La première méthode utilisée a consisté à irradier les nanoparticules par un faisceau d'ion Gallium, la seconde à ajouter de l'argent pendant le dépôt de cobalt platine. Dans ces deux méthodes, l'objectif est le même : augmenter le nombre de défauts structuraux pour augmenter la diffusion atomique. Par le biais de l'irradiation on s'attend à créer des défauts via l'interaction des ions incidents avec les nanoparticules alors que pour le dopage on cherche à faire diffuser l'argent au sein des nanoparticules pour créer des défauts.

### 4.5.2 L'irradiation par des ions $\text{Ga}^+$

#### Dispositif nanoFIB

Afin d'irradier les nanoparticules nous avons utilisé le nanoFIB du Laboratoire de Photonique et Nanostructure réalisé par J. Gierak [Gierak 2005]. Le nanoFIB a été utilisé pour irradier les nanoparticules sur une large zone, typiquement de l'ordre de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . La caractéristique principale du dispositif (voir schéma du dispositif figure 4.35) utilisé est sa haute résolution. En effet dans cet appareil un système permet la focalisation du faisceau de particules à partir d'un système optique électrostatique. Le faisceau de particules est généré à partir d'une source d'ions à gallium liquide. Nous avons travaillé avec une énergie de 30 keV. Le système délivre un courant d'ions de 15 pA. Un générateur fonctionnant à 10MHz permet la réalisation de réseaux de défauts de motif et période variables avec un temps de déplacement (le temps de déplacement que met la sonde pour aller d'un défaut au défaut suivant) de l'ordre de  $0.1 \mu\text{s}$  [Hannour 2007]. Pour les travaux présentés ici nous n'avons pas focalisé le faisceau, mais au contraire de "grandes" surfaces ont été irradiées ( de l'ordre de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ). Les doses utilisées sont comprises entre  $1 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> et  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>.

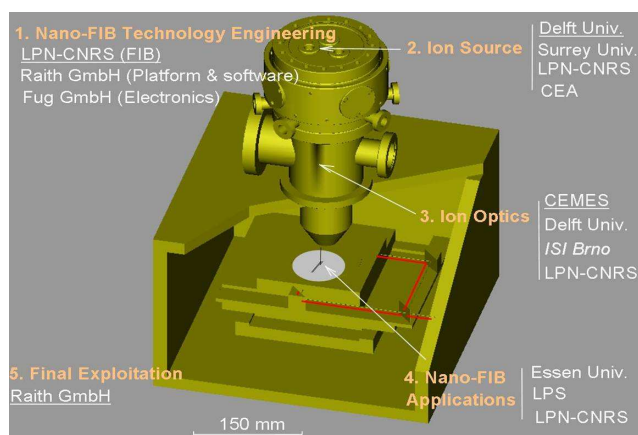


FIGURE 4.35 – Schéma du dispositif nanoFIB [Hannour 2005].

### Effets dus à l'irradiation des nanoparticules

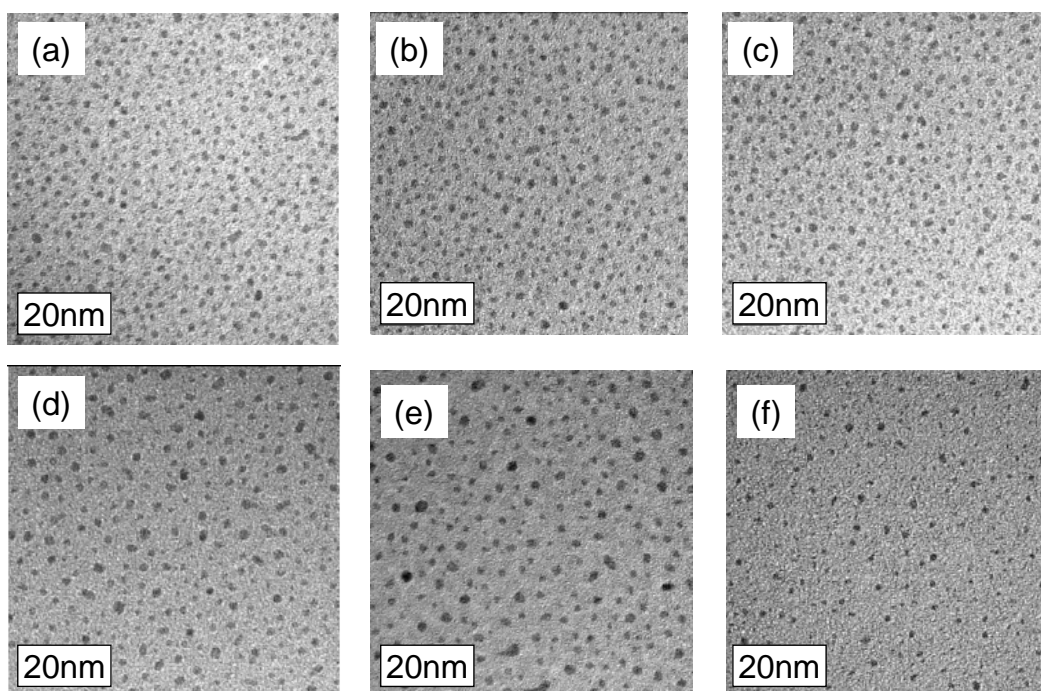


FIGURE 4.36 – Image MET de l'échantillon de  $Co_{50}Pt_{50}$  ( $Q = 5 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>) élaboré à température ambiante irradié à différentes doses : (a) non irradié, (b)  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, (c)  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, (d)  $5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, (e)  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, (f)  $5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>.

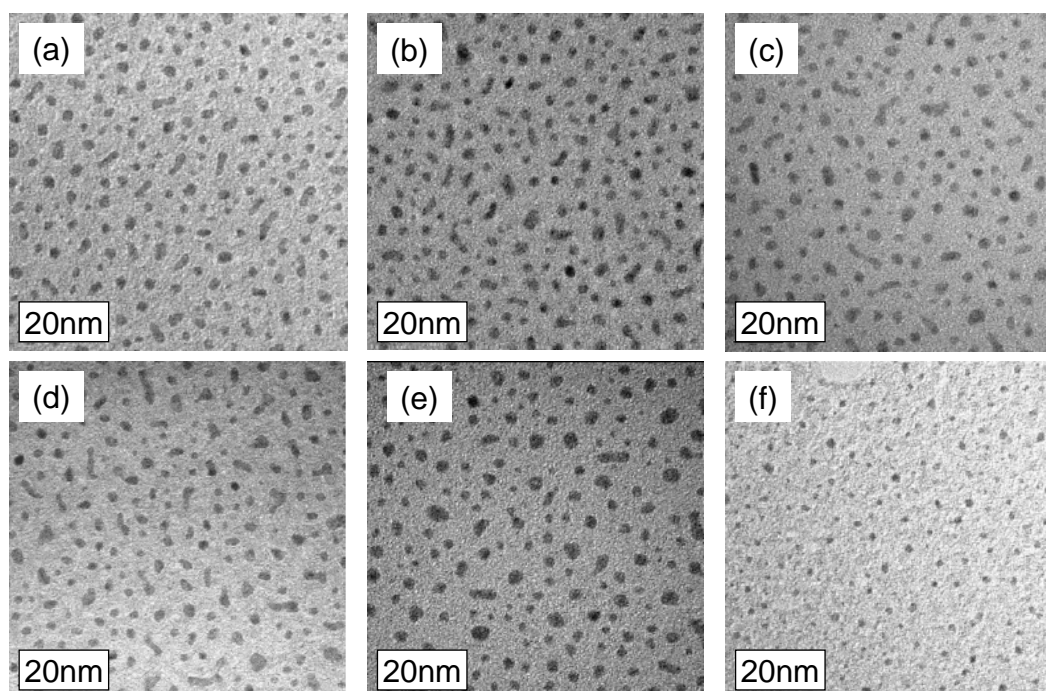


FIGURE 4.37 – Image MET de l'échantillon de  $Co_{50}Pt_{50}$  ( $Q = 5 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>) recuit à 300°C puis irradié à différentes doses : (a) non irradié, (b)  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, (c)  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, (d)  $5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, (e)  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, (f)  $5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Les images de microscopie électronique montrent que l'irradiation a des effets sur la forme et la densité de nanoparticules sur la surface. Les figures 4.36 et 4.37 montrent les images MET obtenues sur des zones correspondants à différentes doses d'irradiation sur deux échantillons. L'échantillon de la figure 4.36 est un échantillon élaboré à température ambiante dont la quantité de matière est de  $5 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>, l'échantillon de la figure 4.37 est identique mais a été recuit à 300 °C. Il résulte une différence de morphologie des nanoparticules avant irradiation comme déjà observé au chapitre 4. La figure 4.38 montre l'évolution du diamètre moyen et de la densité de nanoparticules en fonction de la dose d'irradiation, (a) pour l'échantillon non recuit (celui de la figure 4.36) et (b) pour l'échantillon recuit à 300 °C (celui de la figure 4.37). Plusieurs étapes sont identifiées sur cette figure. Ainsi pour l'échantillon élaboré à température ambiante et ensuite irradié (figure 4.38 (a)) :

- Pour une dose allant de 0 à  $1 \times 10^{14}$  ions /cm<sup>2</sup>, la densité moyenne et le diamètre moyen n'évoluent pas et restent constants autour de  $1.1 \times 10^{13}$  NPs/cm<sup>2</sup> et 1.27 nm respectivement. L'irradiation n'a pas d'effet visible sur la morphologie des agrégats.
- Pour une dose allant de  $1 \times 10^{14}$  à  $1 \times 10^{15}$  ions /cm<sup>2</sup>, (voir figure 4.36 (b-e)) le diamètre moyen augmente et la densité diminue. La quantité de matière reste constante, il y a donc

un phénomène de diffusion des agrégats sur la surface induite par les ions  $\text{Ga}^+$  suivi d'une réorganisation. (Coalescence dynamique induite par le faisceau d'ions).

- Pour une dose de  $5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> (voir figure 4.36 (f)), la densité et le diamètre moyen diminuent, il y a ablation de matière.
- La dose de  $1 \times 10^{16}$  ions /cm<sup>2</sup> détruit complètement la membrane de carbone servant de support.

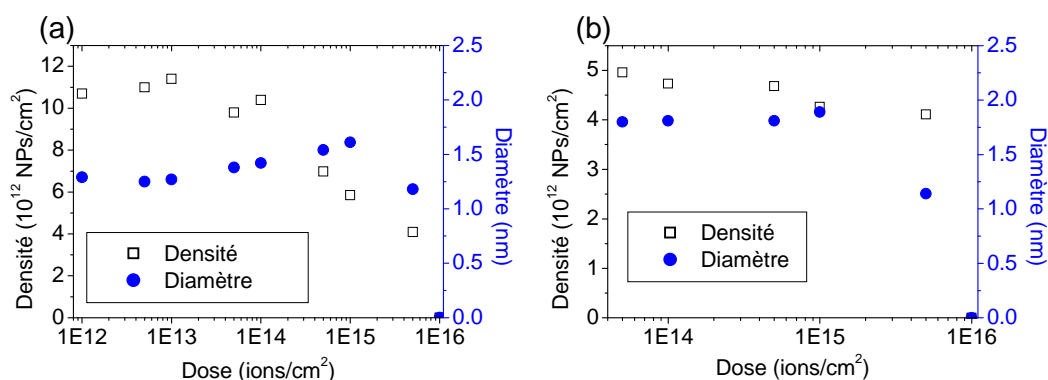


FIGURE 4.38 – Effet de la dose d'irradiation sur le diamètre et la densité des nanoparticules de CoPt mesurés par MET (a) pour un échantillon élaboré à température ambiante, (b) pour un échantillon élaboré à température ambiante et ensuite recuit à 300°C.

En comparaison par rapport à l'échantillon élaboré à température ambiante, l'échantillon recuit à 300°C non irradié présente des agrégats de forme plus ramifiée avec un diamètre plus important et une densité moins forte. D'après la figure 4.38 :

- Pour une dose allant de 0 à  $5 \times 10^{14}$  ions /cm<sup>2</sup>, la densité moyenne et le diamètre moyen n'évoluent pas et restent constants autour de  $4.7 \times 10^{12}$  NPs/cm<sup>2</sup> et 1.8 nm respectivement. L'irradiation n'a pas d'effet visible sur ces paramètres.
- Pour une dose de  $1 \times 10^{15}$  ions /cm<sup>2</sup>, le diamètre moyen augmente et la densité diminue. La quantité de matière reste constante, il y a donc un phénomène de diffusion des agrégats sur la surface induite par les ions  $\text{Ga}^+$  suivi d'une réorganisation qui conduit à une diminution du nombre d'agrégats et à une augmentation du diamètre. Cette réorganisation s'accompagne d'un changement de forme des particules qui deviennent moins ramifiées et plus "sphériques".
- Pour une dose de  $5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, la densité et le diamètre moyen diminuent, ce qui implique que la quantité de matière totale a diminué. Il y a eu ablation de matière. Ce phénomène d'ablation se traduit par une diminution importante du taux de recouvrement de la surface.
- La dose de  $1 \times 10^{16}$  ions /cm<sup>2</sup> détruit complètement la membrane de carbone.



Pour les faibles doses d'ions, il semble que les ions de  $\text{Ga}^+$  n'aient pas d'influence sur la morphologie et l'organisation des agrégats sur le support (diamètre et densité constante) ce qui n'exclut pas des modifications structurales. À partir d'une certaine dose, l'irradiation par les ions  $\text{Ga}^+$  permet d'activer la diffusion des nanoparticules sur la surface, conduisant à la coalescence dynamique des nanoparticules et donc à une diminution de leur densité et à une augmentation de leur diamètre. Cette coalescence s'accompagne d'un changement de forme des particules, cette dose critique dépend de la taille des agrégats. Elle est de  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> pour des agrégats de 1.3 nm de diamètre et de  $1 \times 10^{15}$  ions /cm<sup>2</sup> pour des agrégats de 1.8 nm de diamètre. Cet effet est similaire à celui observé avec la température. Mais cependant on peut y voir deux différences :

- L'irradiation par les ions  $\text{Ga}^+$  et la température peuvent conduire à des structures différentes et notamment à la création de défauts dans la nanoparticule ce qui pourrait être un moyen de diminuer la température de transition vers la phase  $L1_0$ .
- Par la focalisation du nanoFIB il est possible de contrôler la taille et la densité des nanoparticules localement ce qui n'est pas possible avec la température puisque le recuit est réalisé sur toute la surface de l'échantillon.

Pour des doses de  $5 \times 10^{15}$  quel que soit le diamètre (entre 1.6 et 1.9 nm) il y a ablation de matière mais la stœchiométrie est conservée, il n'y a donc pas d'ablation préférentielle.

Des clichés de diffraction électronique ont été réalisés sur chaque zone, les résultats (non présentés ici) montrent une signature caractéristique de la phase A1, sans ordre chimique. L'irradiation n'a donc pas induit d'ordre chimique. Cependant, la création potentielle des défauts structuraux pourrait permettre d'augmenter la mobilité des atomes de cobalt et de platine lors d'un recuit, donc favoriser la mise en ordre des nanoparticules. Ainsi des recuits ont été réalisés sur ces deux échantillons.

### **Recuit post-irradiation**

Les recuits des deux échantillons ont été réalisés à 500 °C puis 650 °C. Le résultat de ces recuits est conforme à ceux montrés précédemment dans ce chapitre, à savoir une augmentation de la taille et de la largeur de distribution en taille des nanoparticules ainsi qu'une diminution de leur densité, induites par les phénomènes de coalescence dynamique. Des clichés de diffraction ont été réalisés sur chaque zone de ces échantillons après recuit afin de déterminer s'il y avait eu un changement de la structure. La figure 4.39 montre un cliché typique de diffraction de l'échantillon de la figure 4.36 après un recuit de 30 minutes à 500 °C sur une zone non irradiée. Ce cliché comme tous les autres obtenus sur les autres zones est caractéristique de la phase A1. Même après recuit à 650 °C aucune trace d'ordre n'a été observée par diffraction électronique.

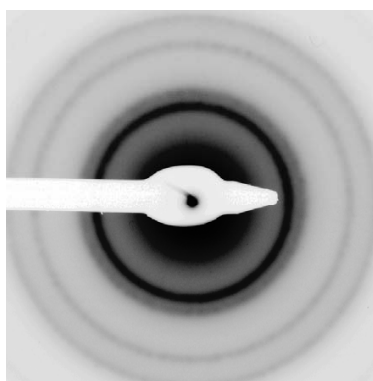


FIGURE 4.39 – Diffraction électronique sur un échantillon irradié par nanoFIB et ensuite recuit à 500 °C.

Cependant comme nous l'avons montré dans le chapitre 4 (partie "effet de taille sur l'ordre  $L1_0$ "), un effet de taille est à prendre en compte pour les phénomènes de mise en ordre chimique. Nous avons observé des différences de taille de nanoparticules importantes en fonction de la dose d'irradiation, ce qui explique qu'après recuit les nanoparticules possèdent des diamètres différents pour les doses supérieures à  $5 \times 10^{14}$  ions / $\text{cm}^2$  (voir figure 4.40). Sur cette figure on observe que l'échantillon irradié à forte dose  $5 \times 10^{15}$  ions / $\text{cm}^2$  possède beaucoup (35%) de nanoparticules de petite taille, c'est-à-dire inférieure à 2.0 nm.

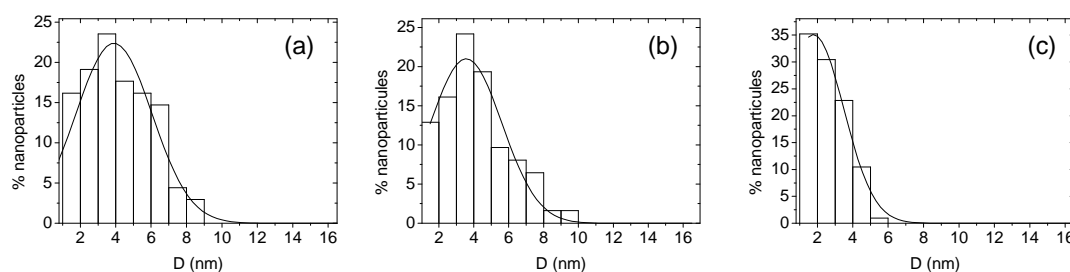


FIGURE 4.40 – Distribution de taille des nanoparticules mesurée par MET, pour l'échantillon élaboré à température ambiante et ensuite recuit à 500 °C, puis 650 °C, pour différentes doses d'irradiation : (a) non irradié, (b)  $1 \times 10^{15}$  ions / $\text{cm}^2$ , (c)  $5 \times 10^{15}$  ions / $\text{cm}^2$ .

Les travaux de U. Wiedwald *et al* [Wiedwald 2007] ont montré qu'une irradiation à 350 keV avec une dose de  $1 \times 10^{16}$  ions/ $\text{cm}^2$  par des ions hélium sur des nanoparticules de FePt permettait de réduire d'environ 100 °C la température nécessaire à la mise en ordre. Le mécanisme proposé est que l'irradiation par des ions hélium produit une accumulation de défauts dans les nanoparticules qui favorisent la diffusion des atomes, et donc la mise en ordre chimique lors du

recuit. Des résultats du même ordre ont été obtenus par S. Matsamura *et al.* [Matsamura 2005] et C.-H. Lai *et al.* sur des couches minces de FePt [Lai 2003]. D'autres résultats obtenus par irradiation aux ions brome, chrome, gallium et niobium sur des couches minces ordonnées de FePt montrent une transition structurale de la phase  $L1_0$  vers la phase A1 dépendant des paramètres utilisés (dose et énergie des ions) [Hasegawa 2006]. Ces résultats ne sont pas en contradiction avec les précédents, puisque la transition  $L1_0 / A1$  est induite par un mouvement des atomes dans la structure causé par les collisions ions / FePt. On aurait pu supposer que lors d'un recuit post irradiation la température de mise en ordre aurait diminué.

Des expériences d'irradiations par des ions hélium (40 keV,  $10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) ont été réalisées par M. Abes *et al.* [Abes 2003, Abes 2004] sur des films de CoPt. Les résultats montrent une modification importante du paramètre d'ordre  $S$  en fonction de la dose d'irradiation mais aussi de la température à laquelle est effectuée cette irradiation. À température ambiante, ce type d'irradiation désordonne complètement le film mince. Le mécanisme proposé est que les ions hélium désordonnent l'alliage CoPt par effet ballistique, c'est-à-dire que les collisions des ions provoquent des déplacements des atomes de Co et de Pt et détruisent l'ordre de l'alliage. Mais il est également possible que l'apport énergétique des ions (qui peut être vue comme un apport de température) soit supérieur à la température de transition ordre / désordre.

Des travaux récents [Järvi 2007] menés par calcul de dynamique moléculaire ont montré que l'irradiation de nanoparticules de platine par des ions xénon pouvait provoquer des transitions structurales, notamment de structures multimaclées de type icosaédriques vers des structures monocristallines. Le mécanisme proposé est que l'irradiation permet à la nanoparticule d'atteindre un état quasi-fondu permettant la réorganisation structurale après irradiation. Ces résultats confirment des travaux expérimentaux [Dmitrieva 2005] menés sur des nanoparticules de FePt irradiées par des ions hélium.

Des expériences complémentaires seraient nécessaires, en particulier pour différentes tailles de nanoparticules et énergies d'ions.

### 4.5.3 Dopage par Ag

Différentes études rapportent des travaux sur des effets de dopage de nanostructures de FePt ou CoPt par un troisième élément chimique. Le titane a pour effet d'empêcher la formation de la phase  $L1_0$  dans les couches minces de CoPt pour des concentrations inférieures à 5% [Kuo 2000, Liao 2006]. Il semblerait que le titane s'insère dans le réseau de CoPt et induise des déformations importantes (à cause de la grande taille des atomes de Ti). L'azote peut s'insérer dans le réseau cristallin de FePt comme l'ont montré des résultats de spectroscopie d'absorption X. L'azote en raison de son fort coefficient de diffusion augmente la diffusion des atomes métalliques et permet d'obtenir la phase  $L1_0$  à plus basse température [Dmitrieva 2006]. Le cas du

cuivre est particulier puisque dans certains travaux il a pour effet de diminuer la température de mise en ordre chimique [Gibot 2005] et dans d'autres cas aucun effet n'est observé [Sun 2003], mais il faut tenir compte du fait que le cuivre forme un alliage avec le FePt : la Tulameenite ( $\text{FeCuPt}_2$ ) qui présente également une phase  $L1_0$ , un alliage semblable n'a pas été observé avec le cobalt platine. Le dopage par l'argent semble un moyen efficace pour obtenir la phase  $L1_0$  à basse température pour des couches minces de CoPt [Kitakami 2001] et pour des nanoparticules de FePt [Kang 2002, Wang 2003, Kang 2003, Iskandar 2006, Seki 2008]. L'idée consiste à déposer de l'argent en faible quantité en même temps que le cobalt et le platine, afin de créer des nanostructures  $\text{Co}_{50-0.5x}\text{Pt}_{50-0.5x}\text{Ag}_x$  où  $x$  est le pourcentage d'atomes d'argent relativement au cobalt et au platine typiquement compris entre 0 et 20%. Nous avons choisi d'essayer de doper les nanoparticules de CoPt par des atomes d'argent. D'une part l'argent est un métal qui peut "facilement" s'évaporer et était donc adaptable au dispositif expérimental, de plus le mécanisme permettant d'expliquer la diminution de la température de mise en ordre serait lié à la tendance de l'argent à ségréger du fait de sa faible énergie de surface, augmentant ainsi la quantité de lacunes dans les nanostructures. En effet des études ont déjà montré la ségrégation de l'Ag dans des nanoparticules de CoAg [Van Hoof 2005] ou encore de CuAg [Cazayous 2007]. Des résultats intéressants ont été obtenus dans le cas du FePt alors qu'aucun résultat n'a été apporté sur les nanoparticules de CoPt élaborées par une méthode physique.

### Résultats

Deux échantillons avec une quantité de matière égale à  $6 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> ont été élaborés à température ambiante, l'un sans argent et l'autre avec 6% atomique d'argent. Le premier échantillon (figure 4.41 (a)) est un dépôt de  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ , la distribution de taille est ajustée par une loi gaussienne, et indique que le diamètre moyen des nanoparticules est de 2.0 nm avec un écart type  $\sigma = 0.5$  nm. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans la partie élaboration à température ambiante : (voir tableau 4.1), la densité mesurée est de  $4.5 \times 10^{12}$  agrégats/cm<sup>2</sup>. L'échantillon de la figure 4.41 (b) correspond à un dépôt avec la même quantité de matière que le (a) mais les flux ont été calibrés de façon à déposer 6% d'argent pendant la croissance des nanoparticules. À première vue, la morphologie est similaire à l'échantillon sans argent, la même forme ramifiée est observée ce qui indique un stade de coalescence statique. La distribution en taille est ajustée par une loi gaussienne, nous avons obtenu  $D = 2.0$  nm et  $\sigma = 0.6$  nm. La densité est de  $3.6 \times 10^{12}$  agrégats/cm<sup>2</sup>. Ces deux échantillons possèdent des densités, diamètres de nanoparticules et distribution de taille proches, ce qui indique que l'ajout de 6% d'argent n'a pas d'effet visible sur la morphologie des nanoparticules de CoPt.

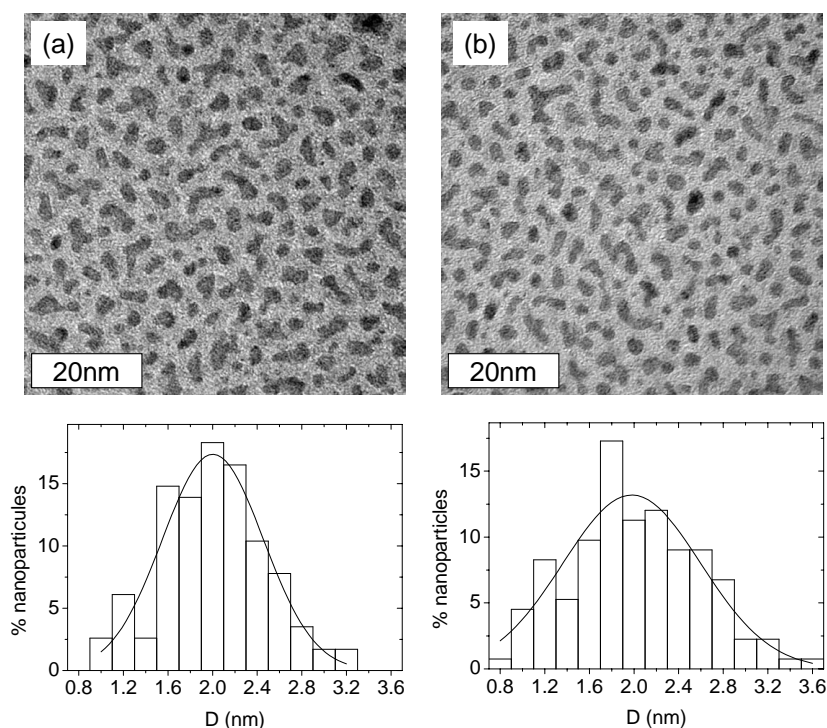


FIGURE 4.41 – Images MET de nanoparticules de composition moyenne (a)  $Co_{50}Pt_{50}$  et (b)  $Co_{47}Pt_{47}Ag_6$ , élaborées à température ambiante. La quantité de matière des deux échantillons est de  $6 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>.

Ces deux échantillons ont ensuite été recuits à 600 °C pendant 30 minutes. La figure 4.42 montre les images MET obtenues ainsi que les distributions de taille pour (a) l'échantillon sans Ag et (b) l'échantillon avec Ag. On remarque que la morphologie des nanoparticules a considérablement évolué après le traitement thermique, comme cela a été décrit dans la partie traitant du recuit. Pour l'échantillon sans Ag :  $D = 3.7$  nm et  $\sigma = 1.1$  nm alors que pour l'échantillon dopé :  $D = 4.1$  nm et  $\sigma = 1.4$ . L'échantillon dopé possède une distribution de taille plus large et des nanoparticules plus grosses que celui sans argent. La densité de nanoparticules vaut, pour l'échantillon sans Ag :  $d = 2.3 \times 10^{12}$  NPs/cm<sup>2</sup> alors que pour l'échantillon dopé  $d = 1.3 \times 10^{12}$  NPs/cm<sup>2</sup>. Bien qu'avant recuit les deux échantillons possédaient une morphologie très semblable, après recuit on observe des différences importantes qui peuvent être attribuées au dopage par l'argent. Sur les images MET de la figure 4.42 on remarque que les nanoparticules dopées possèdent une forme plus ronde (donc plus proche de la forme d'équilibre), alors que l'échantillon non dopé possède des nanoparticules présentant encore quelques ramifications après recuit.

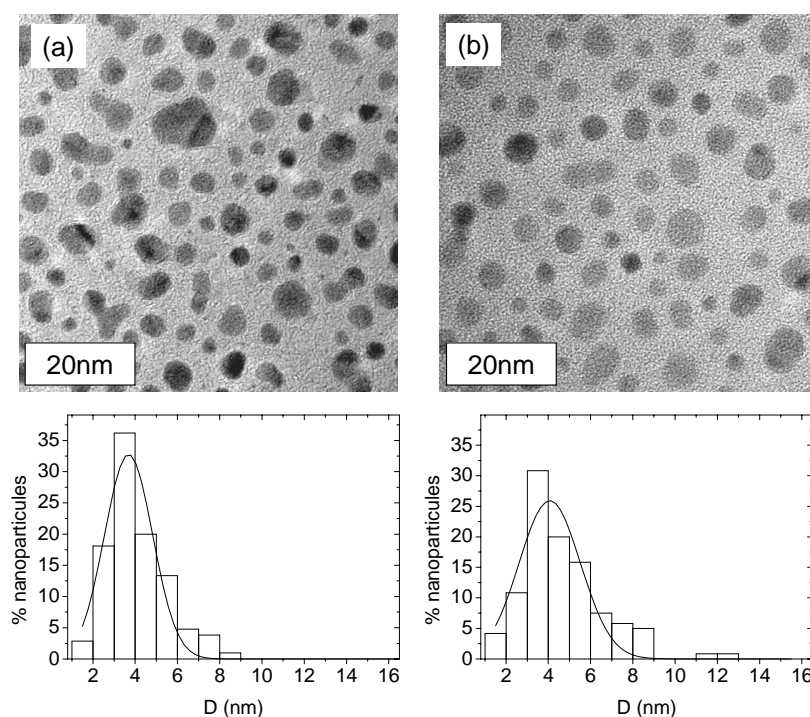


FIGURE 4.42 – Images MET de nanoparticules de composition moyenne  $Co_{50}Pt_{50}$  (a) et  $Co_{47}Pt_{47}Ag_6$  (b) après recuit de 30 minutes à  $600\text{ }^{\circ}C$ . La quantité de matière des deux échantillons est de  $6 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>.

La figure 4.43 montre les SAED obtenues sur ces échantillons : sans Ag (figure 4.43 (a)) et dopé par 6% d'Ag (figure 4.43 (b)). Le cliché (a) est typique d'une structure cubique à faces centrées chimiquement désordonnée A1, car aucun anneau de surstructure n'est visible. Nous avons montré précédemment que la phase ordonnée commençait à être observée pour des échantillons recuits à  $650\text{ }^{\circ}C$  de quantité initiale  $8 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>. Les nanoparticules de l'échantillon non dopé sont donc désordonnées. Il ne s'agit pas d'un effet de taille car nous avons observé par diffraction des rayons X un ordre chimique pour des nanoparticules de 3.2 nm, mais après recuit à  $630\text{ }^{\circ}C$  de plusieurs heures, il semblerait donc que le recuit n'ait pas été mené suffisamment longtemps pour observer l'ordre chimique. En revanche sur le cliché (b) on distingue des anneaux de surstructure associés à un ordre chimique caractéristique de la phase  $L1_0$ . Nous pouvons donc conclure que le dépôt simultané d'Ag en faible quantité (ici 6% atomique) a pour effet d'induire la mise en ordre chimique pour des durées de recuit ou pour une température plus faibles que sans argent.

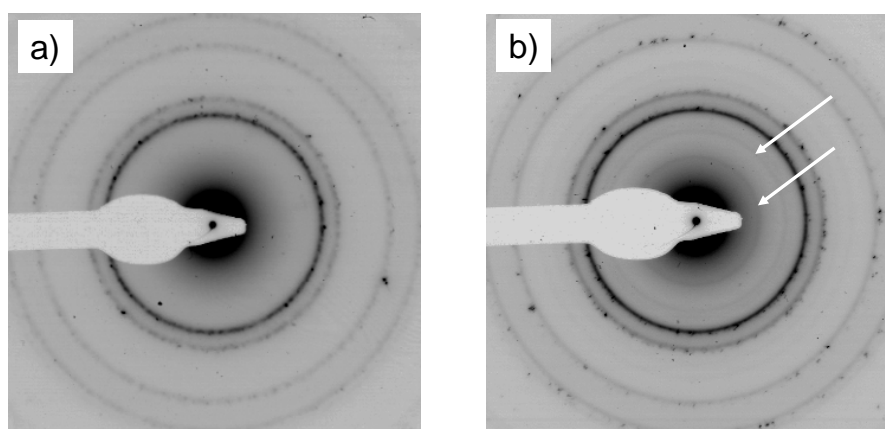


FIGURE 4.43 – Diffractions électroniques d’une assemblée de nanoparticules de composition moyenne  $Co_{50}Pt_{50}$  (a) et  $Co_{47}Pt_{47}Ag_6$  (b) après recuit de 30 minutes à 600 °C. La quantité de matière des deux échantillons est de  $6 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>. Les flèches blanches pointent sur les anneaux de surstructure.

### Discussion

Par opposition aux couches minces peu de travaux ont été publiés sur le dopage par l’argent de nanoparticules de FePt ou CoPt. La plupart des travaux rapportent le dopage de nanoparticules de FePt élaborées par une méthode chimique [Kang 2002, Wang 2003, Kang 2003, Iskandar 2006] pour un dopage en argent d’environ 10%. Les résultats obtenus sur ces nanoparticules montrent une diminution de l’ordre de 100 °C de la température de mise en ordre chimique pour des nanoparticules d’un diamètre de l’ordre 4 nm. Récemment T. O. Seki *et al.* [Seki 2008] ont montré une augmentation du degré de mise en ordre pour des nanoparticules de FePt dopées à l’argent élaborées par co-pulvérisation (pour un diamètre des nanoparticules d’environ 6 nm et un dopage de 10% en argent). À notre connaissance nous n’avons pas trouvé de publications traitant de nanoparticules de CoPt dopées par l’argent. Cependant nos résultats préliminaires montrent que la température de mise en ordre chimique a été diminuée d’au moins 50 °C pour l’échantillon dopé par 6% d’argent, ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour les nanoparticules de FePt pour des tailles comparables. Les travaux de O. Kitakami *et al.* [Kitakami 2001] sur des couches minces de CoPt ont montré que le paramètre de maille des couches minces de CoPt dopée à l’argent augmente linéairement avec le pourcentage d’argent, ce qui est en accord avec la formation d’une solution solide, l’argent étant en substitution ou en insertion dans le réseau cristallin formé par le CoPt. Ces résultats montrent qu’avec la température de recuit, le paramètre de maille diminue considérablement pour des températures de l’ordre de 400 °C, atteignant la valeur du paramètre de maille de l’alliage CoPt après un recuit à 500 °C. Un mécanisme probable pour expliquer cette diminution du paramètre de maille est

que l'argent aurait tendance à sortir de la maille probablement pour aller en surface, cette ségrégation étant permise par la température. Cette diffusion au sein de la couche mince aurait pour conséquence de favoriser la formation de lacunes, augmentant ainsi le coefficient de diffusion des atomes (de cobalt et de platine) dans le volume (effet Kirkendal). La ségrégation de l'argent en surface de l'alliage CoPt n'est pas surprenante puisque l'énergie de surface de l'argent ( $E_s = 1.25 \text{ J/m}^2$ ) est plus faible que celle du cobalt ( $E_s = 1.55 \text{ J/m}^2$ ) et du platine ( $E_s = 1.48 \text{ J/m}^2$ ) [Tyson 1977, Boer 1988, Vitos 1998]. De plus le diamètre des atomes d'argent ( $1.44 \text{ \AA}$ ) est supérieur à celui du platine  $1.39 \text{ \AA}$  et du cobalt  $1.26 \text{ \AA}$ , ce qui va également dans le sens d'une ségrégation des atomes d'argent. Bien que nous ayons montré l'importance de l'effet de taille des particules dans les processus de mise en ordre chimique, ici les distributions de taille sont proches pour les deux échantillons et la taille maximum des nanoparticules est de  $9 \text{ nm}$  environ pour les deux échantillons ce qui montre que nous pouvons rejeter l'hypothèse d'un simple effet de taille pour expliquer la mise en ordre à plus basse température dans l'échantillon dopé par l'argent. On peut donc conclure que l'ordre a bien été induit par le dopage d'argent et la création de défauts de type lacunaire, qui ont pour conséquence d'augmenter la diffusion atomique. Des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour valider ce modèle. Il serait notamment intéressant de localiser la position des atomes d'argent dans la maille cristallographique, par la technique EXAFS par exemple, et de suivre l'évolution de cette position au cours du recuit, afin d'observer directement la ségrégation de l'argent avec la température. D'autre part une étude en fonction du pourcentage d'atome d'Ag serait nécessaire.

### 4.5.4 Bilan

Nous avons essayé de diminuer la température de mise en ordre chimique par deux moyens : le dopage des nanoparticules par des atomes d'argent, et l'irradiation des nanoparticules par des ions gallium.

- L'irradiation des nanoparticules par les ions Gallium ne nous a pas permis d'induire d'ordre chimique après un recuit de 30 minutes à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Le dopage par l'argent montre des résultats prometteurs puisque la température de mise en ordre chimique a été diminuée de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  environ pour un dopage à 6%. Un modèle permettant d'expliquer cette diminution de la température de mise en ordre est que l'argent en ségrégant augmente la densité de défauts structuraux au sein des nanoparticules ce qui a pour conséquence d'augmenter la diffusion atomique dans le volume et donc d'accélérer la mise en ordre chimique.

## 4.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons montré que la structure des nanoparticules de  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  dépendant de nombreux paramètres :



- La température : la thermodynamique prédit une structure  $L1_0$  pour les nanoparticules ou les alliages massifs de CoPt à basse température et une structure A1 à haute température. La température de transition ordre/désordre dépendant de la taille et diminue continuellement du massif (800 °C) jusqu'au nanoparticules (200 °C pour 200 atomes) [Rossi 2008]. Mais les nanoparticules élaborées expérimentalement à des températures et tailles correspondant à la phase  $L1_0$  d'après ces conditions thermodynamiques sont toujours dans une phase A1. Cependant à l'aide de recuits à des températures de l'ordre de 650 °C nous sommes parvenus à obtenir la phase  $L1_0$  [Penuelas 2008a], car la température permet d'augmenter la diffusion des atomes dans la nanoparticule et donc d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Nous avons également observé que la formation de défauts créés par la coalescence permet d'augmenter la diffusion et donc d'accélérer la mise en ordre chimique.
- La taille : non seulement elle peut influencer la température de transition ordre / désordre mais en plus elle influence la structure des nanoparticules qui peuvent être multimaclées (icosaèdre, décaèdre) ou cubique à faces centrées (octaèdre tronqué). Des transitions structurales ont été mises en évidence dans les nanoparticules de CoPt mais dépendent fortement des conditions de mise en température (pendant ou après le dépôt).
- Le mode de croissance : deux modes de croissances principaux ont été identifiés, la croissance atome par atome et la croissance par coalescence dynamique. Cette dernière permettant d'obtenir des structures telles que le décaèdre [Penuelas 2008b].
- Effet d'environnement : nous avons remarqué que les nanoparticules remises à l'air possèdent une structure composée d'un mélange d'icosaèdres et de cubiques à faces centrées alors que les particules étudiées sous ultravide sont majoritairement icosaédriques (à température ambiante et  $D = 2.0$  nm). Il semblerait donc que le contact de l'air puisse induire des transitions structurales. Cet effet est maîtrisé par la protection par une couche d'alumine.
- Effet de l'irradiation : les effets de l'irradiation n'ont pas mis en évidence comme souhaité un abaissement de la température de mise en ordre chimique, mais des travaux supplémentaires sont nécessaires, pour étudier ces effets sur une plus grande gamme de taille.
- Effet du dopage par l'argent : Nous avons montré que les nanoparticules dopées par 6% d'argent peuvent être ordonnées chimiquement à plus basse température que les nanoparticules sans argent. Nous supposons qu'une accumulation de défauts lacunaires causés par la ségrégation de l'argent est à l'origine de cet effet.

Ces travaux ont été réalisés à l'aide de deux techniques principalement : la microscopie électronique en transmission et la diffusion des rayons X. Ces deux outils permettent d'étudier à la fois les processus de croissance (MET et GISAXS) et la structure (HRMET, SAED et GIXD) des nanoparticules avec une bonne complémentarité. D'autres techniques permettant d'apporter des informations complémentaires ont été utilisées ponctuellement comme l'EXAFS et l'XPS.

Finalement nous avons montré qu'il est possible d'élaborer une grande variété de structures de nanoparticules de CoPt dépendantes des conditions d'élaboration utilisées. Le chapitre suivant traite des liens existants entre les propriétés magnétiques et la structure de telles nanoparticules.



# Chapitre 5

## Corrélations structure / magnétisme

### Sommaire

---

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>5.1</b> | <b>Introduction</b>   | <b>135</b> |
| 5.1.1      | Quelques comportements magnétiques à l'échelle macroscopique      | 136        |
| 5.1.2      | Énergie d'anisotropie magnétique                                  | 139        |
| 5.1.3      | Effet de taille dans les nanostructures magnétiques               | 142        |
| <b>5.2</b> | <b>Techniques expérimentales</b>                                  | <b>150</b> |
| 5.2.1      | Dichroïsme magnétique circulaire des rayons X                     | 150        |
| 5.2.2      | Magnétométrie SQUID   | 156        |
| <b>5.3</b> | <b>Nano-alliages</b>  | <b>159</b> |
| 5.3.1      | Effet de composition  | 159        |
| 5.3.2      | Effet de taille   | 161        |
| 5.3.3      | Effet du recuit   | 164        |
| 5.3.4      | Bilan   | 170        |
| <b>5.4</b> | <b>Système cœur / coquille</b>                                    | <b>171</b> |
| 5.4.1      | Effet de l'épaisseur de la coquille                               | 171        |
| 5.4.2      | Comparaison entre les nanoparticules d'alliage et cœur / coquille | 175        |
| 5.4.3      | Recuit d'un échantillon cœur / coquille                           | 177        |
| 5.4.4      | Bilan   | 178        |

---

### 5.1 Introduction

Nous avons montré dans le chapitre précédent que la taille, l'environnement, la température et le mode de croissance avaient une influence sur les comportements morphologiques et structuraux des nanoparticules. Tous ces paramètres auront par voie de conséquence un effet sur les propriétés magnétiques de tels systèmes. En effet, lorsqu'on réduit les dimensions d'une

structure, les propriétés diffèrent de celles du massif. Par exemple, le ferromagnétique a été observé dans des nanoparticules d'or enrobées de thiols [Crespo 2004]. Mais en plus d'un effet de taille, de nombreuses études montrent que l'environnement des atomes magnétiques que ce soit dans des couches minces ou pour des nanoparticules [Favre 2004] a aussi une importance. Nous avons au cours de ce travail essayé de comprendre l'effet de certains paramètres afin d'apporter quelques hypothèses sur les mécanismes liant magnétisme, taille, environnement. Les techniques utilisées pour le magnétisme ont été le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD) et la magnétométrie SQUID.

Après une introduction sur le magnétisme des nanoparticules et la présentation des techniques expérimentales, nous présentons des résultats obtenus pour des échantillons massifs, ce qui permet par comparaison aux autres travaux de valider la procédure expérimentale et la méthode d'analyse des données en XMCD. Les effets de taille, de composition, de température sur des nanoparticules alliées seront abordés. Enfin des résultats sur des nanoparticules élaborées par dépôts successifs permettront de montrer quelques effets sur des systèmes cœur / coquille.

### 5.1.1 Quelques comportements magnétiques à l'échelle macroscopique

Dans cette partie quelques notions de base du magnétisme sont présentées, pour des informations plus complètes on peut lire les références suivantes : [Kittel 1986, Trémolet 1999].

À l'état libre, nous disons qu'un atome est magnétique s'il est porteur d'un moment magnétique permanent représenté par un vecteur de module constant. Toute substance matérielle est formée d'un ensemble d'atomes qui peuvent être soit non magnétiques soit magnétiques ; dans ce dernier cas, la direction et parfois le module du moment magnétique peuvent dépendre de l'environnement particulier de chaque atome (nature et position des atomes voisins, température, champs magnétiques appliqués) [Trémolet 1999]. Il est possible de définir l'aimantation  $M$  d'un système comme le moment magnétique par unité de volume [Kittel 1949]. Si ce système est soumis à un champ extérieur  $H$  alors on peut définir sa susceptibilité magnétique par :

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad (5.1)$$

La variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température et/ou du champ appliqué permet de classer les matériaux suivant leur comportement magnétique.

On distingue différents types de comportement magnétique, les principaux que nous allons décrire rapidement sont le diamagnétisme, le paramagnétisme et le ferromagnétisme.

### Diamagnétisme et paramagnétisme

Les matériaux composés d'atomes non magnétiques sont qualifiés de diamagnétiques. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur ce type de matériau il en résulte une très faible aimantation  $M$  opposée au champ  $H$  (voir figure 5.1 (a)). Dans les matériaux diamagnétiques  $\chi$  est négatif et pratiquement constant et indépendant du champ appliqué. Certains métaux comme l'argent sont diamagnétiques. L'ordre de grandeur de  $\chi$  est de  $10^{-6}$  ce qui est très faible comparé à certains métaux où la susceptibilité est de l'ordre de  $10^6$ . Le silicium par exemple que nous avons utilisé comme substrat est diamagnétique et sa susceptibilité magnétique  $\chi$  vaut  $3.4 \times 10^{-6}$  ( $\chi$  est sans dimension).

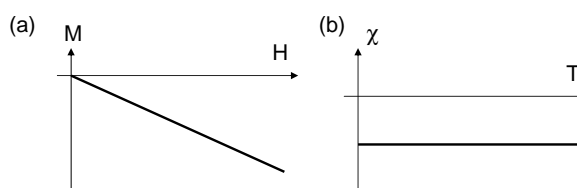


FIGURE 5.1 – (a) Variation sous champ magnétique de l'aimantation et (b) variation de la susceptibilité magnétique avec la température pour un matériau diamagnétique.

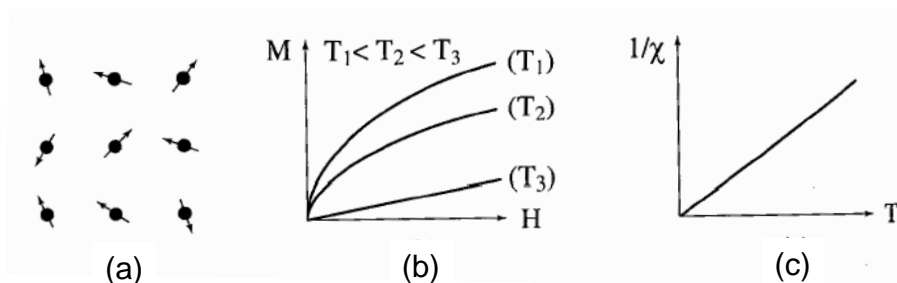


FIGURE 5.2 – Paramagnétisme des atomes libres (a) représentation des spins, (b) variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour différentes températures, (c) variation thermique de la susceptibilité magnétique.

Le paramagnétisme est un comportement classique des métaux de transition et des terres rares. Le paramagnétisme est observé dans le cas d'un ensemble d'atomes ou de molécules, possédant des moments magnétiques qui sont orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres (figure 5.2 (a)). Un champ magnétique appliqué tend à orienter les moments magnétiques dans le sens du champ, qui induit une augmentation de l'aimantation (figure 5.2 (b)), mais plus la température est élevée plus l'aimantation est faible, cela traduit l'importance de l'agitation thermique. La variation de la susceptibilité  $\chi$  avec la température est représentée sur la figure

5.2 (c), on remarque que la susceptibilité est toujours positive (généralement de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  à température ambiante) et que la variation de l'inverse de  $\chi$  augmente linéairement avec la température : c'est la loi de Curie. Le platine est paramagnétique et, à température ambiante :  $\chi = 2.78 \times 10^{-4}$ .

### Ferromagnétisme

Certains matériaux présentent un ordre magnétique spontané, c'est à dire que les moments magnétiques ont tendance à s'orienter dans un certain sens sans l'intervention d'un champ magnétique extérieur. On distingue plusieurs types d'ordre, les plus connus sont :

- le ferromagnétisme : les moments magnétiques sont orientés dans le même sens (voir figure 5.3 (a)).
- l'antiferromagnétisme : les moments magnétiques voisins sont orientés dans des sens opposés.
- le ferrimagnétisme : cas particulier de l'antiferromagnétisme où les moments magnétiques opposés n'ont pas la même norme.

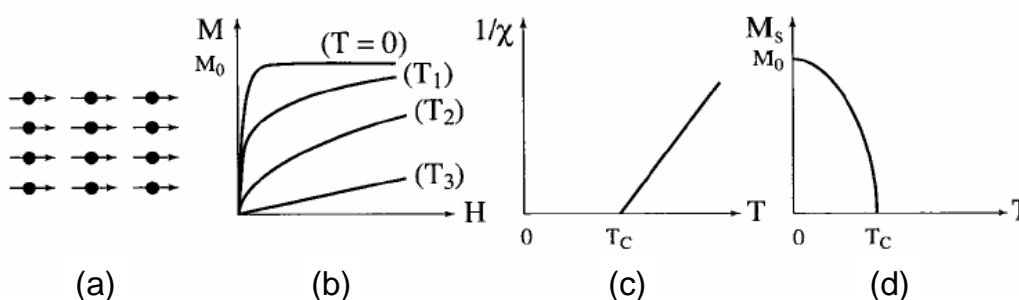


FIGURE 5.3 – Ferromagnétisme : (a) réseau de spins, (b) Évolution de l'aimantation sous champ pour différentes températures (avec  $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ ), (c) variation de la susceptibilité avec la température, (d) variation de l'aimantation sous champ nul avec la température.

Les moments magnétiques des atomes ferromagnétiques sont couplés par une interaction dite d'échange positive (interaction électrostatique) qui a tendance à aligner les moments magnétiques les uns par rapport aux autres (voir figure 5.3 (a)). Tout se passe comme si un champ magnétique appelé champ moléculaire, alignait les moments. À haute température l'agitation thermique conduit à une susceptibilité similaire à celle d'un matériau paramagnétique (figure 5.3 (c)) : c'est la loi de Curie-Weiss. Pour un matériau ferromagnétique il peut exister une aimantation spontanée non nulle en champ nul en dessous d'une température dite de Curie ( $T_c$ ), dans ces conditions les interactions magnétiques dominent l'agitation thermique. Cependant à basse température et sous un champ nul l'aimantation d'un ferromagnétique peut être nulle. Pour comprendre cela il faut tenir compte du fait que le matériau est en réalité divisé en do-

maines magnétiques appelés domaines de Weiss, chaque domaine étant aimanté. L'aimantation locale de ces domaines peut conduire à une aimantation totale nulle si les aimantations de ces domaines s'annulent (c'est le point de départ de la courbe d'aimantation représentée sur la figure 5.4). Le cobalt est ferromagnétique, sa température de Curie est de 1388 °K, les oxydes de cobalt sont antiferromagnétiques à basse température.

Si l'on fait varier continument le champ  $H$  entre deux valeurs extrêmes permettant d'atteindre la saturation magnétique du matériau (aimantation maximum noté  $M_S$ ) alors l'aimantation décrit un cycle d'hystérésis. La courbe d'aimantation de la figure 5.4 montre plusieurs points caractéristiques. Sous un champ nul, nous avons vu que le matériau peut posséder ou non une aimantation en fonction de son histoire magnétique, dans le cas où le matériau a été saturé, l'aimantation sous champ nul est appelée aimantation rémanente ( $M_R$ ). On remarque que pour une valeur particulière du champ appliqué appelé champ coercitif ( $H_C$ ) l'aimantation est nulle. Cette courbe d'aimantation fournit les informations essentielles d'un matériau ferromagnétique.

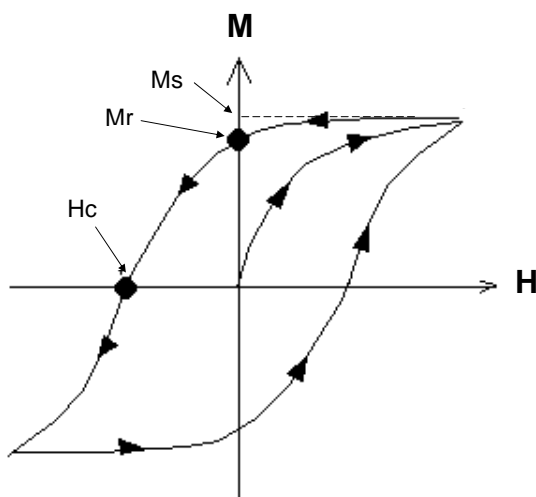


FIGURE 5.4 – Courbe d'aimantation d'un matériau ferromagnétique.

### 5.1.2 Énergie d'anisotropie magnétique

Dans un matériau ferromagnétique, l'ordre magnétique a pour origine l'énergie d'échange qui favorise l'alignement des spins voisins. Cette énergie est de nature électrostatique, elle est très intense dans le cas des interactions entre les moments proches voisins, mais s'atténue très vite avec la distance. D'autre part, il existe une autre énergie, beaucoup plus faible, qui tend à orienter la direction des spins avec des directions particulières. Ces dernières sont nommées directions de facile aimantation, leurs origines peuvent être multiples : liées au réseau cristallin, à la forme des particules, à la surface, ou aux contraintes [Chikazumi 1964]. Nous entendons



par anisotropie magnétique, la dépendance de l'énergie interne d'un système vis-à-vis de la direction de son aimantation, relativement à ses axes de facile aimantation, un terme d'énergie de ce type est appelé énergie d'anisotropie magnétique.

### Energie d'anisotropie magnétocristalline

Pour des monocristaux de Fe ou de Co, l'aimantation est plus facile à saturer si l'on applique un champ magnétique le long de certaines directions cristallographiques. Si l'on considère un monocristal de cobalt (hexagonal compact) de forme sphérique, les courbes d'aimantation obtenues en fonction du champ appliqué, sont très différentes suivant les différentes directions cristallographiques. Par exemple pour un champ appliqué parallèle à l'axe  $c$  du cristal, un champ de 100 Oe suffit pour atteindre l'aimantation à saturation  $M_S$ , en revanche pour un champ appliqué perpendiculairement à cet axe, 2000 Oe sont nécessaires pour atteindre  $M_S$  [Legrand 2001]. Cela prouve que, dans un cristal, l'aimantation est orientée de manière préférentielle suivant certaines directions appelées directions de facile aimantation [Herpin 1968].

L'une des origines de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est le recouvrement des distributions électroniques autour d'ions voisins : le couplage spin-orbite brisant la sphéricité des orbitales et l'énergie du système changent lors de la rotation des spins par rapport aux axes cristallographiques. En 1989 P. Bruno présenta, dans une approche en théorie des perturbations (dans le cadre de métaux 3d sous forme de couches minces), la première relation linéaire entre d'une part l'énergie d'anisotropie magnétocristalline  $MAE$ , et d'autre part les paramètres physiques pertinents qui gouvernent cette quantité (anisotropie du moment magnétique orbital, couplage spin-orbite  $\xi$ ) [Bruno 1989, Bruno 1993].

$$MAE \propto -\xi(m_{orb}^{\perp} - m_{orb}^{\parallel}) \quad (5.2)$$

Où  $m_{orb}^{\perp}$  représente le moment magnétique orbital mesuré perpendiculairement à l'axe de facile aimantation et  $m_{orb}^{\parallel}$  parallèlement à cet axe. Cette relation montre directement le lien existant entre l'anisotropie magnétocristalline et l'anisotropie du moment orbital. Les valeurs du moment magnétique orbital sont typiquement dans la gamme 0.1 - 0.3  $\mu_B$ , la technique XMCD<sup>1</sup> est la seule permettant une mesure assez précise de  $m_{orb}$  et donc d'obtenir des valeurs fiables de la MAE. Ainsi, à l'aide des techniques XMCD, la dépendance de l'anisotropie magnétocristalline avec l'anisotropie du moment magnétique orbital a été prouvée expérimentalement pour des couches minces de Co [Weller 1995].

### Anisotropie magnétostatique ou de forme

Une anisotropie magnétique de forme peut-être induite si la forme de la particule s'écarte d'une forme sphérique. La discontinuité de l'aimantation à la surface de la particule créé un

---

1. La technique XMCD est présentée dans la partie "Techniques expérimentales" de ce chapitre.

champ démagnétisant  $H_d$ , une énergie magnétostatique est associée à ce champ. L'énergie d'anisotropie de forme est nulle dans le cas d'une sphère mais prend des valeurs notables dès qu'il y a aplatissement de la particule [Legrand 2001]. La contribution de l'énergie d'anisotropie de forme peut être dans certains cas comparable ou d'un ordre de grandeur supérieur à l'anisotropie magnétocristalline, comme l'a montré R. Sappey [Sappey 1997b] dans le cas de particules de Fe.

### Anisotropie de surface

La surface joue un rôle primordial pour les propriétés des petites particules à cause du grand nombre d'atomes situés en surface. Cette importance de la surface se retrouve dans un terme d'énergie d'anisotropie de surface qui intervient dans le bilan de l'énergie interne d'une particule. Le premier effet qui contribue à cette anisotropie vient du fait que la surface est une frontière séparant deux milieux, la particule et l'extérieur de la particule, il existe donc une discontinuité pour les interactions magnétiques. La surface intervient dans un terme d'énergie superficielle, qui prend une forme simple pour une symétrie cubique, elle s'exprime par unité de surface de la manière suivante :

$$E_{surface} = K_S \cos^2 \theta \quad (5.3)$$

Où  $\theta$  est l'angle entre le vecteur aimantation  $M$  et la perpendiculaire à la surface de l'échantillon.  $K_S$  est la constante d'anisotropie de surface. Si  $K_S$  est positive l'aimantation a tendance à s'orienter dans un plan tangent à la surface, et si  $K_S$  est négative l'aimantation a tendance à s'orienter perpendiculairement à la surface [Dormann 1981].

### Anisotropie magnétoélastique

Une particule magnétique aimantée subit des contraintes dans la direction de l'aimantation due à la magnétostriction. De manière générale, la présence d'une surface magnétique entraîne l'existence d'un autre type d'anisotropie. À cause des effets de magnétostriction, la surface subit des contraintes du fait même de l'existence de l'aimantation. Ces contraintes sont dirigées suivant le vecteur aimantation  $M$ . Mais l'énergie intervenant dans ces phénomènes est généralement faible et peut être négligée. Cependant la surface peut subir des contraintes extérieures, l'énergie magnétoélastique peut alors être nettement plus grande et devenir significative par rapport à l'énergie magnétocristalline, par exemple, dans le cas de nanoparticules épitaxiées incluses dans une matrice solide en couche mince sur un substrat [Dormann 1977].

### Anisotropie résultante

Pour une particule d'un matériau donné, l'énergie d'anisotropie résultante est la somme des différentes énergies d'anisotropie magnétocristalline, de forme, de surface et magnétoélastique. Le poids des différentes contributions peut être très variable d'un système de nanoparticules

à l'autre. Dans le cas d'une forme ellipsoïdale, les anisotropies de forme et de surface sont uniaxiales et de même axe mais l'anisotropie de surface peut être négative. Si la symétrie cristalline est cubique, l'énergie d'anisotropie totale dépend de l'orientation de l'axe de l'ellipsoïde par rapport aux axes cristallins. Dès que la forme d'une particule s'éloigne de la sphéricité de 10 %, l'anisotropie de forme joue un rôle majeur puisqu'elle devient de l'ordre de grandeur de l'anisotropie magnétocristalline. Pour ce qui est de l'anisotropie magnétoélastique, elle est assez faible comparée à l'anisotropie magnétocristalline et de forme.

### 5.1.3 Effet de taille dans les nanostructures magnétiques

#### Domaines magnétiques

Les domaines de Weiss sont les plus petits domaines microscopiques continus d'un matériau ferromagnétique contenant une aimantation homogène, c'est à dire pour laquelle tous les spins sont orientés dans une direction donnée. À l'intérieur d'un échantillon, même monocristallin, plusieurs domaines de Weiss, de directions d'aimantation différentes, se juxtaposent généralement. Deux énergies magnétiques sont à l'origine de la formation de ces domaines. La première, l'énergie d'échange (à l'origine du ferromagnétisme), favorise une orientation parallèle des spins. La seconde, l'énergie magnétostatique (interaction dipolaire entre spins), incite les spins à suivre les lignes de champs d'induction bouclées au sein de l'échantillon et tend à former des régions de directions d'aimantation différentes [Micha 2002]. Ces domaines ainsi formés sont séparés par des parois de Bloch à l'intérieur desquelles les orientations de spin tournent progressivement, ce qui permet d'accommoder la discontinuité d'orientation magnétique d'un domaine à l'autre. Deux longueurs permettent de caractériser la compétition entre ces deux énergies : la distance de renversement (qui correspond à la largeur d'une paroi de Bloch)  $\delta_0$  et la longueur d'échange  $l_{ech}$ . La longueur d'échange représente la longueur en dessous de laquelle les interactions d'échange entre les moments atomiques dominent les effets du champ démagnétisant. Les spins du matériau ferromagnétique restent parallèles entre eux jusqu'à cette longueur caractéristique. Le paramètre de largeur d'une paroi de domaine  $\delta_0$  représente la distance selon laquelle les variations de l'orientation des spins sont corrélées. La largeur d'une paroi est déterminée par la compétition entre l'énergie d'échange, qui tend à imposer des spins parallèles (ce qui favorise les parois de domaines larges), et l'énergie d'anisotropie, qui tend à aligner les spins selon les axes faciles du matériau (ce qui favorise les parois de domaines étroites) [Portemont 2006]. Pour le fer et le cobalt pur, le diamètre théorique au dessus duquel une nanoparticule ne sera plus monodomaine est supérieur à 15 nm [Morrish 1965]. On supposera donc toujours, vu les tailles évaluées dans le chapitre précédent, que les nanoparticules qui font l'objet de cette thèse sont monodomaines.

### Modèle de Stoner-Wohlfarth

Le modèle de Stoner-Wohlfarth permet de modéliser le retournement de l'aimantation dans les particules monodomaines ferromagnétiques.

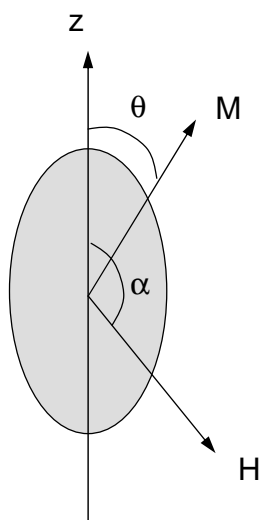


FIGURE 5.5 – Schéma montrant la géométrie du modèle de Stoner-Wohlfarth.

Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses :

- La température est supposée nulle.
- La particule est un ellipsoïde de révolution.
- Le grand axe de l'ellipsoïde coïncide avec une direction de facile aimantation.
- L'aimantation est homogène, son retournement aussi. On considère le moment de la particule comme un macrospin.
- L'anisotropie est de nature volumique, on néglige l'anisotropie de surface.

Les énergies mises en jeu lors du retournement de l'aimantation de la particule sont :

- l'énergie d'anisotropie magnétique de type uniaxiale  $E_{anisotropie}$  telle que  $E_{anisotropie} = K_u \sin^2 \theta$ , où  $K_u$  est la constante d'anisotropie uniaxiale de la particule, et  $\theta$  l'angle entre l'aimantation de la particule et son axe d'anisotropie.
- l'énergie Zeeman,  $E_{Zeeman}$  qui s'exprime par :  $E_{Zeeman} = -HM_s \cos(\alpha - \theta)$  où  $M_s$  est l'aimantation spontanée de la particule et  $\alpha$  l'angle entre l'axe d'anisotropie et le champ magnétique appliqué  $H$ .

L'énergie totale de la particule s'écrit donc :

$$E = E_{anisotropie} + E_{Zeeman} \quad (5.4)$$

$$= K_u \sin^2 \theta - HM_S \cos(\alpha - \theta) \quad (5.5)$$

On peut réécrire cette équation avec les coordonnées réduites  $e = E/K_u$  et  $h = HM_S/2K_u = H/H_a$  ou  $H_a$  représente le champ d'anisotropie de la particule et vaut  $2K_u/M_S$ . Après calcul on obtient :

$$M = M_s \cos(\alpha - \theta) \quad (5.6)$$

$$m = M/M_s = \cos(\alpha - \theta) \quad (5.7)$$

Pour un champ magnétique donné, on peut alors déterminer analytiquement les positions d'équilibre de l'aimantation et tracer les cycles d'hystérésis d'une particule uniaxiale pour différentes directions du champ magnétique appliqué (représentées par l'angle  $\alpha$ ) (figure 5.6).

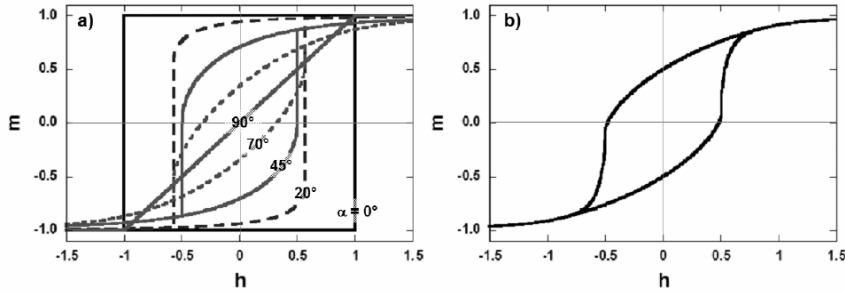


FIGURE 5.6 – Cycles d'hystérésis obtenus avec le modèle de Stoner-Wohlfarth pour : (a) une particule monodomaine d'anisotropie uniaxiale pour différentes directions du champ magnétique appliqué (représentées par l'angle  $\alpha = 0, 20, 45, 70$  et  $90^\circ$ ); (b) une assemblée de particules uniaxiales indépendantes, dont les axes d'anisotropie sont distribués aléatoirement dans tout l'espace. (Figure issue de la thèse de C. Portemont [Portemont 2006].)

Ce modèle s'applique dans le cas de particules isolées indépendante les unes des autres, dans ce cas les mesures réalisées sur une assemblée de nanoparticules homogène fournissent une information qui permet de remonter aux propriétés magnétiques de l'objet individuel. Mais il peut exister des interactions magnétiques entre nanoparticules qui modifie leur comportement magnétique, c'est notamment le cas de l'interaction dipolaire. Cette interaction inter-particule décroît suivant  $1/\Lambda^3$ , où  $\Lambda$  est la distance interparticule. Lorsque cette interaction est dominante, le retournement de l'aimantation est un phénomène collectif, qui peut être caractérisé par une

augmentation du rapport  $M_R/M_S$  jusqu'à des valeurs supérieures à 0.5. Qualitativement on considère généralement que le couplage dipolaire inter-particule est relativement faible dès que les particules sont espacées de plus de deux fois leur diamètre [Dormann 1981].

### Superparamagnétisme

Le comportement magnétique d'une particule ferromagnétique nanométrique monodomaine dépend du rapport entre l'énergie d'anisotropie  $K_{eff}V$ , somme des énergies d'anisotropie présentées ci dessus, et l'énergie thermique  $k_B T$  où  $K_{eff}$  est la constante d'anisotropie effective obtenue en divisant l'énergie d'anisotropie par le volume de la nanoparticule. Si  $k_B T > K_{eff}V$ , l'aimantation de la particule peut tourner librement en réponse aux variations de  $H$  et de  $T$ . Ce régime de fluctuations magnétiques est appelé superparamagnétisme. Il correspond à un paramagnétisme d'un spin géant, somme de tous les spins parallèles contenus dans la nanoparticule. L'anisotropie de la particule constitue une barrière d'énergie  $\delta E = K_{eff}V$  séparant deux états d'orientations possibles du moment, donnés par les deux directions de l'axe de facile aimantation. Le temps caractéristique du passage d'un minimum d'énergie à l'autre s'exprime par une loi d'Arrhenius.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff}V}{k_B T}\right) \quad (5.8)$$

où  $\tau_0$  est le temps caractéristique d'essai compris entre  $10^{-13}$  et  $10^{-9}$  s. Suivant le temps caractéristique de la mesure expérimentale  $\tau_{mes}$ , comparé à  $\tau$ , deux situations sont possibles :

- Si  $\tau_{mes} > \tau$ , la direction des moments fluctue au cours de la mesure et le comportement haute température de l'aimantation est superparamagnétique.
- Si  $\tau_{mes} < \tau$ , l'aimantation reste fixée pendant la mesure et les moments semblent bloqués (comportement basse température).

On définit pour un temps de mesure donné, la température de blocage comme la température limite entre ces deux situations :

$$T_B = \frac{K_{eff}V}{k_B \ln(\tau_{mes}/\tau)} \quad (5.9)$$

$T_B$  est d'autant plus grand que le volume de la particule ou que l'anisotropie magnétique sont grands et que le temps caractéristique est court. L'expression de  $T_B$  ci-dessus est valable dans le cas simple d'une rotation uniforme des moments sans interaction. Les températures de blocage de particules de Fe et de Co de 3 nm de rayon sont accessibles par des mesures d'aimantation au SQUID (voir partie Technique expérimentales de ce chapitre).

### Moment magnétique atomique

On s'intéresse dans cette partie bibliographique à l'évolution du moment magnétique  $m_{total}$  et de ses composantes orbitale et de spin (respectivement  $m_{orb}$  et  $m_{spin}$ ) quand la taille des

objets ferromagnétiques se réduit. Les travaux de l'équipe de W. A. de Heer sur des clusters libres ont montré l'importance de l'effet de taille sur le moment magnétique total, comme illustré sur la figure 5.7(a). Comparé au matériau massif, on observe que le moment magnétique par atome dans le cas de nanoparticules de cobalt augmente lorsque leur taille diminue (le même comportement est observé pour des agrégats de nickel et de fer [Billas 1994]).

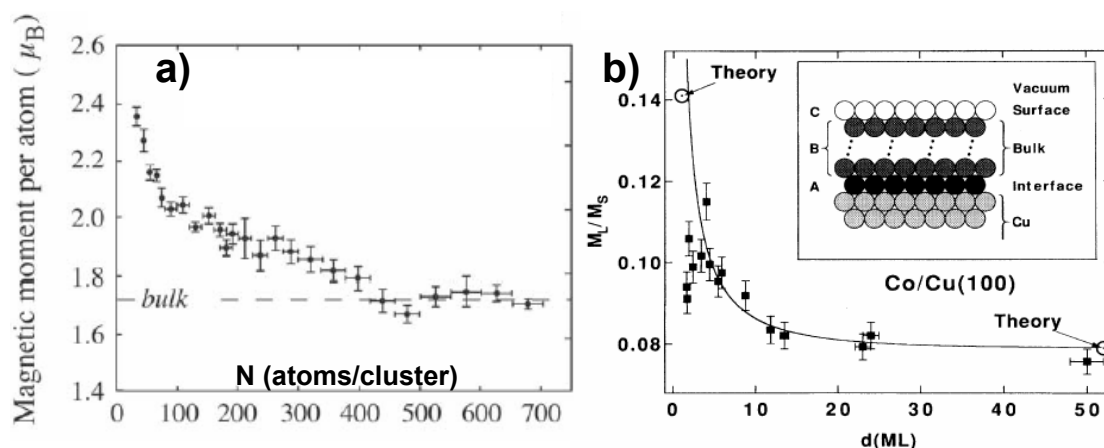


FIGURE 5.7 – (a) Évolution du moment magnétique par atome en fonction de la taille de nanoparticules de Co triés en masse [Billas 1994], le moment magnétique est mesuré par déflexion de Stern et Gerlach. b) Évolution du ratio  $m_l/m_s$  en fonction de l'épaisseur de la couche de Co en monocouche (ML) [Tischer 1995].

Lorsqu'on considère un atome libre, les valeurs du moment magnétique de spin et du moment magnétique orbital sont calculées à partir des règles de Hund qui sont dues aux interactions Coulombiennes au sein de la structure électronique de l'atome. Le cobalt possède 7 électrons de valence par atome dans la bande  $3d$ . Dans le cas où le matériau est complètement polarisé en spin up, 5 électrons peuplent la bande  $3d$  spin up et 2 électrons peuplent la bande  $3d$  spin down, il en résulte théoriquement un moment magnétique de  $3\mu_B$  par atome. Lorsque l'atome se situe dans un solide, dans le cas des métaux de transition  $3d$ , les effets du champ cristallin induisent une diminution de  $m_{spin}$  et un effondrement de  $m_{orb}$ . Dans le cas du Co, il en résulte une diminution du moment magnétique par atome jusqu'à environ  $1.7\mu_B$  /atome dans le massif (voir tableau 5.1). Dans une nanostructure ces effets d'hybridation sont moins importants que dans la situation du volume et les valeurs des moments rejoignent celles des atomes isolés, avec donc une augmentation des valeurs de  $m_{spin}$  et  $m_{orb}$ . Cet effet est plus marqué pour le moment magnétique orbital qui est proportionnel au rapport du couplage spin-orbite et de la largeur de la bande  $3d$  à l'origine du magnétisme [Kittel 1986]. Ainsi comparativement au massif, dans une nanostructure les effets d'hybridations sont réduits, la bande  $3d$  est plus étroite ce qui conduit à des valeurs plus élevées de  $m_{orb}$ . En effet, les travaux de M. Tischer *et al.* par XMCD sur des

dépôts de Co sur Cu (voir figure 5.7 (b)) ont montré que lorsqu'on considère un film magnétique ultramince, le moment orbital est plus grand que celui du volume. Cet effet a également été observé par P. Gambardella *et al.* sur des îlots de Co sur Pt (111) qui montre aussi que le moment magnétique orbital est plus sensible que le moment de spin à la diminution de la taille des îlots évoluant de  $0.15\mu_B/\text{atome}$  pour le cas du Co (hcp) à  $0.3\mu_B/\text{atome}$  pour des îlots de 40 atomes et  $1.1\mu_B/\text{atome}$  pour des atomes isolés. Le tableau 5.1 résume les différentes valeurs de  $m_{spin}$  et  $m_{orb}$  dans le cas des dépôts Co/Pt pour des couches minces, fils, îlots [Gambardella 2002]. Tout ceci traduit le rôle prépondérant des atomes de surface lorsque l'on réduit la taille conduisant à une hybridation moins prononcée, ce qui tend à augmenter le moment orbital et l'anisotropie de celui-ci. L'anisotropie magnéto-cristalline étant liée au moment orbital, il y aura donc une augmentation de l'énergie d'anisotropie magnétique au niveau des atomes les moins coordonnés. Les travaux de Z.-Q. Li *et al.* [Li 1993] ont montré que les effets de surface sont dominants. Ainsi dans un cluster de cobalt de forme icosaédrique de 13 atomes (un atome central, entouré d'une seule couche de 12 atomes), l'atome central de cobalt possède le même moment magnétique que dans le cobalt massif. Par ailleurs, F. W. Payne *et al.* ont montré que le moment magnétique suit une oscillation dans sa dépendance avec la taille de la nanoparticule qui est à relier directement au remplissage par couche électronique (les nombres magiques), [Payne 2007].

Récemment des calculs effectués sur des nanoparticules de CoPt et de FePt montrent la dépendance du moment magnétique par rapport à la structure géométrique. Il apparaît clairement que dans le cas du CoPt, les valeurs du moment magnétique peuvent varier avec la structure géométrique de la nanoparticule [Gruner 2008]. Comme le montre la figure 5.8 les valeurs semblent très proches pour des phases ordonnées qu'elles soient icosaédriques, décaédriques ou cuboctaédriques mais diminuent pour des configurations de type cœur / coquille (cœur de Co), la diminution étant d'autant plus importante que le cœur est pauvre en Pt.

Les alliages de CoPt ont d'abord été étudiés sous forme de couches minces [Parasote 1998] et en particulier sur des multicouches Co/Pt correspondant dans l'idéal à l'alliage de structure  $L1_0$ . La structure de ces alliages a une forte influence sur les propriétés magnétiques. La phase  $L1_0$  possède une symétrie tétragonale qui induit une forte énergie d'anisotropie magnétique. Cette énergie résulte de la forte polarisation des bandes  $5d$  du Pt combinée avec le couplage spin-orbite du Pt. Contrairement aux autres phases du système CoPt, la phase  $A1$ , possède une faible anisotropie magnétique liée à sa symétrie cubique et à son désordre chimique. Quand à la phase  $L1_2$ , elle est cubique faces centrées, et bien que possédant un ordre chimique, les alliages de CoPt possédant la phase  $L1_2$  sont ferromagnétiquement doux. Le tableau 5.1 reporte quelques données magnétiques pour ces différentes phases.



|   | $m_{spin}$ | $m_{orb}$  | $m_{total}$ | $\frac{m_{orb}}{m_{spin}}$ |
|---|------------|------------|-------------|----------------------------|
| Co 3D (nos résultats)   | 1.43       | 0.145      | 1.58        | 0.10                       |
| Co 3D [Gambardella 2002]  | 1.57       | 0.14       | 1.71        | 0.09                       |
| Co 3D [Hashimoto 1990]  | 1.55       | 0.15       | 1.70        | 0.10                       |
| Co 2D [Gambardella 2002]  | 2.03       | 0.31       | 2.34        | 0.15                       |
| Co 1D [Gambardella 2002]  | 2.08       | 0.68       | 2.76        | 0.33                       |
| Co (1 atome) *  | 3.00       | /          | 3.00        | /                          |
| Co <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub> 3D (>60nm) [Chang 2001]                     | 1.79       | 0.15       | 1.94        | 0.08                       |
| Co <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub> 3D (>60nm) LSDA [Chang 2001]                | 1.80       | 0.10       | 1.90        | 0.06                       |
| Co <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub> 3D L1 <sub>0</sub> 0° (40nm) [Grange 2000]  | 1.76(1.79) | 0.26(0.11) | 2.02        | 0.14                       |
| Co <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub> 3D L1 <sub>0</sub> 30° (40nm) [Grange 2000] | 1.76(1.79) | 0.24(0.09) | 2.00        | 0.14                       |
| Co <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub> 3D L1 <sub>0</sub> 45° (40nm) [Grange 2000] | 1.76(1.79) | 0.17(0.08) | 1.93        | 0.10                       |
| Co <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub> 3D L1 <sub>0</sub> 60° (40nm) [Grange 2000] | 1.76(1.79) | 0.11(0.05) | 1.87        | 0.06                       |
| Co <sub>25</sub> Pt <sub>75</sub> 3D anisotropic** 0° [Grange 1998]           | 1.44       | 0.30       | 1.74        | 0.21                       |
| Co <sub>25</sub> Pt <sub>75</sub> 3D anisotropic** 30° [Grange 1998]          | 1.44       | 0.26       | 1.70        | 0.18                       |
| Co <sub>25</sub> Pt <sub>75</sub> 3D anisotropic** 45° [Grange 1998]          | 1.44       | 0.23       | 1.67        | 0.16                       |
| Co <sub>25</sub> Pt <sub>75</sub> 3D anisotropic** 60° [Grange 1998]          | 1.44       | 0.21       | 1.65        | 0.15                       |
| Co <sub>25</sub> Pt <sub>75</sub> 3D L1 <sub>2</sub> [Grange 1998]            | 1.60       | 0.15       | 1.75        | 0.09                       |
| Co <sub>58</sub> Pt <sub>42</sub> NPs MgO [Favre 2006]                        | 0.60       | 0.15       | 0.74        | 0.25                       |
| Co <sub>58</sub> Pt <sub>42</sub> NPs Nb [Favre 2006]                         | 0.20       | 0.06       | 0.26        | 0.31                       |
| Co <sub>58</sub> Pt <sub>42</sub> NPs MgO [Tournus 2008b]                     | 0.93       | 0.16       | 1.09        | 0.170                      |
| Co <sub>56</sub> Pt <sub>44</sub> NPs a-C [Tournus 2008b]                     | 1.70       | 0.12       | 1.82        | 0.071                      |
| Co <sub>56</sub> Pt <sub>44</sub> NPs a-C (recuit) [Tournus 2008b]            | 1.91       | 0.18       | 2.09        | 0.063                      |

TABLE 5.1 – Valeurs de  $m_{spin}$ ,  $m_{orb}$ ,  $m_{total}$  pour le Co et le CoPt. Co 3D, correspond à du Co massif, Co 2D à une monocouche de Co sur du platine, et Co 1D à une chaîne unidimensionnelle de Co sur une surface vicinale (997) de Pt, \* 1 atome de Co le  $m_{spin}$  vaut  $3.0 \mu_B$  par atome soit la valeur maximale possible suivant le principe de Pauli. \*\* Mise en évidence d'une ségrégation du Pt en surface et donc formation de paires Co-Pt suivant la direction de croissance (111).

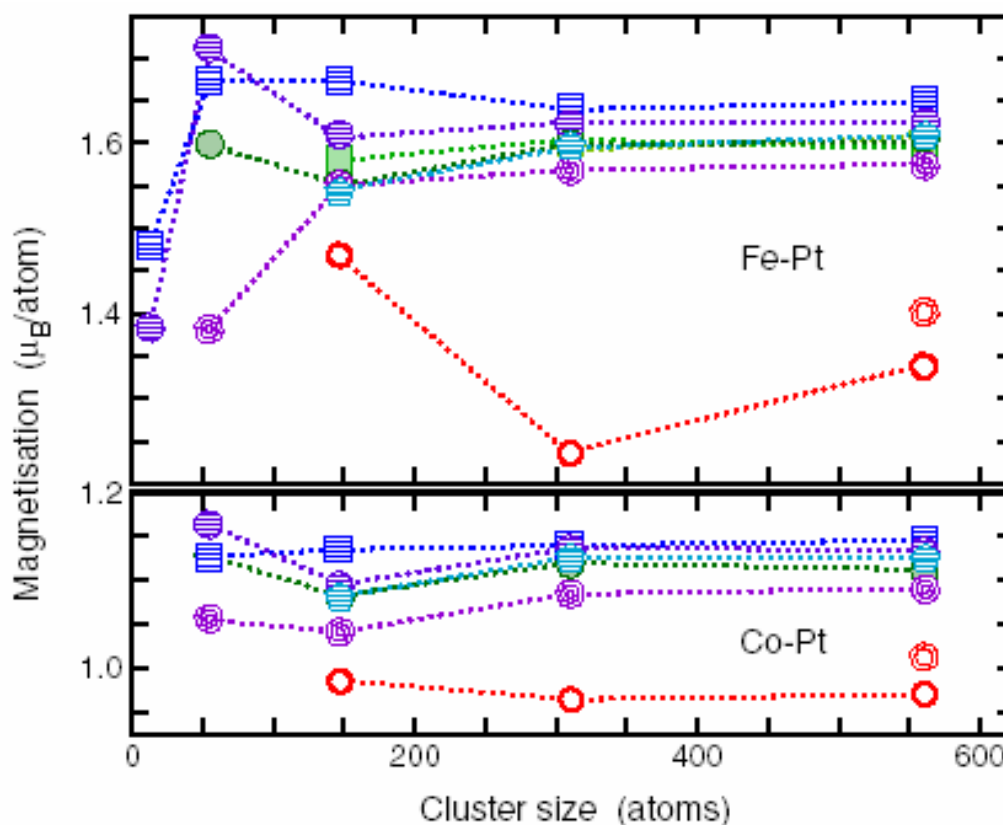


FIGURE 5.8 – Évolution du moment magnétique de spin (en  $\mu_B/\text{atome}$ ) des clusters de FePt et de CoPt en fonction de la taille pour différentes morphologies. Le moment magnétique est donné par atome (Co et Pt confondus). Le code couleur est le même que dans la figure 1.5 : les cercles se rapportent aux icosaèdres, les carrés aux cuboctaèdres et les pentagones aux décaèdres, la couleur rouge est attribuée aux structures de type cœur / coquille, le violet et le bleu aux structures chimiquement ordonnées, le vert aux structures chimiquement désordonnées. Cette figure est issue de la référence suivante [Gruner 2008].

## 5.2 Techniques expérimentales

### 5.2.1 Dichroïsme magnétique circulaire des rayons X

#### Généralités

Il y a 150 ans Faraday fut le premier à observer un effet magnéto-optique, il découvrit qu'en appliquant un champ magnétique selon la direction de propagation d'une lumière polarisée linéairement son plan de polarisation tournait [Grange 1999]. Le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD) est un autre effet de ce type. Lorsqu'un matériau présente du dichroïsme circulaire la probabilité d'excitation d'un électron est différente selon que l'onde incidente soit polarisée circulairement à gauche ou à droite. Dans le domaine des rayons X, l'électron excité provient d'un état de cœur. Un des avantages du XMCD est donc sa sélectivité chimique : les seuils d'absorption ayant des énergies caractéristiques pour chaque élément. Pour le magnétisme, les seuils d'absorption les plus intéressants sont ceux dont le niveau final est celui qui contribue le plus au magnétisme de l'élément sondé, par exemple le niveau  $d$  dans les métaux de transition (seuil d'absorption  $p \rightarrow d$ ) donc  $L_{2,3}$  ou  $M_{2,3}$ . Les seuils  $L_{2,3}$  sont séparés en énergie par le couplage spin-orbite. Il est montré qu'au seuil  $L_3$  les photons polarisés circulairement à gauche excitent 62.5% des électrons de spin up et 37.5% des électrons de spin down. Au seuil  $L_2$  25% des électrons de spin up et 75% des électrons de spin down sont excités par des photons polarisés circulairement à gauche (voir figure 5.9). Pour la polarisation droite les nombres sont inversés. À cause du couplage spin orbite, les photoélectrons émis sont polarisés en spin. Dans un matériau non magnétique la densité de spin up et down est la même et donc les absorptions  $\mu^+$  et  $\mu^-$  pour une polarisation gauche ou droite sont identiques. Pour un matériau magnétique, les densités de spin up et down sont différentes, une des deux polarisations est mieux absorbée il y a donc apparition d'un signal dichroïque.

Par définition on définit le spectre XMCD par la différence entre les spectres d'absorption des rayons X polarisés circulairement à droite et à gauche lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à la direction de propagation des photons incidents. C'est à dire :

$$\mu_{XMCD} = \mu^+ - \mu^- \quad (5.10)$$

où  $\mu_{XMCD}$  représente le signal dichroïque.

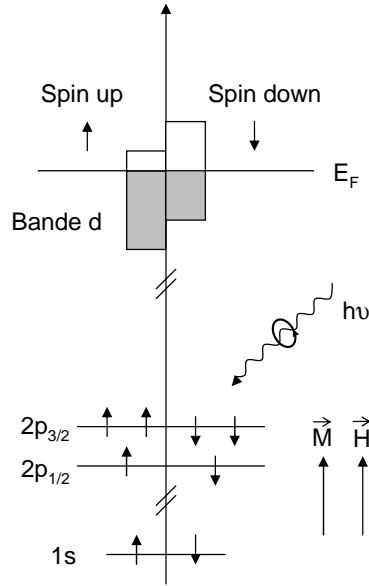


FIGURE 5.9 – Illustration d'une excitation 2p - 3d en XMCD.

Les règles de somme déterminées par B. T. Thole et P. Carra [Thole 1992, Carra 1993], permettent de déterminer les valeurs du moment magnétique orbital ( $m_{orb}$ ) et du moment magnétique de spin ( $m_{spin}$ ) à partir des spectres d'absorption XMCD dans le cas des éléments métalliques 3d (Co, Ni, Fe). Ces règles sont données par :

$$m_{orb} = -\frac{4 \int_{L_3+L_2} d\omega (\mu^+(\omega) - \mu^-(\omega))}{3 \int_{L_3+L_2} d\omega (\mu^+(\omega) + \mu^-(\omega))} (10 - n_{3d}) \quad (5.11)$$

$$m_{spin} = -\frac{6 \int_{L_3} d\omega (\mu^+(\omega) - \mu^-(\omega)) - 4 \int_{L_3+L_2} d\omega (\mu^+(\omega) - \mu^-(\omega))}{\int_{L_3+L_2} d\omega (\mu^+(\omega) + \mu^-(\omega))} \times (10 - n_{3d}) \left(1 + \frac{7\langle T_z \rangle}{2\langle S_z \rangle}\right)^{-1} \quad (5.12)$$

avec  $n_{3d}$  le nombre d'électrons dans la bande 3d,  $\langle T_z \rangle$  la valeur moyenne de l'opérateur magnétique dipolaire, et  $\langle S_z \rangle$  la valeur moyenne de l'opérateur du spin de l'électron  $S_z$ . Ces règles de somme permettent la détermination des moments à condition de connaître le

nombre de trous de la bande  $3d$ . La validité de ces règles de somme a été vérifiée par C. T. Chen *et al.* [Chen 1995] dans le cas des transitions  $L_2$  et  $L_3$  pour le fer et le cobalt, l'erreur sur  $m_{orb}$  et  $m_{spin}$  est de l'ordre de 7%. Ces erreurs sont dues en partie aux approximations suivantes :

- Les configurations initiales et finales lors de la transition ne sont pas toujours pures, il y a parfois des phénomènes d'hybridation et d'échange entre différentes couches.
- Dans la deuxième règle de somme la moyenne de l'opérateur dipolaire est considérée égale à zéro et alors :

$$m_{spin} = - \frac{6 \int_{L_3} d\omega (\mu^+(\omega) - \mu^-(\omega)) - 4 \int_{L_3+L_2} d\omega (\mu^+(\omega) - \mu^-(\omega))}{\int_{L_3+L_2} d\omega (\mu^+(\omega) + \mu^-(\omega))} (10 - n_{3d})$$

- Les niveaux de cœur ne sont pas sphériques.
- On ne tient pas compte du couplage d'échange des niveaux de cœur.
- On néglige les transitions d'un niveau  $p$  vers un niveau  $s$ .
- Les effets relativistes sont négligés.

Un bon outil d'évaluation des propriétés magnétiques de nos échantillon peut être le rapport  $m_{orb}/m_{spin}$  puisque dans le cas où la moyenne de l'opérateur dipolaire est considéré comme nulle on obtient :

$$\frac{m_{orb}}{m_{spin}} = - \frac{4 \int_{L_3+L_2} d\omega (\mu^+(\omega) - \mu^-(\omega))}{3 \int_{L_3} d\omega (\mu^+(\omega) - \mu^-(\omega)) - 4 \int_{L_3+L_2} d\omega (\mu^+(\omega) - \mu^-(\omega))} \quad (5.13)$$

Ce rapport permet de s'affranchir de la connaissance du nombre d'électrons [Imperia 2008]. Le XMCD est une technique expérimentale appropriée pour déterminer les moments magnétiques par élément. En effet dans le système CoPt les effets d'hybridation et de polarisation ont pour conséquence d'induire un moment magnétique sur le Pt, qui apporte une contribution magnétique dans la nanoparticule. De plus, le XMCD est la seule technique expérimentale permettant de séparer les contributions orbitales et de spin avec une bonne précision.

### Dispositif expérimental de la ligne de lumière

Les mesures de XMCD ont été réalisées au synchrotron BESSY (Berlin) sur la ligne UE46-PGM-1. L'originalité de cette ligne est d'utiliser un onduleur elliptique [English 2001] qui permet de polariser les rayons suivant quatre modes : circulaire (pour le XMCD), horizontal, vertical et linéaire<sup>2</sup>. L'optique est prévue pour fonctionner dans la gamme des rayons X mous entre 200 et 2000 eV. Les études XMCD sont donc possibles pour les métaux de transition (seuils  $L_2$  et  $L_3$ ) et pour les terres rares (seuils  $M_4$  et  $M_5$ ). Les échantillons sont placés dans une chambre UHV, la pression étant de  $10^{-10}$  mbar pendant les mesures, équipée d'un cryostat à l'hélium liquide permettant d'atteindre des températures très basses jusqu'à 4 °K. Le champ magnétique généré peut atteindre 7 T ce qui est largement suffisant pour saturer nos échantillons

2. <http://www.bessy.de/?idart=420&changelang=5>

les plus épais et les plus durs magnétiquement. Le dispositif UHV n'étant pas équipé d'une chambre d'évaporation, les échantillons doivent être élaborés au laboratoire et être protégés par une couche de protection de très faible épaisseur (alumine, voir chapitre 2).

Le signal XMCD a été obtenu à partir de la mesure du courant d'électrons secondaires (TEY pour Total Electron Yield), ce courant étant dans certaines limites proportionnel au coefficient d'absorption [Stöhr 2001]. Dans ce mode de détection, l'épaisseur sondée est de quelques nanomètres, la profondeur d'échappement des électrons étant comprise entre 2 et 5 nm pour les métaux  $3d$  comme le fer, le cobalt et le nickel [Regan 2001]. Pour accéder à des informations sur des épaisseurs plus importantes, la détection par transmission est alors une technique mieux adaptée. Avant toute analyse, il faut vérifier que ces spectres d'absorption ne présentent pas d'effet de saturation [Nakajima 1999], c'est à dire qu'il n'y a pas d'effet d'auto-absorption, autrement le courant mesuré n'est plus proportionnel au coefficient d'absorption mais à l'intensité de photon incident  $I_0$  [Idzerda 1994, Vogel 1994]. Ces effets de saturation<sup>3</sup> apparaissent lorsque la profondeur d'atténuation des rayons X ( $\lambda_x = 1/\mu(E)$ ) est inférieure ou du même ordre de grandeur que la profondeur d'échappement des électrons secondaires appelée  $\lambda_e$ . Dans notre cas les mesures ont été effectuées à une incidence de  $30^\circ$  par rapport à la normal de la surface de l'échantillon, donc la profondeur de pénétration des rayons X est relativement élevée et largement supérieure à  $\lambda_e$  ce qui nous permet de négliger les effets d'autoabsorption.

### Méthode d'analyse des données

La détermination des moments magnétiques du cobalt est effectuée à partir des spectres expérimentaux XMCD. La figure 5.10 illustre les différentes étapes nécessaires au traitement des données. À partir des spectres d'absorption  $\mu^+$  et  $\mu^-$  selon les deux hélicités il est possible de déterminer le signal XMCD qui est la différence de ces deux termes  $\mu^+ - \mu^-$  et la moyenne  $(\mu^+ + \mu^-)/2$ . L'aire intégrée du signal XMCD est séparée en deux contributions l'une provenant du seuil  $L_2$  et l'autre du seuil  $L_3$  donnant les contributions  $\Delta A_{L_2}$  et  $\Delta A_{L_3}$  respectivement. Il est nécessaire de soustraire le fond continu lié à ces transitions électroniques de l'intégrale de  $(\mu^+ + \mu^-)/2$ . Pour cela une fonction de type marche est utilisée [Chen 1995]. On obtient alors une aire qui permet de normaliser les spectres XMCD que l'on note  $A_{norm}$ , la détermination de cette aire constitue la plus grande source d'erreur pour la détermination des moments magnétiques [Wilhelm 2000]. Les moments magnétiques donnés par les règles de sommes peuvent alors s'écrire :

$$m_{spin} = -2 \frac{\Delta A_{L_3} - 2\Delta A_{L_2}}{2A_{norm}} (10 - n_{3d}) \quad (5.14)$$

---

3. Dans le cas de films minces, il existe des formules pour corriger ces effets de saturation [Nakajima 1999], mais dans le cas des nanoparticules la correction est plus compliquée car la matière n'est pas uniformément distribuée sur la surface [Wiedwald 2004]. Ces effets de saturation concernent surtout la détermination du moment magnétique orbital et affectent moins le moment magnétique de spin.

$$m_{orb} = -\frac{4 \Delta A_{L_3} + \Delta A_{L_2}}{3 \cdot 2A_{norm}} (10 - n_{3d}) \quad (5.15)$$

le rapport  $m_{orb}/m_{spin}$  devient :

$$\frac{m_{orb}}{m_{spin}} = \frac{2R + 1}{3R - 2} \quad (5.16)$$

avec :

$$R = \frac{\Delta A_{L_3}}{\Delta A_{L_2}} \quad (5.17)$$

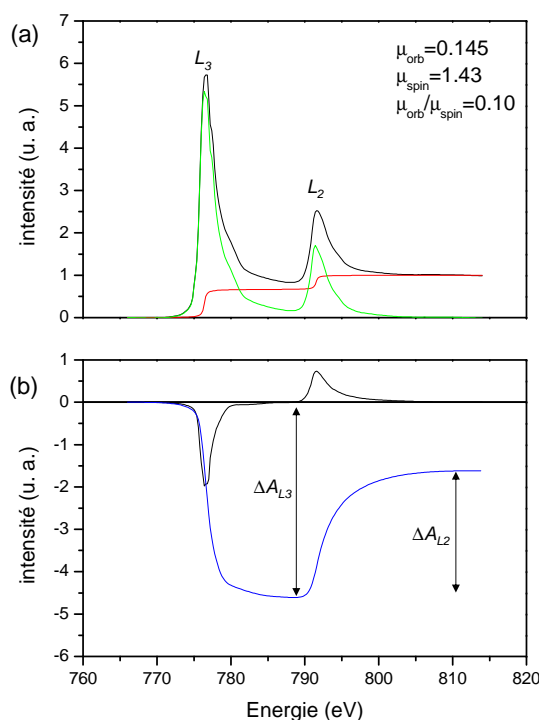


FIGURE 5.10 – (a) Spectre d'absorption au seuil  $L_2$  et  $L_3$  d'un échantillon de Co mesuré à 4 °K, en rouge on distingue la fonction de type marche permettant de soustraire le fond lié aux transitions électroniques (reporté dans le tableau 5.2) le spectre obtenu après normalisation est reporté en vert. (b) Le signal XMCD en noir est obtenu en faisant la différence des spectres d'absorption pour les deux types de polarisation circulaire. En bleu on distingue l'aire intégrée qui permet d'effectuer les calculs de  $m_{orb}$  et  $m_{spin}$ . Nous avons utilisé un nombre de trous égal à 2.49 [Guo 1994].

### Validation des mesures : Couche de cobalt

Nous avons élaboré un échantillon de cobalt épais (la quantité de matière étant de  $22 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>) recouvert par une couche d'alumine, la qualité cristalline de l'échantillon a été analysée au laboratoire par diffraction des rayons X en incidence rasante (figure 5.11). Les pics de diffraction sont caractéristiques du cobalt massif dans une structure hexagonale compact [JCPDS hcp] et différente de la structure cubique faces centrées<sup>4</sup> [JCPDS fcc].

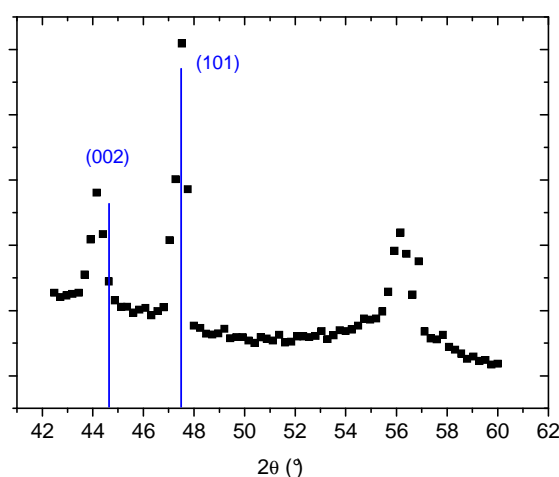


FIGURE 5.11 – Spectre de diffraction de la couche de Co épaisse obtenue pour un rayonnement d'énergie  $E_{RX} = 8040$  eV. En bleu sont indiqués les raies de diffraction du Co massif dans la structure hexagonale compact [JCPDS hcp].

Afin de valider la qualité de nos mesures par XMCD nous avons comparé nos résultats sur cet échantillon obtenus à 4 °K et à 300 °K présentés dans le tableau 5.2 avec ceux issus de la publication de C. T. Chen *et al.* [Chen 1995]. Dans cet article un film mince de Co (hcp) d'environ 6 nm d'épaisseur, a été élaboré et analysé in situ par XMCD en mode transmission. Les valeurs des  $m_{orb}$  et  $m_{spin}$  ont ensuite été calculées par les règles de somme énoncées au paragraphe précédent et comparées aux mesures de rapport gyromagnétique et à différents calculs théoriques : LSDA (Local Spin Density Approximation), SPR-LMTO (Spin Polarized Relativistic Linear Muffin Tin Orbital) et FLAPW (Full potential Linear Augmented Plane Wave) issus de différents travaux (reportés dans le tableau 5.2).

Les résultats montrent un bon accord entre nos mesures et celles de C. T. Chen *et al.* ou encore les mesures de rapport gyromagnétique de D. Bonnenberg *et al.* [Bonnenberg 1986]. En effet les erreurs sur  $m_{orb}$ ,  $m_{spin}$  et  $m_{orb}/m_{spin}$  sont de l'ordre de 5%. Pour les mesures à température ambiante l'erreur sur  $m_{orb}$  et donc sur  $m_{orb}/m_{spin}$  est plus importante, ceci

4. Il a été montré que le cobalt dans une structure cubique faces centrées ( $0.11 \mu_B$  par atome) possède un moment magnétique orbital différent de la phase hexagonale ( $0.14 \mu_B$  par atome) [Nakajima 1998].



étant dus aux effets d'agitation thermique qui diminuent la précision des mesures à 300 °K. Nos résultats, par comparaison avec ceux de C. T. Chen *et al.* [Chen 1995] obtenus dans des conditions UHV montrent que le capping par l'alumine ne change pas les valeurs de moment magnétique. Nos résultats sont aussi en accord avec ceux issus d'autres publications pour le Co massif ([Gambardella 2002]).

|   | $m_{spin}$ | $m_{orb}$ | $\frac{m_{orb}}{m_{spin}}$ |
|---|------------|-----------|----------------------------|
| XMCD nos travaux (T = 4°K)                            | 1.43       | 0.145     | 0.10                       |
| XMCD nos travaux (T = 300°K)                          | 1.52       | 0.199     | 0.13                       |
| Rapport gyromagnétique [Bonnenberg 1986]              | 1.52       | 0.147     | 0.97                       |
| OP-LSDA [Eriksson 1990, Soderlind 1992]               | 1.57       | 0.140     | 0.89                       |
| OP-LSDA (with OP off) [Eriksson 1990, Soderlind 1992] | 1.57       | 0.090     | 0.057                      |
| SPR-LMTO [Guo 1994]                                   | 1.60       | 0.087     | 0.54                       |
| FLAPW [Wu 1993, Wu 1994]                              | 1.58       | 0.071     | 0.45                       |
| XMCD C. T. Chen [Chen 1995]                           | 1.55       | 0.153     | 0.099                      |
| Gambardella [Gambardella 2002]                        | 1.57       | 0.14      | 0.09                       |

TABLE 5.2 – Valeurs du moment magnétique orbital, de spin et du ratio  $m_{orb}/m_{spin}$ . Comparaisons entre nos résultats et ceux rapportés dans différentes publications.

## 5.2.2 Magnétométrie SQUID

### Principe

Le magnétomètre à SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) est un détecteur de champ magnétique qui s'impose depuis sa découverte comme étant le plus sensible actuellement disponible. Ce dispositif consiste en un anneau supraconducteur en Nb interrompu par une ou deux zones normales de faible épaisseur. Le principe de fonctionnement est basé sur l'effet tunnel des porteurs de courant supraconducteur (l'effet Josephson) soumis à un champ magnétique à travers ces zones normales (dites jonctions normales ou liaisons faibles) [Bloyet 2008]. Il permet la mesure de flux magnétique pénétrant dans l'anneau par son effet sur les interférences quantiques. Cet anneau est un instrument très sensible pour la détection de très faibles changements de flux magnétiques, la résolution permet de mesurer des champs magnétiques de l'ordre de ( $10^{-10}$  Oe). Le SQUID est un gradiomètre du second ordre, il comporte 4 boucles supraconductrices (voir figure 5.12) permettant d'annuler les effets de flux statique et de gradient de champ (le champ terrestre par exemple). L'échantillon à mesurer est installé au bout d'une canne qui effectue un mouvement le long des 4 boucles qui sont raccordées à une bobine. Les variations de flux dans la bobine sont proportionnelles à l'aimantation de l'échantillon. La bobine va ensuite induire une variation de flux dans l'anneau supraconducteur (figure 5.12), qui est par la suite amplifiée et mesurée.

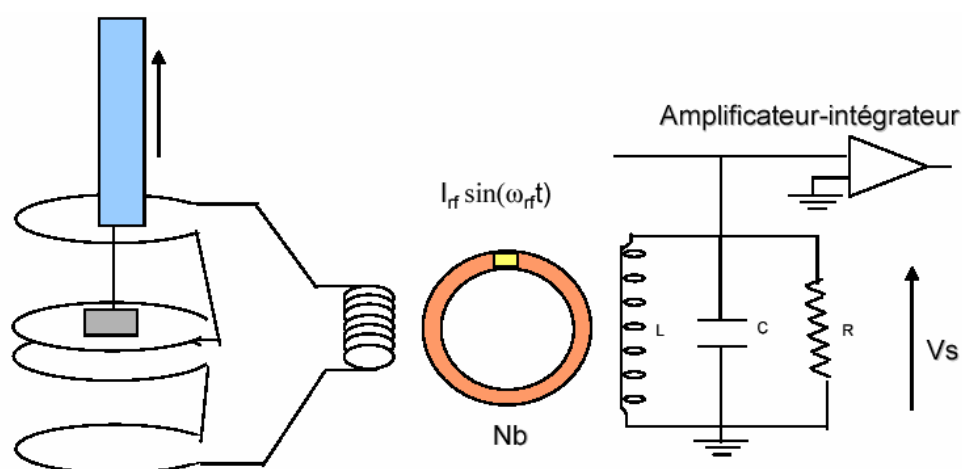


FIGURE 5.12 – Principe d'un SQUID

Les mesures ont été effectuées sur un appareil commercial de Quantum Design, modèle MPMS. La gamme de température accessible est de 2 à 400 °K avec un champ maximum de 5.5 T. Ces mesures ont été réalisées au Groupe d'Étude de la Matière Condensée (GEMaC) à Versailles en collaboration avec N. Keller et Y. Dumont, et à l'Institut Néel à Grenoble en collaboration avec A. Ramos et H. C. N. Tolentino.

#### Protocole de mesures ZFC-FC :

Les courbes ZFC-FC (Zero Field Cooled - Field Cooled) permettent d'obtenir des informations sur le comportement magnétique de l'échantillon analysé. Le protocole est le suivant : Une fois l'échantillon placé dans le magnétomètre, on effectue un balayage en champ en mesurant l'aimantation. La valeur de champ pour laquelle l'aimantation est nulle est appelée champ résiduel, cette valeur est typiquement d'une dizaine d'Oe. Ce champ est appliqué pour la partie ZFC (Zero Field Cooling), l'échantillon est ensuite refroidi à l'aide d'un système cryogénique (azote liquide et hélium liquide) de la température ambiante jusqu'à une température de 5 °K à une vitesse de 5 ° par minute. Une fois la température stabilisée, un champ est appliqué (typiquement 200 Oe), la mesure commence et la température est augmentée. On effectue deux mesures par pas de 2° jusqu'à température ambiante. À 5 °K les moments magnétiques des particules vont être bloqués et sont orientés aléatoirement. Lors du réchauffement sous champ, une partie des moments magnétiques se réorientent sous l'influence de ce dernier. L'aimantation mesurée,  $M$ , augmente et atteint une valeur maximale,  $M_{max}$ , pour une température  $T_B$ , qui correspond à la température de blocage de l'échantillon. Elle indique un équilibre entre l'énergie d'anisotropie magnétique (qui a tendance à aligner les moments magnétiques) et l'énergie d'agitation thermique (qui a tendance à les désorganiser). Au-delà de  $T_B$  le désordre thermique l'emporte, les

moments magnétiques peuvent fluctuer, c'est l'état superparamagnétique, l'aimantation diminue jusqu'à la température ambiante. Ensuite dans la partie FC (Field Cooling) l'échantillon est refroidi de la même façon que dans le processus ZFC mais avec un champ appliqué afin d'atteindre l'aimantation à saturation de l'échantillon. La courbe ZFC et FC se superposent pour des températures supérieures à la température de blocage (voir figure 5.13). Lorsque la température est inférieure à  $T_B$  toute les nanoparticules ont leur moment orienté suivant le champ  $H$ , l'aimantation prend une valeur maximale.

Dans le cas d'une assemblée de nanoparticules, ayant une distribution en taille<sup>5</sup>, il y a une distribution de  $T_B$  conduisant à un élargissement du pic de la courbe ZFC.

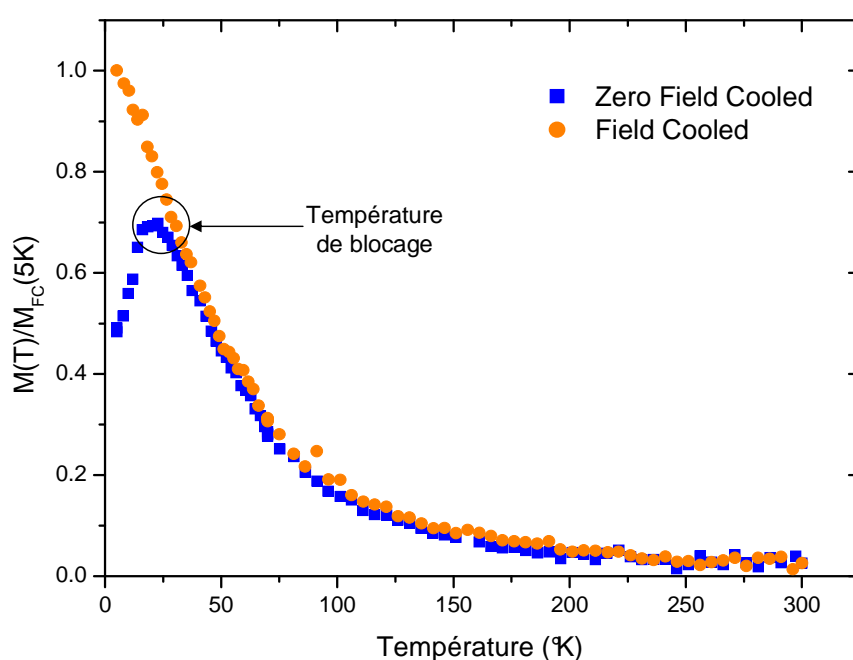


FIGURE 5.13 – Mesure d'aimantation effectuée durant le cycle ZFC-FC sur une assemblée de nanoparticules de CoPt. L'axe des ordonnées ( $M(T)/M_{FC}(5K)$ ) représente l'aimantation mesurée normalisée par l'aimantation maximale mesurée dans la partie Field Cooled à 5 °K.

### Protocole de mesures M-H

Ce protocole de mesure consiste à faire varier un champ  $H$  et à mesurer l'aimantation  $M$ . Lorsqu'un champ magnétique  $H$  est appliqué à un matériau ferromagnétique massif, celui-ci s'aimante par déplacement de parois de Bloch (parois de domaine). Si le champ est suffisam-

5. ou plus généralement une distribution d'anisotropie magnétique, qui peut être induite par une inhomogénéité de composition, de structure, de forme.

ment faible ces déplacements de parois sont réversibles. Si le champ appliqué  $H$  dépasse une certaine valeur critique, les déplacements des parois sont alors brutaux et irréversibles. Si le champ appliqué  $H$  est suffisamment élevé, l'aimantation augmente par rotation des domaines de Bloch et tend à atteindre une aimantation maximale qui est l'aimantation à saturation  $M_S$ . Tous les moments sont parallèles à  $H$ . Arrivé à saturation, si l'on fait continuellement décroître le champ  $H$ , l'aimantation décroît de manière lente pour atteindre une aimantation rémanente  $M_R$  pour  $H = 0$ . Cette aimantation rémanente  $M_R$  ne peut-être réduite à une aimantation nulle qu'en appliquant un champ opposé à l'aimantation  $-H_C$ . Le champ  $-H_C$  nécessaire pour annuler l'aimantation est appelé champ coercitif [Legrand 2001]. Si l'on continue à appliquer un champ  $-H$  l'aimantation sature à nouveau. Si on augmente à nouveau le champ, l'aimantation va passer par  $M = 0, H = H_C$  puis va à nouveau saturer. Le cycle d'hystérésis donnant l'aimantation d'un matériau en fonction du champ appliqué, s'obtient sur le domaine (O,H); (H,-H); (-H,H) et en mesurant les variations de son aimantation (voir figure 5.4). Il faut appliquer un champ suffisamment élevé pour saturer l'échantillon, sinon on obtient un cycle mineur et l'information obtenue est partiellement fautive. En effectuant des mesures dans et hors du plan il est possible de sonder l'anisotropie de l'échantillon.

## 5.3 Nano-alliages

Des nanoalliages de  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  ont été élaborés (voir chapitre 2) par co-dépôt de cobalt et de platine, puis protégés par une couche fine d'alumine. À partir de ces échantillons, nous avons étudié les effets de composition, de taille et de recuit sur les propriétés magnétiques.

### 5.3.1 Effet de composition

La figure 5.14 montre la valeur du rapport  $m_{orb}/m_{spin}$  pour nos différents échantillons ainsi que les valeurs issues de plusieurs publications pour des compositions variables. Nos résultats montrent une variation linéaire de  $m_{orb}/m_{spin}$  avec la composition, attribuée à un effet d'environnement chimique. Cette augmentation linéaire est attribuée à une modification de l'environnement local autour des atomes de cobalt. L'augmentation de la concentration de Pt et donc l'augmentation du nombre d'atomes de platine au voisinage de chaque atome de Co (puisque les nanoparticules sont désordonnées chimiquement), a pour conséquence de faire varier l'hybridation entre les orbitales  $3d$  du Co par les orbitales  $5d$  induisant une polarisation en spin. Pour le platine, la bande  $5d$  étant caractérisée par un couplage spin-orbite élevé ceci conduit à l'apparition d'un moment orbital sur les atomes de Pt et donc à une augmentation du rapport  $m_{orb}/m_{spin}$ .

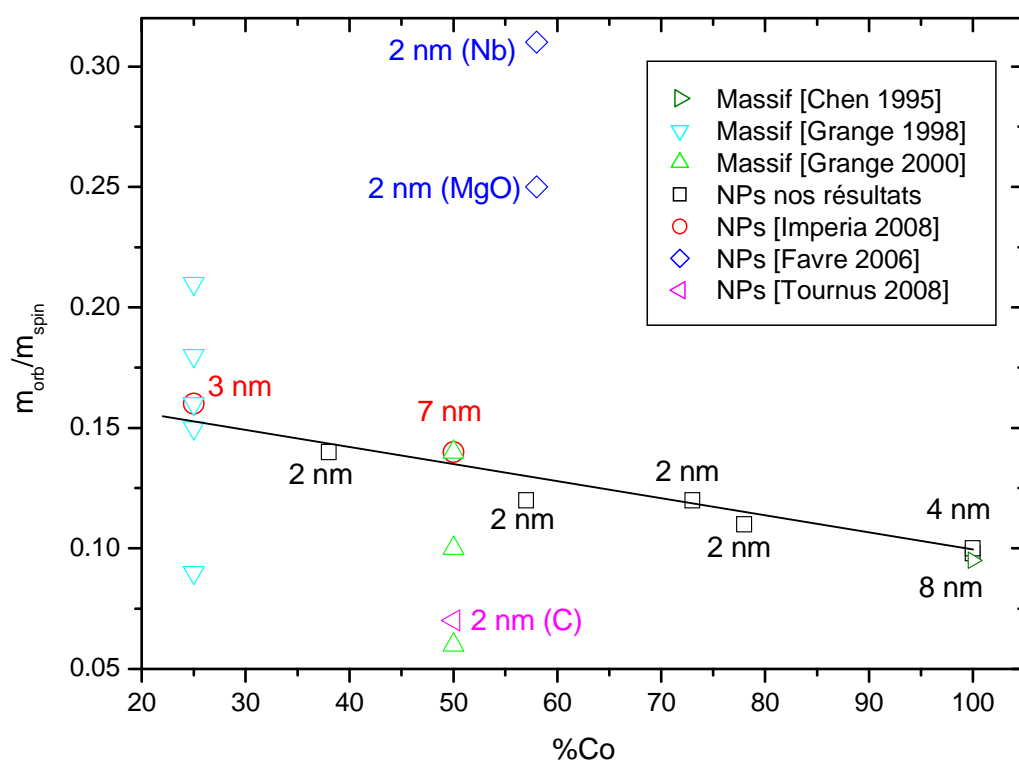


FIGURE 5.14 – Variation du rapport  $m_{orb}/m_{spin}$  en fonction de la composition des échantillons, comparaison entre nos échantillons et la bibliographie. Échantillons massifs [Chen 1995, Grange 1998, Grange 2000], nanoparticules élaborées par LECBD en matrice de Nb [Favre 2006], MgO [Favre 2006], Carbone amorphe [Tournus 2008b], nanoparticules élaborées par méthode chimique [Imperia 2008]. Le diamètre des nanoparticules est indiquée sur la figure.

De plus on peut remarquer que les résultats pour les échantillons élaborés par méthode chimique [Imperia 2008] sont en accord avec ce comportement. Par ailleurs, la tendance des échantillons massifs montre également une augmentation de ce rapport pour les compositions riche en platine [Chen 1995, Grange 1998, Grange 2000]. Dans le cas des mesures de W. Grange, il faut noter que sont répertoriées plusieurs mesures réalisées à différents angles faisant ainsi varier les valeurs de  $m_{orb}$  et par conséquent de  $m_{orb}/m_{spin}$ , puisque l'échantillon présentait une orientation préférentielle donc une forte anisotropie. Les résultats obtenus sur des nanoparticules de cobalt platine dans divers types de matrice (Nb, MgO, C amorphe) réalisés par L. Favre *et al.* et F. Tournus *et al.* ont été ajoutés sur cette figure. Nous remarquons que les valeurs de L. Favre *et al.* sont largement supérieures à nos valeurs et aux valeurs de W. Grange *et al.*. La raison est qu'une diminution de  $m_{spin}$  a été mesurée dans ces échantillons du fait d'une interaction agrégat

/ matrice. En effet il semblerait que des atomes de la matrice de MgO ou de Nb puissent diffuser sur une ou plusieurs monocouches de la nanoparticule ayant pour conséquence de diminuer son volume magnétique effectif [Favre 2004]. Cette diminution du moment magnétique de spin n'est pas observée par F. Tournus *et al.* [Tournus 2008a], qui obtiennent un rapport  $m_{orb}/m_{spin}$  dans la même gamme que W. Grange *et al* [Grange 2000].

Un tel effet de composition a également été observé expérimentalement par résonance ferromagnétique dans des nanoparticules de FePt [Ulmeanu 2004] et par des calculs dans les alliages  $XPt$ ,  $X$  étant Fe, Co, ou Ni. [Antonov 2001]. Il semblerait donc que l'ajout de platine jusqu'à des valeurs de 75% atomique favorise l'augmentation du rapport  $m_{orb}/m_{spin}$ .

### 5.3.2 Effet de taille

La figure 5.15 montre les courbes d'aimantation de deux échantillons de composition  $Co_{50}Pt_{50}$  pour deux quantités de matière  $Q$  différentes ( $Q = 10.4 \times 10^{15}$  et  $Q = 2.3 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>). Ceci correspond à des tailles de particules autour de 1.3 et 2.6 nm respectivement. Dans les deux cas les nanoparticules sont chimiquement désordonnées. Les mesures d'aimantation ont été réalisées à 5 °K et 300 °K (voir figure 5.15). À température ambiante pour l'échantillon de  $Q = 2.3 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>, nous n'avons pas détecté de signal magnétique. À 5 °K, malgré un signal très faible, la courbe d'aimantation présente un cycle d'hystérésis (voir figure 5.15(a)) ce qui indique que des nanoparticules sont dans un état ferromagnétique, le champ coercitif a été évalué à 150 Oe, l'aimantation à saturation à  $3 \times 10^{-6}$  emu/cm<sup>2</sup> et l'aimantation rémanente à  $5 \times 10^{-7}$  emu/cm<sup>2</sup> (voir tableau 5.3). La figure 5.15(b) montre le cycle d'aimantation de l'échantillon de  $Q = 10.4 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> mesuré à 5 °K typique d'un comportement ferromagnétique, le champ coercitif est de 900 Oe ce qui est largement supérieur à celui de l'échantillon précédent. L'aimantation à saturation est de  $9.3 \times 10^{-5}$  emu/cm<sup>2</sup>, soit une valeur 30 fois supérieure à celle de l'échantillon précédent ce qui s'explique en partie par la forte quantité de cobalt présente dans cet échantillon. L'aimantation rémanente est de  $6.6 \times 10^{-5}$  emu/cm<sup>2</sup>. À température ambiante (voir figure 5.15 (b) et tableau 5.3), ces valeurs diminuent et il est difficile de conclure si la courbe d'aimantation présente un cycle d'hystérésis et donc si des nanoparticules sont dans un état ferromagnétique. Afin de déterminer le comportement en température de cet échantillon nous avons réalisé une mesure ZFC-FC (figure 5.16) selon le protocole décrit dans la partie "techniques expérimentales" de ce chapitre.

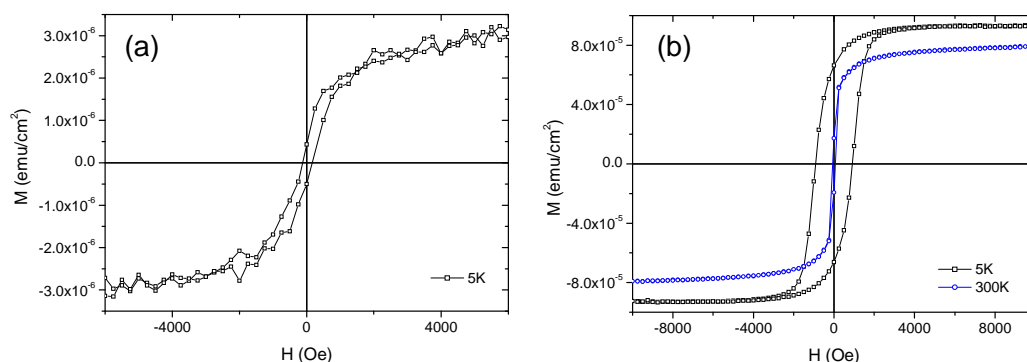


FIGURE 5.15 – Courbes d'aimantation (a) de l'échantillon  $Co_{50}Pt_{50}$  ( $Q = 2.3 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>), mesurée à 5 °K, et de l'échantillon  $Co_{50}Pt_{50}$  ( $Q = 10.4 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>), mesurée à 5 °K et 300 °K (b).

| $Q$ (atomes/cm <sup>2</sup> ) | $T$ (°K) | $M_S$ (emu/cm <sup>2</sup> ) | $M_R$ (emu/cm <sup>2</sup> ) | $H_C$ (Oe) | $T_B$ (°K) | $m_{tot}$ |
|-------------------------------|----------|------------------------------|------------------------------|------------|------------|-----------|
| $2.3 \times 10^{15}$          | 5        | $3. \times 10^{-6}$          | $5 \times 10^{-7}$           | 150        | /          | 0.26      |
| $10.4 \times 10^{15}$         | 5        | $9.3 \times 10^{-5}$         | $6.6 \times 10^{-5}$         | 900        | 70         | 1.86      |
| $10.4 \times 10^{15}$         | 300      | $8.0 \times 10^{-5}$         | $1.8 \times 10^{-5}$         | /          | 70         | 1.60      |

TABLE 5.3 – Paramètres magnétiques des échantillons  $Co_{50}Pt_{50}$  de différentes quantités de matière élaborés à température ambiante, voir figure 5.15 et 5.16. ( $T$  (°K) indique la température à laquelle l'échantillon a été mesuré, le moment magnétique total est donné en  $\mu_B$ /atome).

La partie ZFC de la figure 5.16 montre une augmentation de  $M(T)/M_{FC}(5K)$  jusqu'à une température d'environ 70 °K, cette augmentation correspond à une orientation des macrospins suivant le champ appliqué, mais on remarque que l'aimantation mesurée ne diminue pas significativement après avoir atteint son maximum. Ce phénomène pourrait être lié au fait que le champ appliqué lors de la mesure était trop élevé et donc, ait induit une forte augmentation de l'aimantation mesurée. On peut alors supposer que si la mesure avait été effectuée à un plus faible champ, la forme de la courbe ZFC serait plus ressemblante à celle de la figure 5.13. De plus on remarque que la courbe FC ne se superpose pas exactement à la courbe ZFC pour les températures supérieures à 70 °K, une explication à ce phénomène est qu'il pourrait exister dans cet échantillon des nanoparticules avec une très forte anisotropie magnétique et donc restant ferromagnétiques jusqu'à des températures élevées, bien que nous n'ayons pas détecté de cycle d'hystérésis à 300 °K.

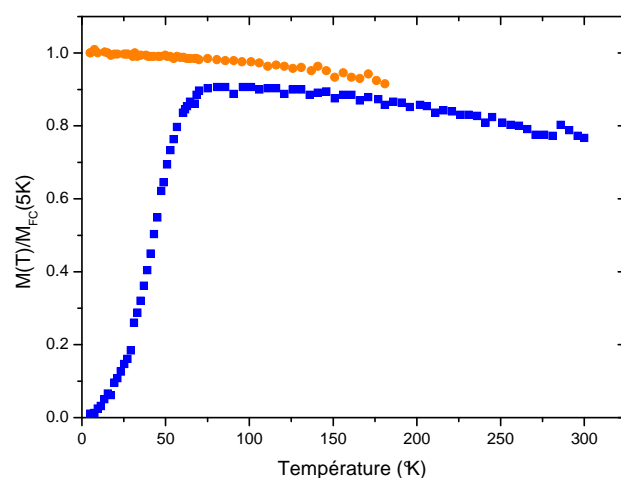


FIGURE 5.16 – Courbe Zero Field Cool / Field Cool de l'échantillon  $Co_{50}Pt_{50}$  ( $Q = 10.4 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>).

À partir des valeurs d'aimantation à saturation à basse température et connaissant les quantités d'atomes par unité de surface nous avons calculé le moment magnétique porté par les atomes<sup>6</sup> (en faisant l'approximation que le platine ne porte aucun moment magnétique). Nous obtenons  $m_{tot} = 0.29\mu_B/\text{atome}$  pour l'échantillon de plus faible taille de nanoparticules et  $1.86\mu_B/\text{atome}$  pour l'autre échantillon (tableau 5.3). Bien que la détermination du moment magnétique par atome à partir de l'aimantation induise une forte incertitude (incertitudes sur la mesure SQUID, la surface de l'échantillon, l'homogénéité des nanoparticules sur le substrat, la quantité de matière déterminée par RBS) la valeur obtenue de  $0.29\mu_B/\text{atome}$  est faible, notamment par comparaison avec les échantillons massifs : pour le cobalt ( $1.7\mu_B/\text{atome}$ ), pour l'alliage cobalt platine  $1.9\mu_B/\text{atome}$  (voir tableau 5.1). La quantité de matière de cet échantillon est faible et on s'attend à obtenir des nanoparticules de 1.4 nm de diamètre soit environ 130 atomes. À cette taille 65% des atomes sont en surface et sont donc fortement susceptibles de réagir avec leur environnement, la diminution du moment magnétique par atome pourrait être causée par la matrice d'alumine. En effet cette matrice pourrait avoir un effet sur le magnétisme des nanoparticules via une possible diffusion de l'aluminium ou de l'oxygène en extrême surface ou la formation de liaison métal / matrice, cependant nous n'avons pas détecté ce type de liaisons par XPS (voir figure 2.11). Un tel effet a déjà été observé par L. Favre *et al.* [Favre 2004] pour des nanoparticules de CoPt en matrice de Nb ( $0.26\mu_B/\text{atome}$ ), et de MgO ( $0.74\mu_B/\text{atome}$ ) par XMCD. Dans ces travaux l'explication de cette diminution a été attribuée à la diffusion de Nb ou de MgO sur les premières monocouches de surface de la nanoparticule de CoPt ayant pour conséquence de diminuer son volume magnétique total. Tout se passe donc comme si les atomes de cobalt de surface ne portaient aucun moment magnétique. Pour l'échantillon de forte

6. sachant que  $1000 \text{ emu} = 1 \text{ A.m}^2$ , et  $1\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$  ou  $\text{A.m}^2$



quantité de matière ( $Q = 10.4 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>), le moment magnétique est de  $1.86\mu_B$  atome. Il y a un bon accord avec les résultats structuraux indiquant que les nanoparticules forment un alliage (dans la phase A1). Il semblerait donc que les moments magnétiques soient semblables à ceux du massif pour des nanoparticules de l'ordre de 2.5 nm (700 atomes) ce qui est en accord avec les travaux de I. M. L. Billas *et al.* [Billas 1994].

D'après les courbes d'aimantation de la figure 5.15(b) le rapport  $M_R/M_S$  a été déterminé, nous avons obtenu  $M_R/M_S = 0.71$  à 5 °K. D'après la théorie de Stoner-Wohlfarth, dans le cas de nanoparticules sans interactions et orientées aléatoirement,  $M_R/M_S = 0.5$  à basse température cette valeur diminuant lorsque la température augmente (il s'agit du modèle du macrospin isolé [Stoner 1948]). Le fait d'obtenir une valeur légèrement supérieure peut être lié à la présence d'un couplage dipolaire entre les nanoparticules. Pour cet échantillon, la taille des nanoparticules a été évaluée à 2.6 nm et la distance entre particules  $\Lambda$  est d'environ 3.1 nm. De plus la forte coalescence des nanoparticules laisse supposer que l'existence du couplage dipolaire est tout à fait crédible. Un autre résultat semble confirmer la présence d'un couplage dipolaire pour cet échantillon, il s'agit de la forte température de blocage mesurée. En effet il a été montré que la température de blocage était augmentée par la présence de couplage dipolaire inter-particules [Dai 2000, Garcia 2000, Bae 2007], et des simulations ont montré que la température de blocage de nanoparticules de Co évoluait suivant  $\Lambda^{-3}$  ou  $\Lambda$  représente la distance entre nanoparticules [Kechrakos 2002]. En revanche pour l'échantillon de faible quantité de matière ( $Q = 2.3 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>), le rapport  $M_R/M_S$  est de 0.17, ce qui signifie que le couplage dipolaire est très probablement inexistant ce qui semble en accord avec les images de microscopie électronique indiquant des nanoparticules isolées avec des distances inter-particules d'environ 2.7 nm. Le fait d'obtenir un très faible rapport  $M_R/M_S$  peut être causé par la présence d'une population de nanoparticules dans un état non ferromagnétique (probablement paramagnétique ou superparamagnétique).

Ces résultats mettent en évidence une transition d'un comportement classique défini par le modèle de Stoner-Wohlfarth vers un comportement collectif des nanoparticules, où le retournement de l'aimantation ne se fait plus indépendamment des autres nanoparticules [Allia 2001, Chen 2004a]. Des travaux supplémentaires seraient nécessaires pour étudier les tailles et distances critiques de l'apparition de ce couplage.

### 5.3.3 Effet du recuit

Afin d'obtenir la structure chimiquement ordonnée, des recuits ont été réalisés sur les nanoparticules, la phase L1<sub>0</sub> possédant les propriétés les plus intéressantes du système cobalt platine [Ersen 2003].

**Recuit à 400°C**

Un échantillon dont la quantité de matière déposée est  $Q = 3.7 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> pour une composition Co<sub>38</sub>Pt<sub>62</sub> a été élaboré puis recuit à 400°C pendant 2 heures ce qui correspond à des nanoparticules d'environ 4 nm de diamètre. Des mesures par SQUID ont été réalisées à 5 °K et à température ambiante (voit figure 5.17). À basse température la courbe d'aimantation montre un cycle d'hystérésis mais cependant il apparait que le champ coercitif est relativement faible (250 Oe), et le rapport  $M_R/M_S$  est de 0.19 soit largement inférieur à 0.5. Il est donc probable que certaines nanoparticules soient dans un état superparamagnétique et qu'il n'y ait pas de couplage dipolaire. La température de blocage déterminée d'après la mesure ZFC-FC est de 25 °K (voir figure 5.18). Étant donnée la distribution en taille élargie induite par le recuit à 400°C pendant 2h, il est possible qu'il y ait une large distribution d'anisotropie magnétique induite par la taille. De plus, on peut supposer que la coalescence provoquée par le recuit est à l'origine de particules maclées ou présentant des défauts structuraux (voir chapitre 4). Ces défauts structuraux peuvent être à l'origine d'une diminution de l'anisotropie magnétique et donc induire la présence de particules superparamagnétiques même à 5 °K. À température ambiante un champ coercitif non nul est observé (40 Oe), ce qui montre que certaines nanoparticules sont encore ferromagnétiques, confirmant l'élargissement de la distribution d'anisotropie magnétique induite par le recuit. Le moment magnétique par atome déduit des mesures SQUID en considérant uniquement les atomes de Co comme atomes "magnétiques" est très élevé à 5 °K, nous obtenons  $2.14\mu_B$ /atome, soit une valeur supérieure au moment magnétique du Co dans l'alliage massif. Une explication possible à cette valeur est qu'il pourrait y avoir un moment magnétique induit sur le platine.

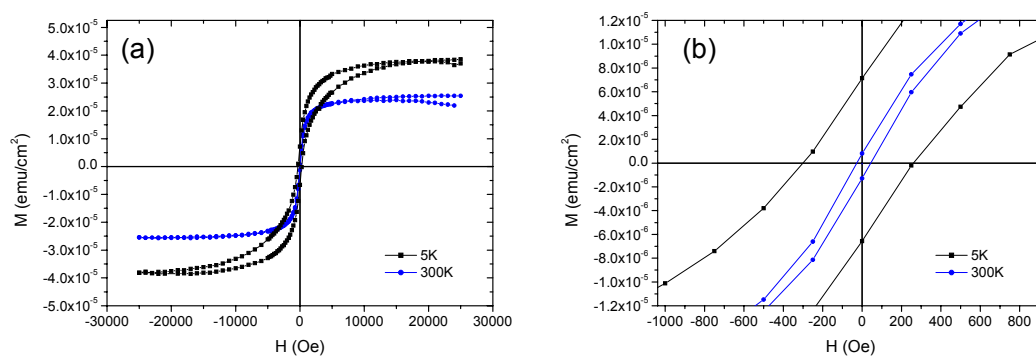


FIGURE 5.17 – (a) Courbes d'aimantation de l'échantillon Co<sub>38</sub>Pt<sub>62</sub> ( $Q = 3.7 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>) recuit à 400 °C pendant 2 heures, mesurée à 5 et 300 °K, (b) zoom de (a).

| $Q$ (atomes/cm <sup>2</sup> ) | $T$ (°K) | $M_S$ (emu/cm <sup>2</sup> ) | $M_R$ (emu/cm <sup>2</sup> ) | $H_C$ (Oe) | $T_B$ (°K) | $m_{tot}$ |
|-------------------------------|----------|------------------------------|------------------------------|------------|------------|-----------|
| $3.7 \times 10^{15}$          | 5        | $3.8 \times 10^{-5}$         | $0.7 \times 10^{-5}$         | 250        | 25         | 2.14      |
| $12.0 \times 10^{15}$         | 5        | $11.0 \times 10^{-5}$        | $6.7 \times 10^{-5}$         | 11000      | /          | 2.66      |

TABLE 5.4 – Paramètres magnétiques de l'échantillon  $Co_{38}Pt_{62}$  ( $Q = 3.7 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>) recuit à 400°C et de l'échantillon  $Co_{50}Pt_{50}$  ( $Q = 12.0 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>) recuit à 750°C. ( $T$ (°K) indique la température à laquelle l'échantillon a été mesuré, le moment magnétique est donné en  $\mu_B$ /atome).

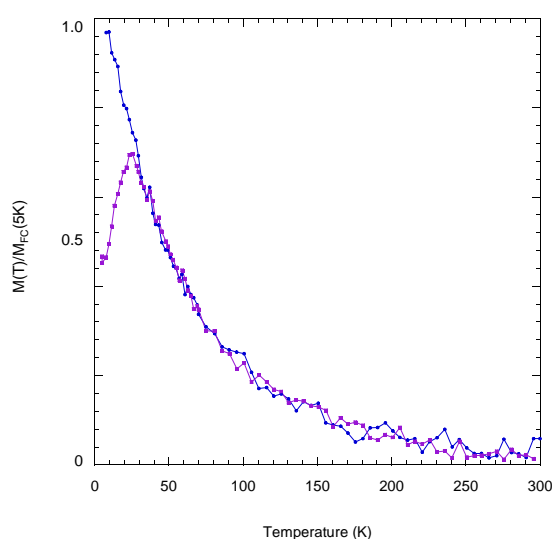


FIGURE 5.18 – Courbe ZFC-FC de l'échantillon  $Co_{38}Pt_{62}$  ( $Q = 3.7 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>) recuit à 400 °C pendant 2 heures.

Les moments magnétiques ont été mesurés par XMCD pour cet échantillon (voir tableau 5.4), nous avons obtenus  $m_{orb} = 0.39$  et  $m_{spin} = 1.83\mu_B$ /atome, soit un moment total  $m_{tot} = 2.22\mu_B$ /atome en bon accord avec la valeur déduite par SQUID compte tenu des barres d'erreur sur les deux types de mesures. La comparaison de ces valeurs montre que le moment magnétique induit sur le platine n'est probablement pas très important pour cet échantillon. L. Favre *et al.* [Favre 2006] avait déduit par ce même type de mesures le moment induit sur le platine  $m_{tot}(Pt) = 0.23\mu_B$ /atome.

Si on compare les résultats obtenus sur cet échantillon avec ceux obtenus par XMCD sur un échantillon élaboré dans les mêmes conditions mais non recuit il apparaît que le recuit induit une augmentation du  $m_{tot}$  avec une augmentation importante du  $m_{spin}$  et du  $m_{tot}$ . L'augmentation de  $m_{spin}$  pourrait être liée comme une relaxation des contraintes au sein de la nanoparticule. En effet l'étude structurale nous a montré une évolution de forme des nanoparticules lors de recuit

allant d'une forme icosaédrique à température ambiante (structure contrainte) vers une forme plus proche de la forme d'équilibre (octaèdre). L'augmentation de  $m_{orb}$  pourrait être liée à une variation de l'environnement des atomes de Co. Il faut noter que cet échantillon n'est pas tout à fait à l'équiconcentration et est plus riche en Pt ce qui pourrait engendrer des phénomènes de ségrégation. Des études complémentaires sur d'autres compositions seraient à envisager et notamment des mesures XMCD au seuil du Pt.

### Recuit à 750°C

Nous avons comparé les courbes d'aimantation de 2 échantillons de  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  ( $Q \cong 11 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>) élaborés à température ambiante, l'un non recuit et l'autre recuit à 750°C pendant 30 minutes. L'échantillon non recuit présente des nanoparticules de l'ordre de 2.5 nm de diamètre dans la phase chimiquement désordonnée A1. Le recuit a deux conséquences majeures comme nous l'avons montré précédemment (chapitre 4) : l'agglomération des nanoparticules conduisant à une augmentation de leur taille moyenne, et un changement de structure : de la phase A1 avant recuit vers la phase L1<sub>0</sub>. Cela se manifeste sur le comportement du moment magnétique sous champ par un élargissement du cycle d'hystérésis, le champ coercitif vaut 1000 Oe pour l'échantillon non recuit et 11000 Oe pour l'échantillon recuit à 750°C (voir figure 5.19). Cette augmentation du champ coercitif est attribuée à la formation de la phase L1<sub>0</sub> et a déjà été observée sur des nanoparticules de CoPt ordonnées par L. Castaldi *et al.* [Castaldi 2004]. Ristau *et al.* [Ristau 1999] ont montré qu'il existait une relation linéaire entre la valeur du champ coercitif et le paramètre d'ordre pour des films minces de CoPt et de FePt. D'après leurs résultats, le champ coercitif augmente linéairement avec la fraction de zone ordonnée L1<sub>0</sub> jusqu'à environ 16 kOe à température ambiante pour un film mince complètement ordonné. L'origine du champ coercitif dans les nanostructures de CoPt est encore mal comprise. Dans la littérature de nombreuses valeurs de champ coercitif sont rapportées pour des films minces de CoPt ordonnés et sont généralement de l'ordre de 10 kOe. O. Ersen *et al.* [Ersen 2003] suggèrent que le mécanisme de retournement de l'aimantation est basé sur la nucléation de domaines et le déplacement de parois de domaines et non pas par une simple rotation de la direction d'aimantation. Dans ce cas le champ coercitif est dominé par deux effets, d'une part la présence de grains ayant une structure cubique faces centrées permettant de diminuer le champ de nucléation de domaines et d'autre part la propagation de parois de domaines favorisée par des défauts structuraux ou magnétiques. Pour R. A. Ristau *et al.* [Ristau 1999] le mécanisme proposé est relatif à la formation d'interfaces entre un domaine ordonné L1<sub>0</sub> et un autre domaine (ordonné L1<sub>0</sub> avec un variant différent ou non ordonné) qui a pour conséquence d'augmenter le champ coercitif, ces interfaces augmentant au fur et à mesure que la fraction de zone ordonnée augmente, d'où la relation linéaire entre  $H_c$  et le paramètre d'ordre. D'après l'image de microscopie électronique de la figure 4.26 (a), il apparaît qu'il est tout à fait possible que des grains de différentes orientations ou différentes structures cristallographiques soient en interface (ces parois pouvant être la conséquence d'orientations cristallographiques différentes issues des phénomènes de coales-

cence statique et dynamique), ou alors, pour des particules de plus grande taille, qu'elles soient formées de variants différents comme observé sur la figure 4.26 (a), ce qui va dans le sens de l'interprétation avancé par R. A. Ristau *et al.* [Ristau 1999].

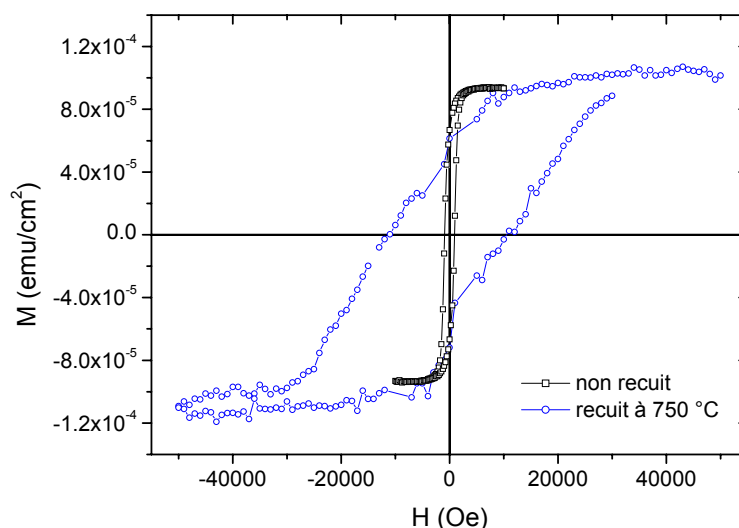


FIGURE 5.19 – Courbe d'aimantation des échantillons  $Co_{50}Pt_{50}$  ( $Q \cong 11 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>). Les mesures ont été réalisées à 5 °K.

| $Q$ (atomes/cm <sup>2</sup> ) | Recuit             | $m_{orb}$ | $m_{spin}$ | $m_{total}$ | $m_{orb}/m_{spin}$ |
|-------------------------------|--------------------|-----------|------------|-------------|--------------------|
| $3.7 \times 10^{15}$          | /                  | 0.19      | 1.35       | 1.54        | 0.14               |
| $3.7 \times 10^{15}$          | 400°C pendant 2h   | 0.39      | 1.83       | 2.22        | 0.21               |
| $11.9 \times 10^{15}$         | 750°C pendant 0.5h | 0.194     | 1.51       | 1.70        | 0.13               |

TABLE 5.5 – Valeurs des moments magnétiques (orbital et de spin), pour un échantillon (faible quantité de matière) élaboré par co-dépôt de cobalt et de platine, avant et après un recuit de 120 minutes à 400 °C, ainsi que pour un échantillon avec une forte quantité de matière recuit à 750 °C pendant 30 minutes. La température de mesure est de 5 °K. (Les moments magnétiques sont donnés en  $\mu_B$ /atome).

La courbe d'aimantation de l'échantillon recuit nous permet de déduire un rapport  $M_R/M_S$  de 0.65 à comparer avec la valeur limite de 0.5 d'après la théorie de Stoner-Wohlfarth, dans le cas de nanoparticules sans interactions et orientées aléatoirement [Stoner 1948]. Le fait d'obtenir une valeur légèrement supérieure peut être lié soit à la présence d'un couplage entre nanoparticules, ou bien à la présence de parois de domaines dans les particules comme l'indiquent R. K. Rakshit *et al.* [Rakshit 2008]. Pour l'échantillon non recuit,  $M_R/M_S = 0.73$ , là encore il est

difficile de déterminer si cet écartement par rapport à la théorie de Stoner-Wolffarth est lié à un phénomène de couplage dipolaire ou bien à la présence de parois de domaine. Cependant étant donné la forte percolation des nanoparticules attendues pour cette température de croissance et quantité de matière, la présence d'une interaction de nature dipolaire entre nanoparticules est probable.

Des travaux complémentaires sont nécessaires. Dans ce cadre une caractérisation par microscopie de Lorentz afin de déterminer la configuration magnétique de nanoparticules ordonnées  $L1_0$  maclées comme sur la figure 4.26 permettrait de préciser ces différents effets.

Nous avons déduit un moment magnétique par atome à partir de l'aimantation à saturation. En première approximation on ne compte que les atomes de Co car on suppose que les atomes de Pt ont un moment nul. on obtient  $m_{total}(nonrecuit) = 1.86\mu_B/atome$  et  $m_{total}(recuit750) = 2.66\mu_B/atome$ . Ces valeurs sont à comparer aux valeurs du tableau 5.1 où la valeur du moment magnétique total du Co est  $1.70\mu_B/atome$  dans du Co massif et environ  $1.90\mu_B/atome$  dans du  $Co_{50}Pt_{50}$  massif. La valeur obtenue pour l'échantillon non recuit ( $1.86\mu_B/atome$ ) est proche de celle attendue pour un alliage  $Co_{50}Pt_{50}$ . L'augmentation du moment magnétique total dans l'échantillon recuit peut être reliée à l'apparition d'un moment magnétique induit sur le platine.

Des mesures XMCD ont été effectuées à  $5^\circ K$  au seuil du Co sur l'échantillon recuit et donnent les valeurs suivantes :  $m_{orb} = 0.194\mu_B/atome$  et  $m_{spin} = 1.51\mu_B/atome$  soit un moment total  $m_{total} = 1.70\mu_B/atome$  et un rapport  $m_{orb}/m_{spin} = 0.13$ . La valeur du moment magnétique total est proche de celle du cobalt massif, mais plus faible que celle donnée pour l'alliage CoPt (voir tableau 5.1). D'après les mesures par magnétométrie SQUID précédentes nous avons déterminé le moment magnétique total par atomes<sup>7</sup>, connaissant le moment par atome de Co nous pouvons donc déduire un moment par atome de platine, ainsi nous obtenons  $m_{tot}(Pt) = 1.01\mu_B/atome$ . Il a été montré que le moment induit sur le platine pouvait être élevé. Par exemple pour des nanoparticules de FePt, on retrouve des valeurs de  $m_{total}(Pt)$  de  $0.30$  [Jaouen 2007] et  $0.45\mu_B/atome$  [Antoniak 2006] dans la phase A1 et  $m_{total} = 0.46\mu_B/atome$  dans la phase  $L1_0$  [Antoniak 2006, Jaouen 2007]. Dans le système CoPt un moment induit sur le platine a également été observé :  $m_{spin} = 0.35\mu_B/atome$  et  $m_{orb} = 0.06$  ou  $0.09\mu_B/atome$  par W. Grange *et al.* pour des couches minces de  $Co_{50}Pt_{50}$  [Grange 2000]. Ces valeurs sont largement inférieures à celles que nous avons déduites de nos mesures. Il semblerait que les termes dipolaires que nous avons négligés dans le terme du moment magnétique de spin apportent une contribution négative [Edmond 1999, Antoniak 2006] ayant pour effet de diminuer le moment magnétique de spin effectif que nous avons appelé par abus de langage  $m_{spin}$ , la conséquence est que le moment magnétique total porté par le cobalt serait supérieur. Par conséquent cela tendrait à diminuer la valeur du  $m_{tot}$  porté par le platine.

---

7. Co et Pt confondus

Par ailleurs, il a été montré que les erreurs sur la règle de somme, liées au terme dipolaire, était importantes dans des films multicouches de CoPt pouvant atteindre 35% environ [Ederer 2002]. Nous pouvons donc déduire qu'il y a un moment magnétique induit sur le platine mais sa valeur reste difficile à déterminer.

Si l'on compare à présent les valeurs de  $m_{orb}$  et de  $m_{spin}$  à celles données par W. Grange *et al.* [Grange 2000] ou F. Tournus *et al.* [Tournus 2008a] dans la phase L1<sub>0</sub>, nous pouvons remarquer que la valeur que nous trouvons pour le  $m_{orb}$  est similaire. Par contre concernant le moment magnétique de spin, notre valeur est moins importante cela pouvant s'expliquer par les mêmes raisons que ci-dessus. D'autre part, la présence de défauts structuraux et / ou de contraintes pourrait être aussi à prendre en compte pour expliquer cette différence concernant le moment magnétique de spin. Il serait donc nécessaire de réaliser des études complémentaires sur des assemblées de nanoparticules ordonnées de plus petites tailles et donc présentant moins de défauts structuraux.

#### 5.3.4 Bilan

Nous avons établi certains liens entre les comportements magnétiques et la structure des nanoparticules d'alliage CoPt.

- Nous avons établi que le rapport  $m_{orb}/m_{spin}$  varie linéairement avec la composition pour des quantités de Pt allant jusqu'à 75% atomique, traduisant l'hybridation des orbitales  $3d$  et  $5d$ .
- Pour les faibles quantités de matière ( $D = 1.3$  nm), les nanoparticules présentent un fort désordre structural et probablement des liaisons avec des éléments du substrat ou de la couche protectrice. Il en résulte une forte diminution du moment magnétique porté par les atomes de cobalt, attribué à la présence d'atomes de Co magnétiquement morts.
- Pour les quantités de matière plus élevées ( $D = 2.5$  nm), la structure des nanoparticules est typique d'un alliage, sans ségrégation. Les moments magnétiques sont proches de ceux observés pour le matériau à l'état massif. Un couplage dipolaire entre les nanoparticules est mis en évidence par le désaccord avec le modèle du macrospin isolé.
- Le recuit à 400 °C induit une forte augmentation du moment magnétique total.
- La caractérisation des propriétés magnétiques montre que l'ordre chimique induit une augmentation du champ coercitif causée par la formation de la phase L1<sub>0</sub> ainsi que l'apparition d'un moment induit sur le Pt.

## 5.4 Système cœur / coquille

Jusqu'ici nous nous sommes intéressés à l'étude de nanoparticules d'alliage, mais la structuration de nanoparticules sous forme de systèmes cœur / coquille (le cœur et la coquille étant constitués de différents métaux ou alliages) peut induire des propriétés originales notamment pour le magnétisme [Park 2004] ou pour l'optique [Peng 1997, Bruchez 1998]. Les nanoparticules cœur / coquille sont d'un grand intérêt dans le domaine du magnétisme puisqu'elles permettent d'exalter les phénomènes existants aux interfaces ou aux surfaces. Dans certains cas les structures cœur / coquille permettent de coupler deux phases magnétiques différentes ce qui est le cas dans les "spring-magnets". Ces nanocomposites couplent une phase ferromagnétique douce (type Co) et une phase ferromagnétique dure (type CoPt) [Zeng 2002, Zeng 2004, Li 2004], permettant d'obtenir des cycles d'aimantation avec un fort champ coercitif et une forte aimantation à saturation. Un autre type de structure consiste à coupler une phase ferromagnétique (cobalt) et une phase antiferromagnétique (oxyde de cobalt), faisant apparaître une anisotropie d'échange [Meiklejohn 1956, Skumryev 2003, Nogués 2006, Portemont 2006]. Bien que les systèmes cœur / coquille soient supposés posséder des propriétés intéressantes, il y a peu de mention dans la littérature de méthodes d'élaboration de telles nanostructures que ce soit par les méthodes chimiques traditionnelles ou bien par les méthodes dites physiques. La difficulté vient du fait que les processus de croissance des nanoparticules bimétalliques sont encore mal connus et que chaque élément possède des spécificités propres (coefficient de diffusion, densité de nucléation...) qui rendent compliquée une étude générale sur les systèmes bimétalliques. Dans le cas où un élément chimique possède une faible énergie de surface, la ségrégation est un phénomène suffisamment dominant pour créer des structures cœur / coquille [Dzhurakhalov 2007]. Mais dans le cas du cobalt platine, la tendance du point de vue thermodynamique est favorable à la formation d'alliage CoPt, nous avons donc cherché à élaborer des nanostructures cœur / coquille par dépôt successif d'atomes de cobalt puis de platine ou inversement par dépôt d'atomes de platine puis de cobalt. Une autre difficulté concerne la caractérisation de ces structures, afin de vérifier si les nanoparticules sont bien de type cœur / coquille. Il existe en effet peu de techniques permettant une telle étude. Nous avons utilisé l'EXAFS, cette technique ayant déjà montré la possibilité de ce type de caractérisation pour des nanoparticules d'alliage de CoPt de 5 nm de diamètre élaborées par méthode chimique [Park 2004], ou des nanoparticules de CoPt de l'ordre de 3 nm élaborées par dépôt d'atomes [Bouet 2006].

### 5.4.1 Effet de l'épaisseur de la coquille

Nous nous intéressons tout d'abord à deux échantillons élaborés par dépôts successifs de Pt puis de Co. Dans les deux cas la quantité de platine déposée sur la surface a conduit à la formation de nanoparticules de 2.0 nm de diamètre (déterminé par GISAXS). Pour l'un des échantillons, que nous appellerons par la suite  $Co(1MC)/Pt$  la quantité de Co déposée correspond à une monocouche de Co entourant la nanoparticule de Pt. Pour l'autre échantillon



la quantité de Co déposée correspond à 2 monocouches de Co autour de la nanoparticule de Pt, nous appellerons cet échantillon  $Co(2MC)/Pt$ . Des analyses EXAFS ont été réalisées sur ces deux échantillons afin de déterminer si leur structure est bien de type cœur / coquille. Le XANES de ces deux échantillons est visible sur la figure 5.20. Si les deux seuils des échantillons  $Co(1MC)/Pt$  et  $Co(2MC)/Pt$  sont relativement proches, en revanche les premières oscillations indiquent un comportement structural très différent. Au seuil du Co l'échantillon  $Co(2MC)/Pt$  possède une oscillation située à 7753 eV très proche de celle observée pour les échantillons massifs de Co ou de composition  $Co_{75}Pt_{25}$  voir (figure 3.18) ce qui montre que le Co est essentiellement coordonné à d'autres atomes de Co. Cette oscillation n'est pas observée pour l'échantillon  $Co(1MC)/Pt$ , de plus on remarque que le XANES est différent des trois échantillons massifs analysés.

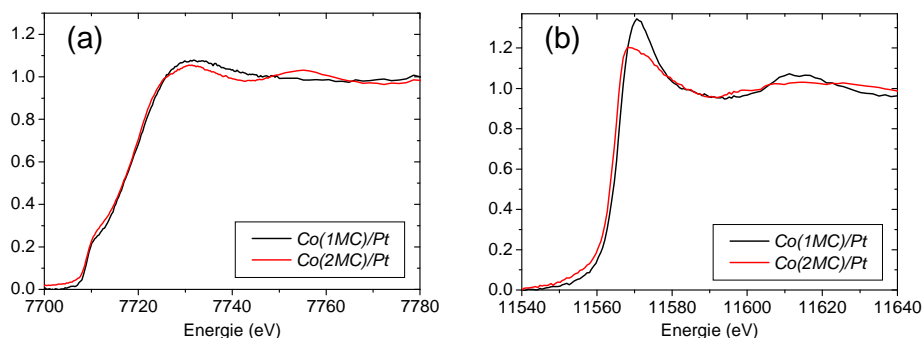


FIGURE 5.20 – Spectres XANES au seuil du Co et du Pt des échantillons  $Co(1MC)/Pt$  et  $Co(2MC)/Pt$ .

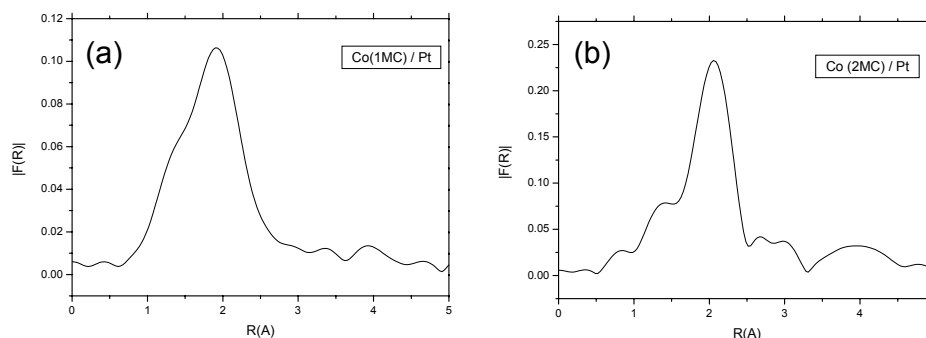


FIGURE 5.21 – Module de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS au seuil du cobalt des échantillons (a)  $Co(1MC)/Pt$  et (b)  $Co(2MC)/Pt$ .

Cependant nous ne sommes pas parvenu à ajuster correctement le spectre EXAFS de l'échantillon  $Co(1MC)/Pt$ , nous ne pouvons pas déduire d'information quantitative, mais d'après des résultats qualitatifs il semble que cet échantillon ait une structure fortement désorganisée et des interactions forte avec le support de carbone amorphe ou la matrice d'alumine. Ce qui est visible sur la figure 5.21 (a) qui montre le module de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS de l'échantillon  $Co(1MC)/Pt$ , en effet on remarque un pics aux faibles distances caractéristique de liaisons entre le cobalt et un élément léger comme l'oxygène ou l'aluminium. Ces liaisons sont également observées pour l'échantillon  $Co(2MC)/Pt$  (figure 5.21 (b)) mais on remarque que cet échantillon possède un plus grand nombre de liaisons Co- $M$  relativement aux liaisons Co- $X$  ou  $M$  représente du Co ou du Pt et  $X$  représente un élément léger comme l'aluminium par exemple.

Des simulations EXAFS et ajustements aux deux seuils ont été réalisés sur l'échantillon  $Co(2MC)/Pt$ , les résultats sont reportés sur le tableau n°5.6. D'après ces résultats, on remarque que les coordinences moyennes sont très différentes aux deux seuils : nous obtenons 6.5 voisins au seuil du Co et 12.8 au seuil du Pt, ce qui indique que le Co est préférentiellement en surface alors que le Pt possède le nombre maximum de voisins (12 ce qui correspond au massif à l'incertitude près). Le Pt possède environ autant de liaisons avec des atomes de Co qu'avec des atomes de Pt, ce qui va dans le sens d'un modèle de type cœur (Pt) / coquille (Co). En effet pour la taille présumée des nanoparticules de Pt, 75% des atomes sont en surface et susceptibles de faire des liaisons avec le Co. Les distances interatomiques obtenues pour Co-Co et Pt-Pt sont relativement proches des distances interatomiques du Co et du Pt massif respectivement (voir tableau 5.6). Cela semble indiquer qu'il n'y pas ou peu d'alliage entre les deux éléments et confirme donc la formation d'une structure de type cœur (Pt) / coquille (Co).

| seuil | Liaison | Coordinance | Rexp (Å) | Rthéo (Å) | $\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> ) | $\Delta E$ (eV) |
|-------|---------|-------------|----------|-----------|------------------------------|-----------------|
| Co    | Co-Co   | 5.2         | 2.53     | 2.51      | $8.9 \times 10^{-3}$         | -6.5            |
|       | Co-Pt   | 1.3         | 2.59     | 2.64      | $5.0 \times 10^{-3}$         | -8.4            |
| Pt    | Pt-Co   | 6.8         | 2.59     | 2.64      | $5.2 \times 10^{-3}$         | 5.7             |
|       | Pt-Pt   | 6.0         | 2.75     | 2.77      | $11.0 \times 10^{-3}$        | -3.0            |

TABLE 5.6 – Résultats des fits pour l'échantillon  $Co(2MC)/Pt$  au seuil du cobalt et du platine, les Rthéo sont calculés pour du Co massif dans le cas Co-Co, du Pt massif dans le cas Pt-Pt et un alliage  $Co_{50}Pt_{50}$  dans les cas Co-Pt et Pt-Co. On remarque que dans ces fits nous avons fait le choix de laisser un paramètre  $\Delta E$  différent pour les liaisons Co-Pt et Co-Co ainsi que Pt-Co et Pt-Pt, afin d'obtenir des fits de meilleurs qualité bien qu'il soit difficile d'y donner un sens physique, cependant les résultats obtenus avec ces paramètres sont très proches de ceux obtenus en fixant le même paramètre  $\Delta E$  au seuil du Co ou du Pt.

Des images de microscopie en section transverse ont été effectuées (voir figure 5.22) et

indiquent que la taille des nanoparticules est de l'ordre de 3 nm ce qui est assez proche du diamètre prévu d'après les quantités de matières déposées.

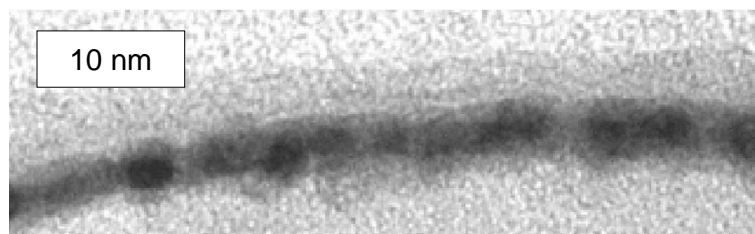


FIGURE 5.22 – Image MET sur l'échantillon  $Co(2MC)/Pt$  en vue transverse. Au dessus des nanoparticules on distingue la couche de matière amorphe d'environ 4 nm d'épaisseur qui correspond à l'alumine. La taille des nanoparticules est d'environ 3 nm.

Les propriétés magnétiques de ces échantillons ont été étudiées par XMCD. Les résultats sont reportés sur le tableau 5.7 et montrent que le moment magnétique total de l'échantillon  $Co(1MC)/Pt$  est très faible ( $0.12\mu_B/\text{atome}$ ). Cette valeur semble indiquer que pour l'échantillon  $Co(1MC)/Pt$  certains atomes de Co sont magnétiquement morts. Cet effet est accentué dans le cas d'une structure de type cœur (Pt) / coquille (Co), le Co en surface étant plus susceptible de former des liaisons avec le carbone amorphe ou la couche d'alumine. Cette valeur de  $m_{tot}$  serait obtenue si seulement 7% des atomes de Co portaient un moment magnétique équivalent à du Co massif, les autres portant un moment nul (en prenant la valeur du moment magnétique mesuré à température ambiante). Pour l'échantillon  $Co(2MC)/Pt$ , la valeur de  $m_{tot}$  est supérieure mais reste inférieure à celle du Co ou du CoPt massif, cet effet peut encore s'expliquer par un effet d'atomes magnétiquement morts en surface. Mais cette fois la quantité de Co étant plus importante, on peut supposer que seuls les atomes de surface (*i.e.* la première monocouche la plus en surface de la nanoparticule) deviennent magnétiquement morts en raison de la présence d'une interface avec Co /  $Al_2O_3$ . Ces effets d'interfaces sont mal connus et il est difficile de connaître leurs effets sur les  $m_{spin}$  et  $m_{orb}$  séparément. Cependant les résultats de L. Favre *et al.* montrent que ces effets dans le cas de CoPt / Nb ou CoPt / MgO ont pour conséquence de diminuer plus fortement le  $m_{spin}$  que le  $m_{orb}$  conduisant à des forts rapports  $m_{orb} / m_{spin}$  (voir figure 5.14). Nous faisons la même observation pour l'échantillon  $Co(1MC)/Pt$ , où la valeur de  $m_{orb} / m_{spin}$  déduite des mesures à température ambiante est élevée, mais pas à 4 °K. Dans nos échantillons, on peut supposer que l'alumine et non pas le carbone amorphe est responsable de la diminution du moment magnétique total, car plusieurs études montre des valeurs de  $m_{tot}$  proche du matériau massif pour des nanoparticules encapsulées en matrice de carbone amorphe [Jaouen 2007, Tournus 2008a]. Nous avons donc montré, dans le cas de très faibles quantité de Co en surface, que l'interaction du Co avec l'alumine est à l'origine du forte diminution du  $m_{tot}$ .

| Échantillon            | $T_{mesure}$ | $m_{orb}$ | $m_{spin}$ | $m_{total}$ | $m_{orb}/m_{spin}$ |
|------------------------|--------------|-----------|------------|-------------|--------------------|
| * $Co(1MC)/Pt$         | 4 °K         | 0.03      | 0.26       | 0.29        | 0.13               |
| * $Co(1MC)/Pt$         | 300 °K       | 0.03      | 0.09       | 0.12        | 0.3                |
| $Co(2MC)/Pt$           | 300 °K       | 0.13      | 1.25       | 1.38        | 0.11               |
| * $CoPt$               | 4 °K         | 0.17      | 1.36       | 1.53        | 0.13               |
| * $Pt/Co$              | 4 °K         | 0.20      | 1.03       | 1.23        | 0.20               |
| * $Pt/Co$ 400 °C, 0.5h | 4 °K         | 0.19      | 1.88       | 2.07        | 0.10               |

TABLE 5.7 – Résultats XMCD obtenus à température ambiante pour les échantillons de type cœur / coquille. (Les moments magnétiques sont donnés en  $\mu_B/atome$ ). \* correspondent à une quantité de matière de  $3 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>

#### 5.4.2 Comparaison entre les nanoparticules d'alliage et cœur / coquille

Dans cette partie nous présentons les résultats de XMCD obtenus pour des échantillons élaborés par codépôt et par dépôts successifs. L'échantillon  $CoPt$  est un codépôt de Co et de Pt de composition  $Co_{57}Pt_{43}$  et  $Q = 3.0 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> conduisant à la formation de nanoparticules d'alliage de 1.5 nm environ et de structure A1. L'échantillon  $Pt/Co$  est un dépôt successif de  $1.7 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> de Co et de  $1.3 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> de Pt conduisant à la formation de nanoparticules de Co d'un diamètre de l'ordre de 1 nm (soit un cinquantaine d'atomes) partiellement couvertes d'atomes de Pt, d'après les quantités déposées, le Pt ne peut pas recouvrir complètement le cobalt. L'échantillon  $Co(2MC)/Pt$  est un dépôt successif de  $2.1 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> de Pt et de  $7.6 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> de Co, l'analyse structurale par EXAFS de cet échantillon a été réalisée dans la partie précédente, et montre clairement la formation d'une structure de type cœur (Pt) / coquille (Co).

Les résultats XMCD sont présentés dans le tableau 5.7. On remarque tout d'abord que pour ces trois échantillons le moment magnétique total est largement inférieur à celui du Co ou du CoPt massif (voir tableau 5.1). L'explication de ce phénomène a été décrite précédemment et se rapporte à un effet d'interface des atomes de Co avec la matrice d'alumine ou le carbone amorphe qui a pour conséquence de rendre certains atomes de Co non magnétiques, et donc de diminuer le moment magnétique total. Dans nos échantillons, cet effet semble d'autant plus important que les nanoparticules sont de petite taille. Il reste cependant difficile de quantifier cet effet et de déterminer par exemple un volume magnétique effectif comme l'a fait L. Favre *et al.* [Favre 2004]. En effet, il apparait que d'autres effets peuvent modifier les valeurs des moments magnétiques des nanoparticules cœur / coquille ou d'alliage CoPt.

- D'une part, de nombreux travaux XMCD ont montré que la diminution de la taille des nanostructures ferromagnétiques avait pour conséquence d'augmenter le moment magnétique orbital et de spin, car la proportion d'atomes de surface augmente considérable-

ment [Gambardella 2002]. Ainsi on pourrait supposer que les nanoparticules cœur (Pt) / coquille (Co) possède une forte augmentation du  $m_{orb}$  si les effets "d'atomes magnétiquement morts" n'étaient pas prépondérants. Pour observer un tel phénomène, il serait intéressant de réaliser ce type de mesure in situ sous ultravide comme P. Gambardella et al. [Gambardella 2003].

- Un autre effet peut également influencer la valeur des moments magnétiques dans les nanoparticules à base de Co et de Pt, il s'agit de l'effet d'alliage du Co et du Pt. En effet, pour le massif, il apparaît clairement que le moment magnétique porté par le Co est plus important pour les alliages CoPt que pour le Co seul. Ceci est lié au phénomène d'hybridation des orbitales  $3d$  et  $5d$  que nous avons déjà mis en évidence d'une part en faisant varier l'environnement en Pt autour des atomes de Co et d'autre part via la structure électronique des échantillons massifs observée par EXAFS. Rapporté à nos échantillons, l'effet d'alliage devrait être plus important pour les nanoparticules élaborées par codépôt que pour les nanoparticules cœur / coquille.
- Il a été montré que les effets de contraintes, modifient les valeurs des moments magnétiques. En effet la contraction des distances interatomiques résulte en une réduction du moment magnétique de spin [Ohresser 2000, Bansmann 2005] et donc une réduction du moment magnétique total.

Si l'on compare les valeurs des moments obtenues pour les échantillons Co(1MC) / Pt et Pt/Co qui correspondent respectivement à des nanoparticules cœur (Pt) / coquille (Co) et cœur (Co) / coquille (Pt) de même composition et de même taille, nous remarquons (tableau 5.7) que la valeur de  $m_{tot}$  est plus grande dans le cas du cœur (Co) / coquille (Pt), avec une valeur du  $m_{orb}$  plus grande que dans le Co massif. Il semble donc que les atomes de Pt, bien qu'ils ne recouvrent pas complètement le cœur de Co jouent un rôle de protection pour les atomes de Co qui présentent dans cette configuration moins d'atomes magnétiquement morts. Cet effet est visible sur la figure 5.23 où l'on remarque que l'échantillon Pt/Co possède un spectre d'absorption proche du Co massif, alors que l'échantillon Co(1MC) / Pt possède une contribution supplémentaire au seuil  $L2$  et  $L3$  qui peut être attribuée à l'interaction entre le cobalt et la couche d'alumine<sup>8</sup>.

La valeur du moment magnétique de spin reste cependant inférieure aux valeurs du massif. Ceci pourrait être couplé à un effet de contrainte au sein du cœur de Co ce qui a déjà été observé dans la littérature sur des agrégats de petites tailles [Mottet 1997].

---

8. Nous pouvons rejeter l'hypothèse d'une oxydation du cobalt car le spectre d'absorption posséderait alors une signature significativement différente. (voir figure 2.12)

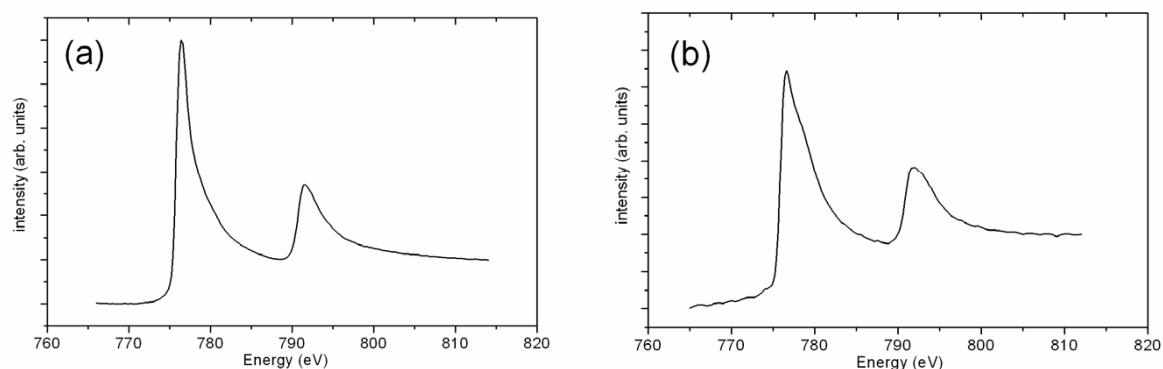


FIGURE 5.23 – Spectre d'absorption X (XAS) au seuil du cobalt pour les échantillons (a) Pt/Co et (b) Co(1MC) / Pt.

Si l'on compare cet échantillon cœur (Co) / coquille (Pt) à celui composé de nanoparticules de même taille (Pt/Co et CoPt), on remarque une augmentation du moment total dans le cas de CoPt lié à une augmentation significative du  $m_{spin}$ . Ceci va dans le sens d'une relaxation des contraintes dans le cas des nanoparticules alliées. Les travaux de Gruner *et al.* montrent le même type d'effet avec une diminution des valeurs des moments magnétiques pour des configurations de type cœur (Co) / coquille (Pt), la diminution étant d'autant plus importante que le cœur est pauvre en Pt. Des études sur des nanoparticules cœur (Co) / coquille (Pt) avec des tailles de cœur différents seraient intéressantes pour compléter ces études.

### 5.4.3 Recuit d'un échantillon cœur / coquille

L'échantillon cœur (Co) / coquille (Pt) analysé dans la section précédente a été recuit à 400°C pendant 30 minutes. Les mesures GISAXS indiquent que les nanoparticules ont toujours le même diamètre soit 2 nm. Les résultats des mesures XMCD sont reportés dans le tableau 5.7. On remarque que le recuit à 400°C a pour conséquence d'augmenter considérablement le moment magnétique total via le moment magnétique de spin qui augmente jusqu'à  $1.875\mu_B$  par atome. Cette valeur est supérieure à celles observées pour les alliages de CoPt (voir tableau 5.1). Ces valeurs indiquent que les atomes magnétiquement morts dans l'échantillon avant recuit sont à nouveau "actifs magnétiquement". On trouve des valeurs proches du CoPt ordonné. Il semblerait donc que le recuit provoque une diffusion des atomes de Co et de Pt détruisant la structure cœur / coquille. L'environnement des atomes de Co est alors optimisé en terme de voisins Pt. Ainsi on obtient des valeurs similaires à celles obtenues par F. Tournus *et al.* [Tournus 2008a] sur des particules ordonnées L1<sub>0</sub> d'environ 2 nm obtenues après recuit à 650 °C.

#### 5.4.4 Bilan

Ces résultats sur les nanoparticules élaborées par dépôts successifs montrent des résultats particulièrement intéressants tant du point de vue structural que magnétique.

Nous avons montré qu'il était possible d'élaborer des nanoparticules de type cœur (Pt) / coquille (Co) par dépôts successifs des deux métaux. La caractérisation par EXAFS a permis de déterminer cette structuration de façon quantitative (2 monocouches de Co autour du Pt). Cependant pour des faibles quantités de matières il est plus difficile de conclure. Une forte interaction avec la matrice d'alumine a pour conséquence de fortement diminuer leur moment magnétique total.

Cette interaction est beaucoup moins marquée pour les nanoparticules cœur (Co) / coquille (Pt). Par contre dans ce cas il apparaît une forte diminution de la valeur du  $m_{spin}$  qui peut en partie être corrélée à des effets de contraintes dans le cœur de Co. Ces contraintes sont moins importantes dans le cas de nanoparticules alliées conduisant à une augmentation du moment magnétique de spin et rejoignant les calculs de Gruner *et al.* [Gruner 2008].

Le recuit des nanoparticules de type cœur (Co) / coquille (Pt) à 400 °C montre une exaltation du moment magnétique total indiquant que les atomes de Co sont tous magnétiquement actifs. Les valeurs obtenues sont similaires à celles obtenues sur des particules ordonnées L1<sub>0</sub> recuites à 650 °C de taille similaire. De plus, le recuit de cet échantillon recouvert par de l'alumine montre que la diffusion des nanoparticules sur la surface et les phénomènes de coalescence dynamique sont bloqués, puisque la taille des nanoparticules est la même avant et après recuit

## Chapitre 6

# Conclusion générale

Cette thèse nous a permis de mettre en évidence quelques effets concernant la morphologie, la structure et les propriétés magnétiques de nanoparticules de CoPt qui sont des objets complexes. En raison des très faibles quantités de matière mises en jeu et des tailles des nanoparticules étudiées, nous avons systématiquement cherché à comparer nos résultats obtenus par diverses techniques de caractérisation afin de vérifier leur validité. Ainsi le couplage des techniques de mesures locales comme la microscopie électronique en transmission et des techniques de diffusion des rayons X, ont permis d'obtenir des informations très fines sur la structure et les phénomènes de croissance des nanoparticules de CoPt avec un remarquable accord entre ces deux techniques. L'ordre chimique, d'une grande importance dans les nanoparticules de CoPt, a été caractérisé à la fois à courte distance via l'absorption des rayons X, et à longue distance à l'aide de la diffraction des électrons et des rayons X. Nous avons également recouru aux simulations numériques afin d'interpréter au mieux les données expérimentales. La compréhension des phénomènes de croissance, et la maîtrise de divers paramètres expérimentaux nous ont permis d'élaborer des échantillons avec une bonne reproductibilité et une fine connaissance de leur structure. Grâce à cela les propriétés magnétiques des nanoparticules ont pu être étudiées dans un deuxième temps. Nous avons utilisé deux outils : la magnétométrie SQUID et le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X. Encore une fois la complémentarité de ces deux techniques a permis dans certains cas de valider nos résultats, tout en restant critique, notamment vis-à-vis du dichroïsme magnétique circulaire des rayons X qui est une technique encore récente et en plein développement dans le cas des nano-objets. Finalement nous avons pu établir quelques corrélations entre la structure des nanoparticules de CoPt et leurs propriétés magnétiques à l'échelle atomique.



## 6.1 Structure et morphologie

### Effet de taille et de coalescence sur les transitions structurales (Ih, Dh, TOh)

Il apparaît clairement que la taille et les conditions d'élaboration des nanoparticules jouent un rôle majeur sur leur transition structurale. Cet effet a été montré par deux expériences dans le chapitre 4, en suivant la croissance des nanoparticules *in situ* et en temps réel. Dans une première expérience, la croissance a été réalisée à 500 °C. La figure 6.1 résume les résultats obtenus sur la structure des nanoparticules lorsque leur diamètre augmente ce qui entraîne en même temps une évolution du rapport d'aspect hauteur / diamètre. Une seconde expérience a consisté en un recuit de nanoparticules de CoPt à des paliers de température successifs jusqu'à 630 °C. La figure 6.2 illustre l'évolution structurale des nanoparticules lorsque la taille augmente en fonction de la température du recuit.

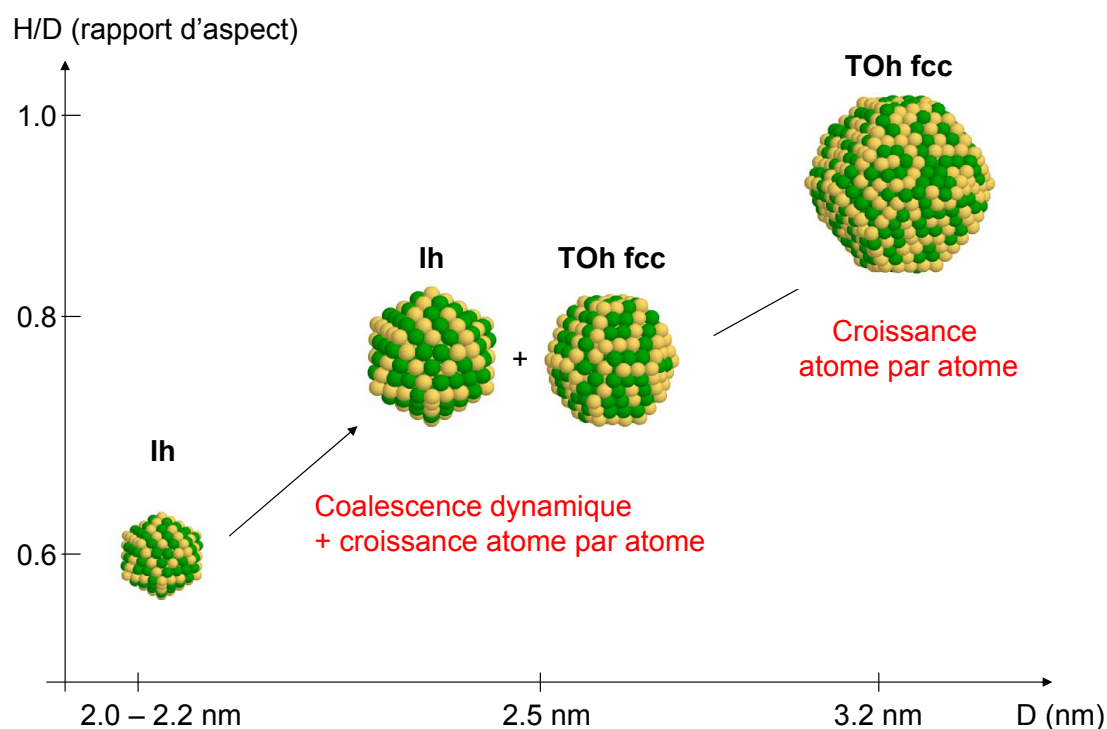


FIGURE 6.1 – Évolution du rapport d'aspect et de la structure des nanoparticules de CoPt élaborées à 500 °C en fonction de leur diamètre.

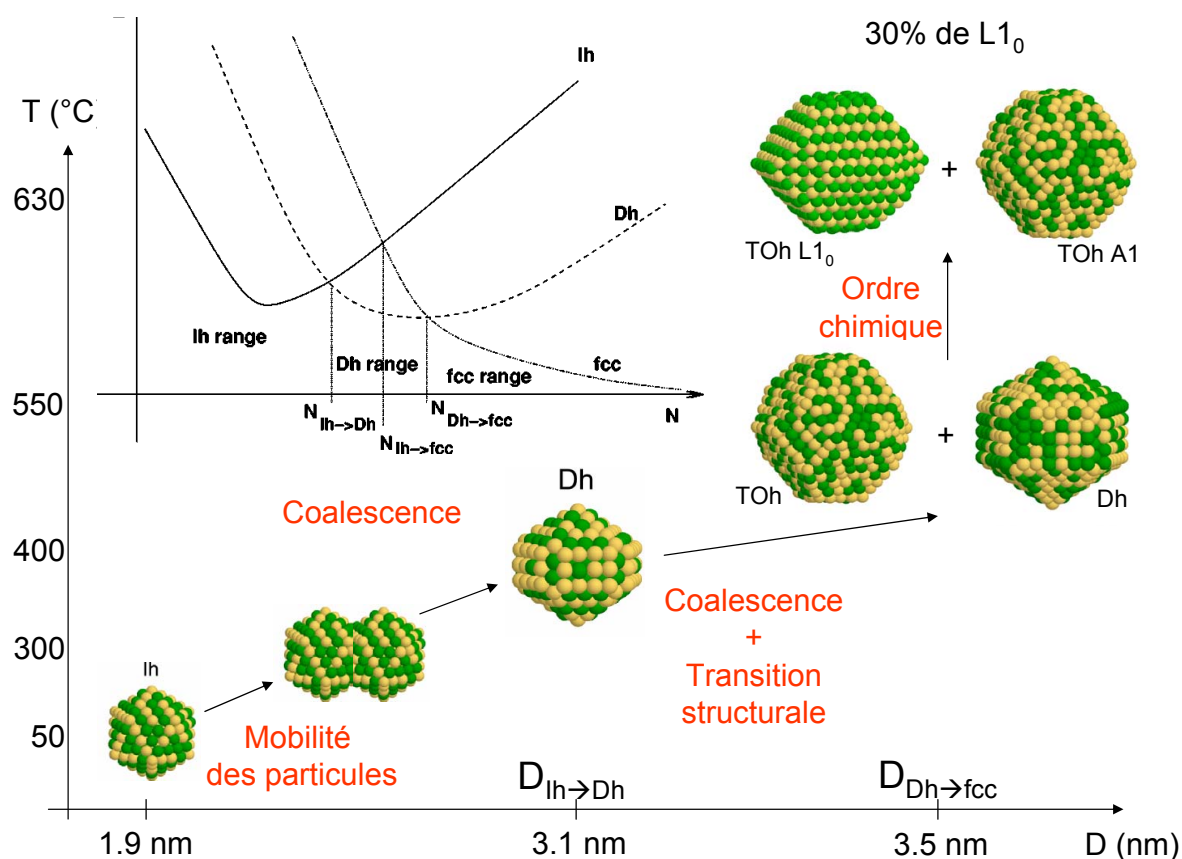


FIGURE 6.2 – Évolution de la structure des nanoparticules de CoPt après recuit à différentes températures en fonction de leur diamètre. Le schéma en insertion est issu de la référence [Balleto 2005] et montre la stabilité énergétique de différentes structures ( $Ih$ ,  $Dh$ ,  $TOh$ ) de clusters en fonction de leur taille.

On remarque une évolution de la morphologie des nanoparticules d'icosaèdre vers des structures cubiques faces centrées lorsque la taille augmente pour une croissance à 500 °C. Nous obtenons une taille critique de transition  $Ih \rightarrow TOh$  d'environ 2.5 nm. Le recuit est plus riche en transition structurale, nous observons tout d'abord une transition  $Ih \rightarrow Dh$  pour une taille d'environ 3.1 nm et une transition  $Dh \rightarrow TOh$  pour une taille d'environ 3.5 nm. Ce type de transition structurale avait déjà été reporté dans la littérature dans des systèmes monométalliques, et est en bon accord avec les comportements prévus par la thermodynamique pour des clusters de Co pur et de Pt pur.

Nos deux expériences montrent des différences importantes dues à un mode d'élaboration différent conduisant à des modes de croissance différents. Dans notre cas la température, peut

être vue comme un moyen de modifier la cinétique du système afin de se rapprocher des conditions d'équilibre. Cette variable n'a pas le même effet si elle est utilisée pendant le dépôt donc dans les premiers stades de la formation des nanoparticules ou après le dépôt et donc appliquées sur des nanoparticules déjà formées. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'études rapportant l'effet de la température sur la structure (*Ih*, *Dh* ou *TOh*) des nanoparticules à l'équilibre thermodynamique, les travaux de simulation présentant généralement les résultats pour une température de 0 °K [Gruner 2008, Rossi 2008]. Ces calculs ne prennent généralement pas en compte aussi l'aspect cinétique de l'expérience qui peut décaler les tailles de transition structurale.

À température ambiante nos résultats montrent essentiellement une structure icosaédrique pour des nanoparticules inférieures à 2.0 nm de diamètre. Lorsque les nanoparticules sont élaborées à cette température, la croissance se fait essentiellement atome par atome. Ce mode de croissance a tendance à ne pas modifier la structure de la nanoparticule et donc à conserver la structure icosaédrique (favorable aux petites tailles) à des tailles élevées. D'autre part nous avons remarqué une différence structurale importante pour les nanoparticules analysées ex situ : il apparaît qu'une forte proportion de celles-ci possèdent une structure de type octaèdre tronqué, ce qui pourrait être provoqué par des phénomènes d'adsorption gazeuse en surface des particules induisant des réorganisations structurales.

Lorsque la température est forte pendant le dépôt, (croissance en température) nous avons observé la formation d'icosaèdres aux petites tailles, mais l'augmentation du diamètre jusqu'à environ 2.5 nm est à l'origine d'une transition structurale vers des octaèdres tronqués sans passer par la formation de décaèdres. Ensuite la structure octaédrique est conservée jusqu'à des tailles plus élevées (3.2 nm).

Lorsque la température est appliquée après le dépôt à température ambiante (recuit thermique), un effet de coalescence dynamique est induit qui est suivi au delà de 300 °C, par une réorganisation structurale interne des nanoparticules conduisant aux structures décaédriques puis à haute température aux structures de type octaèdres tronqués. Les structures décaédriques semblent favorisées par ce processus comme cela a été montré par les simulations numériques de G. Grochola *et al.* [Grochola 2007]. La coalescence dynamique est par opposition au mode de croissance atome par atome un phénomène qui favorise les transitions structurales si la température est suffisamment élevée.

Nous avons par ailleurs montré que ces transitions structurales dépendent aussi de la composition des nanoparticules. En effet nos résultats montrent sur des échantillons recuits à 650 °C pour des nanoparticules d'environ 5 nm que la structure décaédrique est présente pour la composition  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ , ce qui n'est pas le cas pour la composition  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ .

### Évolution du rapport d'aspect des nanoparticules

Un deuxième effet observé par diffusion aux petits angles est l'évolution de la hauteur de ces objets. Nos résultats montrent que cette hauteur est toujours inférieure ou égale au diamètre des nanoparticules. Il est intéressant de souligner que le rapport d'aspect des nanoparticules augmente lorsque le diamètre augmente. Ce résultat est d'une grande importance pour l'interprétation des données magnétiques. De nombreux travaux sont réalisés par MET et se limitent souvent à la détermination du diamètre<sup>1</sup> seul en faisant l'hypothèse d'une forme isotrope (par exemple pour calculer un volume effectif magnétique). Le volume de la nanoparticule est en réalité souvent inférieur à celui d'une sphère de diamètre  $D$  ce qui peut être source d'erreur. De plus, la forme de la nanoparticule peut aussi être à l'origine d'un terme d'anisotropie magnétique supplémentaire pouvant même être supérieur au terme d'anisotropie magnétocristalline. La hauteur des nanoparticules est un paramètre à prendre en compte dans la détermination de la température de transition ordre / désordre au même titre que le diamètre, d'autant plus qu'il varie aussi avec la composition des nanoparticules. En effet nous avons montré qu'il était dans notre cas plus faible pour la composition  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$  que la composition  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ .

### Ordre et désordre chimique

La plupart des travaux portant sur les nanoparticules de  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  ou de  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  concernent la mise en ordre chimique  $L1_0$ , cette phase étant à l'origine d'une forte anisotropie magnétocristalline. Bien que la phase  $L1_0$  soit thermodynamiquement stable pour des températures inférieures à  $825\text{ }^\circ\text{C}$  dans le massif, celle-ci n'a jamais été observée directement après élaboration à température ambiante. Nous avons montré que le recuit à une température d'environ  $650\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes permet d'obtenir cette phase, ce qui est en bon accord avec de nombreux autres groupes. Les effets de coalescence induisent non seulement une augmentation de la taille des nanoparticules mais également la formation de nombreux défauts structuraux comme des macles. Ces défauts qui sont des zones de diffusion privilégiées peuvent être des zones de nucléation de l'ordre chimique.

Nos résultats ont confirmé des travaux montrant que la température de transition ordre / désordre diminue avec la taille [Alloyeau 2007b, Rossi 2008] (voir figure 6.3). Ainsi à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  pour des nanoparticules de  $3.0\text{ nm}$  la phase stable est la phase chimiquement désordonnée. D. Alloyeau *et al.* ont montré qu'une solution pour obtenir la phase ordonnée peut être de recuire à des températures plus faibles mais pendant des durées plus longues, la mise en ordre chimique à basse température étant un processus ayant une cinétique lente.

---

1. Il existe en réalité des moyens de déterminer la hauteur des nanoparticules par MET, ce type de travail a été réalisé par tomographie électronique par D. Alloyeau *et al.* [Alloyeau 2007b]

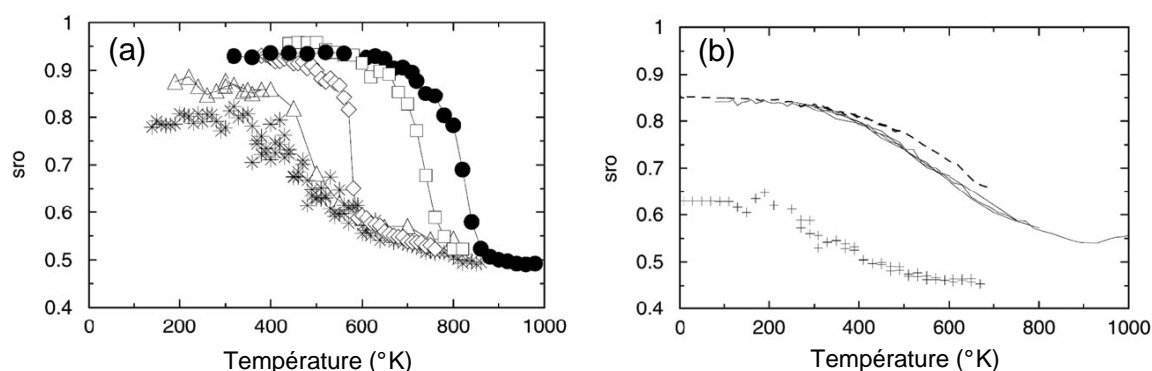


FIGURE 6.3 – Paramètre d’ordre à courte distance ( $sro$ ) des clusters calculé par G. Rossi et al. [Rossi 2008]. (a) pour des structures cubiques faces centrées de 1289 atomes ( $\bullet$ ), 807 atomes ( $\square$ ), 405 atomes ( $\diamond$ ), 314 atomes ( $\triangle$ ) et 201 atomes ( $\star$ ). (b) pour des structures multimaclées : Dh de 318 atomes ( $-$ ), Dh de 146 atomes ( $- \cdot -$ ) et Ih de 147 atomes ( $+$ ).

La figure 6.3 (a) montre l’évolution du paramètre d’ordre à courte distance en fonction de la température pour différentes tailles de clusters cubiques faces centrées. On remarque que pour les clusters les plus petits (201 atomes) le paramètre d’ordre à courte distance vaut seulement 0.8 et atteint un palier à température ambiante. Ce comportement semble indiquer que pour des tailles encore plus petites la structure désordonnée doit être favorable dès la température ambiante. Cela pourrait expliquer pourquoi les nanoparticules élaborées par notre méthode sont systématiquement dans la phase A1 alors que nos vitesses de croissance sont extrêmement lentes (de l’ordre de 1 atome par nanoparticule toutes les 30 secondes) et donc proches des conditions de l’équilibre thermodynamique. Nous suggérons que la croissance de ces objets à température ambiante, ne permet pas de réorganisation structurale suffisante pour induire l’ordre chimique. Les nanoparticules restent donc chimiquement désordonnées pour des tailles plus importantes (état métastable), la température permet de quitter cet état métastable pour atteindre l’équilibre thermodynamique. De plus ces simulations sont effectuées pour des nanoparticules libres, et l’on peut supposer que l’interaction des nanoparticules avec la surface de carbone amorphe engendre des effets d’interfaces pouvant défavoriser l’ordre chimique.

La figure 6.3 (b) montre l’évolution du paramètre d’ordre à courte distance pour les structures multimaclées. On remarque que les températures de transition sont identiques pour les Dh et les TOh de même taille alors qu’elle est plus faible pour les structures Ih. L’ordre bien que faible est moins favorable à température ambiante. Notre méthode qui favorise la formation d’icosaèdres aux petites tailles à la différence des méthodes de condensation en vol (LECBD), [Tournus 2008a] ne permet donc pas d’obtenir facilement l’ordre à température ambiante.

Nous avons montré que le dopage des nanoparticules par 6% d’Ag permettait de diminuer

la température de recuit nécessaire pour ordonner les nanoparticules via la diffusion des atomes d'Ag. Les atomes d'Ag qui ont une énergie de surface faible diffusent au sein de la nanoparticule, créant ainsi des défauts de type lacunaire entraînant une augmentation de la diffusion du Co et du Pt au sein de la nanoparticule. Cette diminution de la température de recuit permet de diminuer les phénomènes d'agglomération induits par la température, qui sont à l'origine d'une diminution de la qualité de l'organisation bidimensionnelle des particules.

## 6.2 Magnétisme

### Interaction dipolaire

Nos résultats à température ambiante montrent des comportements magnétiques tout à fait différents vis-à-vis du retournement de l'aimantation lorsque la quantité de matière augmente et donc lorsque la distance interparticules diminue (à l'approche du stade de la coalescence statique). Si la distance entre les nanoparticules est suffisamment grande, le retournement de l'aimantation est en accord avec le modèle de Stoner - Wolhfarth, c'est à dire que l'aimantation des nanoparticules peut être vue comme un macrospin isolé sans interaction avec les autres particules. En revanche si la distance interparticule est faible, le retournement de l'aimantation n'est plus en accord avec le modèle du macrospin et s'effectue collectivement. Il y a donc une transition lorsque la distance interparticule<sup>2</sup> diminue, d'un comportement individuel vers un comportement collectif.

### Effet d'environnement Pt autour du Co

Dans une gamme de composition allant de Co pur à Co<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub> nous obtenons une variation linéaire du rapport moment magnétique orbital / moment magnétique de spin lié à l'augmentation du nombre de voisins Pt autour du Co entraînant une variation de l'hybridation des orbitales 3d du Co et 5d du Pt. De tels résultats avaient déjà été observés dans le système FePt par la technique de résonance ferromagnétique et prédits par les calculs. Cette hybridation à l'origine de la forte anisotropie magnétique de l'alliage peut également être observée via les spectres XANES qui renseignent sur la structure électronique des nanoparticules. Dans ce cadre il serait particulièrement intéressant de réaliser des simulations de ces spectres afin de mieux comprendre la structure électronique des nanoparticules de CoPt (et notamment lors de la mise en ordre L1<sub>0</sub>).

### Influence de la matrice sur les moments magnétiques

---

2. On peut supposer que d'autres paramètres peuvent influencer cette transition, notamment les différentes anisotropies magnétiques

La littérature rapporte très peu de travaux concernant l'influence du support ou de la couche de protection des nanoparticules métalliques sur leurs propriétés magnétiques (et notamment le moment magnétique). Pourtant en analysant nos résultats et ceux issus de diverses publications, nous nous apercevons que cet effet est bien souvent quantitativement plus important que d'autres effets (comme la coordinence, les distances interatomiques, l'ordre chimique, l'hybridation des orbitales). Bien souvent la nature et même l'épaisseur de la couche de protection modifie considérablement les paramètres magnétiques (comme la température de blocage par exemple). Nous avons pu observer dans certains cas une diminution très importante du moment orbital nous conduisant à dire qu'une partie des atomes de Co étaient "magnétiquement morts". Ce phénomène est très marqué pour des nanoparticules de faible diamètre (moins de 1.5 nm) présentant un nombre d'atomes de Co en surface important (cas du cœur (Pt) / coquille (Co) par exemple) rendant difficile l'interprétation des données pour ces diamètres.

L'un des mécanismes permettant d'expliquer ce phénomène est qu'un transfert d'électrons de la couche d'alumine vers les nanoparticules ait lieu. Ceci aurait pour conséquence de modifier la structure de bande induisant une modification du moment magnétique. L'augmentation du nombre d'électrons dans la bande  $3d$  a aussi pour conséquence de fausser l'application des règles de somme lors de l'interprétation des données XMCD. Certains résultats expérimentaux ont confirmé un effet de l'aluminium sur les moments magnétiques. T. Hill *et al.* [Hill 2005] sur des nanoparticules de Co déposés sur  $Al_2O_3$  ou D. Zanghi *et al.* [Zanghi 2001] pour des nanoparticules de Co de 3 nm en matrice d'AlN ont mis en évidence une diminution du moment magnétique dû à l'environnement de la nanoparticule.

### **Effet du recuit**

Les mesures sur des nanoparticules alliées ou cœur (Co) / coquille (Pt) après recuit à 400 °C ont systématiquement montré une exaltation importante du moment magnétique. Ceci peut être dû à différents mécanismes soit structuraux (relaxation de contraintes, transition de systèmes non-cristallins vers des systèmes cristallins), soit chimiques (modification de l'environnement des atomes de Co). Dans le cas d'un système cœur (Co) / coquille (Pt) l'interdiffusion des espèces au sein de la nanoparticule activée par la température entraîne une augmentation du nombre d'atomes de Pt autour des atomes de Co. La température favorise la mise en ordre chimique. Cet ordre encore partiel et à courte distance à 400 °C, tends vers un ordre total pour des températures supérieures à 600 °C. Ainsi après recuit, nous avons formé des nanoparticules possédant la phase  $L1_0$ , les mesures magnétiques montrant une très nette augmentation du champ coercitif mesuré à 5 °K.

### **Nanoparticules cœur / coquille - Couplage d'échange**

Les nanoparticules de structure cœur / coquille sont particulièrement intéressantes pour leurs propriétés magnétiques. Nous avons montré qu'il était possible de réaliser de telles structures

par dépôts successifs des deux métaux, afin de placer le cobalt en surface ou dans le cœur des nanoparticules. Mais d'autres types de structures seraient intéressantes à étudier et notamment celles induisant un couplage entre deux espèces magnétiques différentes. Ainsi on trouve depuis quelques années des travaux concernant le couplage entre un élément ferromagnétique doux et un ferromagnétique dur (avec un champ coercitif élevé). Il serait intéressant d'élaborer des nanoparticules de type cœur (Co) / coquille (CoPt) afin d'obtenir des "spring magnet", ces matériaux possédant de fortes applications technologiques. Des nanostructures de ce type peuvent être obtenues facilement avec le dispositif expérimental du laboratoire.

Un autre type de couplage magnétique est très étudié, il s'agit du couplage d'échange apparaissant entre un élément ferromagnétique et un antiferromagnétique. Un échantillon de ce type a été élaboré (environ 4 nm), il s'agit de nanoparticules de CoPt, entourées par une couche d'oxyde de Co<sup>3</sup>. Sur la figure 6.4 on remarque que le cycle d'hystérésis obtenu est décalé, ce phénomène est nommé décalage d'échange. Ces systèmes permettent de moduler les propriétés magnétiques des nanostructures, par exemple la température de blocage, comme l'a montré V. Skumryev *et al.* sur des systèmes cœur (Co) / coquille (CoO) [Skumryev 2003] ou encore R. Fleurier *et al.* sur des systèmes cœur (FePt) / coquille oxyde de Fe [Fleurier 2006].

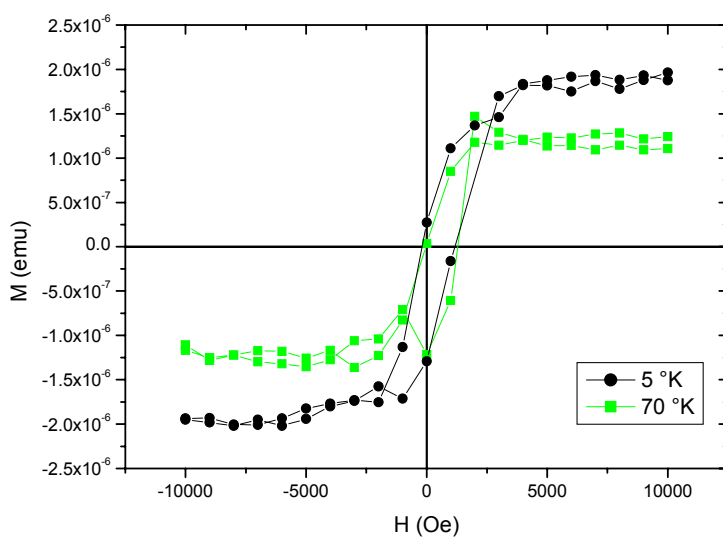


FIGURE 6.4 – Courbes d'aimantation d'un échantillon présentant une oxydation de surface.

3. L'oxydation ayant été provoquée par des conditions particulières d'évaporation de l'alumine et caractérisée par spectroscopie d'absorption des rayons X.



### 6.3 Quelques perspectives

À l'issue de ce travail quelques perspectives et expériences seraient à envisager :

- Nous avons montré que lorsque les nanoparticules étaient protégées par une couche d'alumine, leur taille était conservée après recuit. Des études complémentaires seraient nécessaires pour analyser les phénomènes de mobilité des nanoparticules avec ou sans couche de protection, le GISAXS ou la microscopie électronique devraient permettre d'obtenir de tels résultats. D'autre part il serait nécessaire de vérifier la chimie de surface des nanoparticules durant ces étapes, par exemple par XPS, en particulier lors de recuits à haute température.
- Une autre voie visant à conserver des distributions de taille étroites consiste à utiliser des substrats fonctionnalisés. Des expériences ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Photonique et Nanostructures à Marcoussis, à l'aide du nanoFIB présenté dans le chapitre 4 afin d'induire des défauts de surface périodiques. Dans ce cadre une étude par GISAXS afin de suivre la croissance des nanoparticules sur ces défauts durant le recuit serait à mener.
- Il serait intéressant d'approfondir l'étude portant sur le dopage par l'argent des nanoparticules de CoPt, afin de mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu dans le processus permettant d'abaisser la température de mise en ordre chimique. Une analyse par GISAXS anomal devrait permettre d'observer une éventuelle ségrégation de l'argent durant le recuit, cela nécessitant d'effectuer ces mesures *in situ* et en temps réel. D'autre part une analyse par EXAFS *in situ* et au cours du recuit pourrait donner une information du même type via l'évolution des coordinences au seuil de l'argent pendant le recuit. Dans ces deux cas la difficulté majeure vient du très faible signal provenant de l'argent puisque les quantités de matière sont typiquement dix fois plus faibles que celles du Co ou du Pt.
- Concernant les liens entre propriétés magnétiques et structure des nanoparticules, une étude très intéressante pourrait être réalisée par microscopie Lorentz. Cet appareil permet d'observer les orientations des domaines magnétiques à l'échelle des nanoparticules. L'intérêt dans notre cas serait d'effectuer des mesures sur des échantillons fortement maclés, afin d'étudier les effets d'interfaces entre des zones ordonnées d'orientations cristallographiques différentes (variants).
- Une étude des propriétés magnétiques par XMCD *in situ* et en temps réel pendant le dépôt serait très importante pour déterminer l'évolution du moment magnétique avec la structure et finalement parvenir à relier l'évolution structurale des nanoparticules comme

observée au chapitre 4 (Ih, Dh et TOh) à des valeurs de moments magnétiques orbitaux et de spin. Dans ce cas une étude in situ est nécessaire pour s'affranchir des effets induits par la couche de protection tant sur les propriétés magnétiques (effet d'atomes magnétiquement morts) que sur la structure des nanoparticules (transition structurale induite par la couche de protection).



# Bibliographie

- [Abes 2003] M. Abes, O. Ersen, D. Muller, M. Acosta, C. Ulhaq-Bouiller, A. Dinia, V. Pierron-Bohnes, *Effect of ion irradiation on the structural and magnetic properties of sputtered CoPt alloy*, Materials Science and Engineering C **23**, 229 (2003).
- [Abes 2004] M. Abes, *Etude structurale et magnétique de couches minces anisotropes d'alliages CoPt et leur nanostructuration par irradiation sélective et gravure ionique sèche*, Thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur de Strasbourg (2004).
- [Alayan 2004] R. Alayan, L. Arnaud, A. Bourgey, M. Broyer, E. Cottancin, J. R. Huntzinger, J. Lermé, J. L. Vialle, M. Pellarin, G. Guiraud, *Applications of a static quadrupole deviator to the deposition of size-selected cluster ions from a laser vaporization source*, Review of Scientific Instruments **75**, 2461 (2004).
- [Allia 2001] P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, M. Knobel, M. A. Novak, W. C. Nunes, *Granular Cu-Co alloys as interacting superparamagnets*, Physical Review B **64**, 144420 (2001).
- [Alloyeau 2007a] D. Alloyeau, C. Langlois, C. Ricolleau, Y. Le Bouar, A. Loiseau, *A TEM in situ experiment as a guideline for the synthesis of as-grown ordered CoPt nanoparticles*, Nanotechnology **18**, 375301 (2007).
- [Alloyeau 2007b] D. Alloyeau, *Etude quantitative par microscopie électronique des nanoparticules de CoPt : croissance et effets de taille sur les phénomènes ordre - désordre*, Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie (2007).
- [Amara 2007] H. Amara, C. Bichara, F. Ducastelle, *Interaction of carbon clusters with Ni(100) : Application to the nucleation of carbon nanotubes*, Surface Science **602**, 77 (2007).
- [Amoruso 2005] S. Amoruso, G. Ausiano, C. de Lisio, V. Iannotti, M. Vitiello, X. Wang, L. Lanotte, *Synthesis of nickel nanoparticles and nanoparticles magnetic films by femtosecond laser ablation in vacuum*, Applied Surface Science **247**, 71 (2005).
- [Andreazza 2002] P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, J. P. Rozenbaum, A.-L. Thomann, P. Brault, *Nucleation and initial growth of platinum islands by plasma sputter deposition*, Surface and Coatings Technology **151**, 122 (2002).
- [Antoniak 2006] C. Antoniak, J. Lindner, M. Spasova, D. Sudfeld, M. Acet, M. Farle, K. Fauth, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, P. Ziemann, F. Wilhelm, A. Rogalev, S. Sun, *Enhanced orbital magnetism in Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> nanoparticles*, Physical Review Letters **97**, 117201 (2006).
- [Antonov 2001] V. N. Antonov, B. N. Harmon, A. N. Yaresko, *Electronic structure and x-ray magnetic circular dichroism in Cu<sub>3</sub>Au type transition metal platinum alloys*, Physical Review B **64**, 024402 (2001).
- [Antonov 2008] V. N. Antonov, A. P. Shpak, A. N. Yaresko, *X-ray magnetic circular dichroism in d and f ferromagnetic materials : recent theoretical progress. Part 1*, Low Temperature Physics **34**, 1 (2008).
- [Azároff 1967] L.V. Azároff, *X-ray absorption edge of alloys. 1. Correlation to bands models*, Journal of Applied Physics **38**, 2809 (1967).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Bae 2007] C. J. Bae, S. Angappane, J.-G. Park, Y. Lee, J. Lee, K. An, T. Hyeon, *Experimental studies of strong dipolar interparticle interaction in monodisperse  $Fe_3O_4$  nanoparticles*, Applied Physics Letters **91**, 102502 (2007).
- [Balleto 2005] F. Balleto, R. Ferrando, *Structural properties of nanoclusters : Energetic, thermodynamic and kinetic effects*, Reviews of Modern Physics **77**, 371 (2005).
- [Bansmann 2005] J. Bansmann, S. H. Baker, C. Binns, J. A. Blackman, J.-P. Bucher, J. Dorantes-Dávila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, G. M. Pastor, A. Perez, O. Toulemonde, K. N. Trohidou, J. Tuaille, Y. Xie, *Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters*, Surface Science Reports **56**, 189 (2005).
- [Bardotti 1995] L. Bardotti, P. Jensen, A. Hoareau, M. Treilleux, B. Cabaud, *Experimental observation of fast diffusion of large antimony clusters on graphite surfaces*, Physical Review Letters **74**, 4694 (1995).
- [Barnes 2003] W. L. Barnes, A. Dereux, T. Ebbesen, *Surface plasmon subwavelength optics*, Nature **424**, 824 (2003).
- [Baudoing 1999] R. Baudoing-Savois, M. De Santis, M.C. Saint-Lager, P. Dolle, O. Geaymond, P. Taunier, P. Jean-tet, J. P. Roux, G. Renaud, A. Barbier, O. Robach, O. Ulrich, A. Mougin, G. Bérard, *A new UHV diffractometer for surface structure and real time molecular beam deposition studies with synchrotron radiations at ESRF*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **149**, 213 (1999).
- [Baudot 2004] G. Baudot, *Nanostructures magnétiques auto-organisées : le cas du cobalt sur les surfaces vicinales de l'or (111)*, Thèse de doctorat de l'université Paris 7 (2004).
- [Bauer 1958] E. Bauer, *Phänomenologische Theorie der kristallabscheidung an oberflächen*, Zeitschrift für Kristallographie **110**, 372 (1958).
- [Bauer 1986] E. Bauer, J. H. Van der Merwe, *Structure and growth of crystalline superlattices : From monolayer to superlattice*, Physical Review B **33**, 3657 (1986).
- [Benzerga 2005] R. Benzerga, *Optimisation de la croissance de couches minces de composés par ablation laser*, Thèse de doctorat de l'université d'Orléans (2005).
- [Bernas 2003] H. Bernas, J.-Ph. Attané, K.-H. Heining, D. Halley, D. Ravelosona, A. Marty, P. Auric, C. Chappert, Y. Samson, *Ordering intermetallic alloys by ion irradiation : A way to tailor magnetic media*, Physical Review Letters **91**, 077203 (2003).
- [Bessot 1985] J.-J. Bessot, *Dépôts par évaporation sous vide*, Techniques de l'ingénieur, M 1655 (1985).
- [Billas 1994] I. M. L. Billas, A. Châtelain, W. A. de Heer, *Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt and nickel clusters*, Science **265**, 1682 (1994).
- [Bloyet 2008] D. Bloyet, C. Gunther, *Les SQUID et leurs applications*, Techniques de l'ingénieur, traité mesures et contrôle **R 928** (2008).
- [Boer 1988] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, A. K. Niessen, *Cohesion in metals*, North Holland, Amsterdam, (1988).
- [Bonnenberg 1986] D. Bonnenberg, K. A. Hempel, H. P. J. Wijn, *Magnetic Properties of 3d, 4d and 5d elements, Alloys and Compounds*, édité par K.-H. Hellwege, O. Madelung, Landolt-Bornstein, New Series (Springer-Verlag, Berlin) Vol. 3/19a, p178 (1986).
- [Bouet 2006] N. Bouet, *Croissance de nanoparticules  $Co_xPt_{100-x}$  : effets dus à l'échelle nanométrique*, Thèse de doctorat de l'université d'Orléans (2006).
- [Brault 1998] P. Brault, A.L. Thomann, C. Andreazza-Vignole, *Percolative growth of palladium ultrathin films deposited by plasma sputtering*, Surface Science **406**, L597 (1998).
- [Bréchnignac 2001] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, C. Colliex, M. de Frutos, N. Kebaili, J Le Roux, A. Masson, B. Yoon, *Control of island morphology by dynamic coalescence of soft-landed clusters*, European Physical Journal D **16**, 265 (2001).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Bruchez 1998] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels*, *Science* **281**, 2013 (1998).
- [Bruno 1989] P. Bruno, *Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition metal monolayers*, *Physical Review B* **39**, 865 (1989).
- [Bruno 1993] P. Bruno, *Physical origins and theoretical models of magnetic anisotropy*, Ferienkurse des forschungszentrums Jülich (1993).
- [Castaldi 2005] L. Castaldi, K. Giannakopoulos, A. Travlos, D. Niarchos, S. Boukari, E. Beaurepaire, *CoPt nanoparticles deposited by electron beam evaporation*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **290**, 544 (2005).
- [Carra 1993] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, X. Wang, *X-ray circular dichroism and local magnetic fields*, *Physical Review Letters* **70**, 694 (1993).
- [Castaldi 2004] L. Castaldi, K. Giannakopoulos, A. Travlos, D. Niarchos, *Coevaporation of CoPt nanoparticles*, *Applied Physics Letters* **85**, 2854 (2004).
- [Cazayous 2007] M. Cazayous, C. Langlois, T. Oikawa, C. Ricolleau, A. Sacuto, *Confocal Raman and TEM measurements at the same area on nanoparticles*, *Microelectronic Engineering* **84**, 419 (2007).
- [Chang 2001] G. S. Chang, Y. P. Lee, J. Y. Rhee, J. Lee, K. Jeong, C. N. Whang, *Realization of a large magnetic moment in the ferromagnetic CoPt bulk case*, *Physical Review Letters* **87**, 067208 (2001).
- [Chappert 1998] C. Chappert, H. Bernas, J. Ferré, V. Kottler, J. P. Jamet, Y. Chen, E. Cambril, T. Devolder, F. Rousseaux, V. Mathet, H. Launois, *Planar patterned magnetic media obtained by ion irradiation*, *Science* **280**, 1919 (1998).
- [Chen 1995] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, F. Sette, *Experimental confirmation of the x-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt*, *Physical Review Letter* **75**, 152 (1995).
- [Chen 1999] O. Chen, M. Tanaka, K. Furuya, *Unusual crystallographic structure and its fluctuation of indium nanoparticles as-deposited and observed with HRTEM using the UHV-DC-TEM system*, *Surface Science* **440**, 398 (1999).
- [Chen 2004a] M. S. Chen, D. W. Goodman, *The structure of catalytically active gold on titania*, *Science* **306**, 252 (2004).
- [Chen 2004b] X. Chen, S. Sahoo, W. Kleemann, S. Cardoso, P. P. Freitas, *Universal and scaled relaxation of interacting magnetic nanoparticles*, *Physical Review B* **70**, 172411 (2004).
- [Chen 2005] J. S. Chen, C. Y. Tan, S. Y. Chow, B. Liu, G. M. Chow, *Direct ordering and shape effects of FePt nanoparticles produced by nanoparticle beam technology*, *Journal of Applied Physics* **98**, 064306 (2005).
- [Chiang 2006] C. C. Chiang, C.-H. Lai, Y. C. Wu, *Low-temperature ordering of L<sub>10</sub> FePt by PtMn underlayer*, *Applied Physics Letters* **88**, 152508 (2006).
- [Chikazumi 1964] S. Chikazumi, *Physics of ferromagnetism*, Wiley New-York (1964).
- [Chu 1978] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet, *Backscattering spectrometry*, Academic Press, London (1978).
- [Cleveland 1997] C. L. Cleveland, U. Landman, T. G. Schaaff, M. N. Shafiqullin, P. W. Stephens, R. L. Whetten, *Structural evolution of smaller gold nanocrystals : the truncated decahedral motif*, *Physical Review Letters* **79**, 1873 (1997).
- [Cornet 1998] A. Cornet, J.-P. Deville, *Physique et ingénierie des surfaces*, EDP Sciences Editions (1998).
- [Crespo 2004] P. Crespo, R. Litrán, T. C. Rojas, M. Multigner, J. M. de la Fuente, J. C. Sánchez-López, M. A. García, A. Hernando, S. Penadés, A. Fernández, *Permanent magnetism, magnetic anisotropy, and hysteresis of thiol-capped gold nanoparticles*, *Physical Review Letters* **93**, 087204 (2004).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Cullity 1956] B. D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction*, Ed Addison-Wesley Publishing Co (1956).
- [Dahmani 1985] C. E. Dahmani, M. C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, *Temperature dependences of atomic order relaxation in Ni-Pt and Co-Pt alloys*, *Acta Metall.* **133**, 369 (1985).
- [Dai 2000] J. Dai, J.Q. Wang, C. Sangregorio, J. Fang, E. Carpenter, J. Tang, *Magnetic coupling induced increase in the blocking temperature of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles*, *Journal of Applied Physics* **87**, 7397 (2000).
- [Dai 2001] Z. R. Dai, S. Sun, Z. L. Wang, *Phase transformation, coalescence, and twinning of monodisperse FePt nanocrystals*, *Nano Letters* **1**, 443 (2001).
- [Dai 2002] Z. R. Dai, S. Sun, Z. L. Wang, *Shapes, multiple twins and surface structures of monodisperse FePt magnetic nanocrystals*, *Surface Science* **505**, 325 (2002).
- [Dassenoy 1999] F. Dassenoy, Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier (Toulouse) (1999).
- [Deltour 1997] P. Deltour, J.-L. Barrat, P. Jensen, *Fast diffusion of a Lennard-Jones cluster on a crystalline surface*, *Physical Review Letters* **78**, 4597 (1997).
- [Demortière 2007] A. Demortière, C. Petit, *First synthesis by liquid-liquid phase transfert of magnetic Co<sub>x</sub>Pt<sub>100-x</sub> nanoalloys*, *Langmuir* **23**, 8575 (2007).
- [Desvaux 2005] C. Desvaux, C. Amiens, P. Fejes, P. Renaud, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, B. Chaudret, *Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron-cobalt nanoparticles*, *Nature Materials* **4**, 750 (2005).
- [Ditlbacher 2000] H. Ditlbacher, B. Lamprecht, A. Leitner, F. R. Aussenegg *Spectrally coded optical data storage by metal nanoparticles*, *Optics Letters* **25**, 563 (2000).
- [Dmitrieva 2005] O. Dmitrieva, B. Rellinghaus, J. Kästner, M. Oskar Liedke, J. Fassbender, *Ion beam induced destabilization of icosahedral structures in gas phase prepared FePt nanoparticles*, *Journal of Applied Physics* **97**, 10N112 (2005).
- [Dmitrieva 2006] O. Dmitrieva, M. Acet, G. Dumpich, J. Kastner, C. Antoniak, M. Farle, K. Fauth, *Enhancement of L1<sub>0</sub> phase formation in FePt nanoparticles by nitrogenization*, *Journal of Physics D : Applied Physics* **39**, 4741, (2006).
- [Dmitrieva 2007] O. Dmitrieva, B. Rellinghaus, J. Kästner, G. Dumpich, *Quantitative structure analysis of L1<sub>0</sub>-ordered FePt nanoparticles by HRTEM*, *Journal of Crystal Growth* **303**, 645 (2007).
- [Dong 2008] C. D. Dong, X. G. Gong, *Magnetism enhanced layer-like structure of small cobalt structure*, *Physical Review B* **78**, 020409(R) (2008).
- [Dormann 1977] J. L. Dormann, P. Gibart, G. Suran, *Magnetic properties of granular Fe-SiO<sub>2</sub>*, *Physica B+C* **86**, 1431 (1977).
- [Dormann 1981] J. L. Dormann, *Le phénomène de superparamagnétisme*, *Revue de Physique Appliquée* **16**, 275 (1981).
- [Ducastelle 1970] F. Ducastelle, *Modules élastiques des métaux de transition*, *Journal de Physique France* **31**, 1055 (1970).
- [Ducastelle 1999] F. Ducastelle, *Order and phase stability in alloys, cohesion and structure*, Vol 3, North-Holland/Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1999).
- [Dzhurakhalov 2007] A. A. Dzhurakhalov, M. Hou, *Equilibrium properties of binary and ternary metallic immiscible nanoclusters*, *Physical Review B* **76**, 045429 (2007).
- [Ederer 2002] C. Ederer, M. Komelj, M. Fahnle, G. Schütz, *Theory of induced magnetic moments and x-ray magnetic circular dichroism in Co-Pt multilayers*, *Physical Review B* **66**, 094413 (2002).
- [Edmond 1999] K. W. Edmonds, C. Binns, S. H. Bakers, S. C. Thornton, C. Norris, J. B. Goedkoop, M. Finazzi, N. B. Brookes, *Doubling of the orbital magnetic moment in nanoscale Fe clusters*, *Physical Review B* **60**, 472 (1999).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Endo 2001] Y. Endo, N. Kikuchi, O. Kitakami, Y. Shimada, *Lowering of ordering temperature for fct Fe-Pt in Fe/Pt multilayers*, Journal of Applied Physics **89**, 7065 (2001).
- [English 2001] U. English, H. Rossner, H. Maletta, J. Bahrtdt, S. Sasaki, F. Senf, K. J. S. Sawhney, W. Gudat, *The elliptical undulator UE46 and its monochromator beam-line for structural research on nanomagnets at BESSY-II*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **467**, 541 (2001).
- [Eriksson 1990] O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, A. M. Boring, *Orbital magnetism in Fe, Co and Ni*, Physical Review B **42**, 2707 (1990).
- [Ersen 2003] O. Ersen, V. Parasote, V. Pierron-Bonhes, M. C. Cadeville, C. Ulhaq-Bouillet, *Growth conditions to optimize chemical order and magnetic properties in molecular-beam-epitaxy-grown CoPt/MgO(001) thin films*, Journal of Applied Physics **93**, 2987 (2003).
- [Favre 2004] L. Favre, *Propriétés structurales et magnétiques d'agrégats mixtes  $Co_xPt_{1-x}$  et CoAg. Effets de proximité et blocage de Coulomb via un agrégat isolé*, Thèse de doctorat de l'université Claude Bernard - Lyon 1 (2004).
- [Favre 2006] L. Favre, V. Dupuis, E. Bernstein, P. Mélinon, A. Pérez, S. Stanesco, T. Epicier, J.-P. Simon, D. Babonneau, J.-M. Tonnerre, J.-L. Hodeau, *Structural and magnetic properties of CoPt mixed clusters*, Physical Review B **74**, 014439 (2006).
- [Feng 2006] C. Feng, B.-H. Li, G. Han, J. Teng, Y. Jiang, Q.-L. Liu, G.-H. Yu, *Low-temperature ordering and enhanced coercivity of  $L1_0$  FePt thin film promoted by a Bi underlayer*, Applied Physics Letters **88**, 232109 (2006).
- [Fenkel 1996] D. Frenkel, B. Smith, *Understanding molecular simulation*, Academic Press (1996).
- [Fleurier 2006] R. Fleurier, *Résonance ferromagnétique et structure de nanoparticules bimétalliques à base de fer*, Thèse de doctorat de l'université d'Orléans (2006).
- [Fortin 2008] J. P. Fortin, F. Gazeau, C. Wilhelm, *Intracellular heating of living cells through Néel relaxation of magnetic nanoparticles*, European Biophysics Journal **37**, 223 (2008).
- [Frank 1949] F. C. Frank, J. H. van der Merwe, Proceedings of the Royal Society London A **198**, 216 (1949).
- [Friedel 1969] J. Friedel, *The physics of metals*, Edited by J. M. Ziman, Cambridge University Press (1969).
- [Gambardella 2002] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, C. Carbone, *Ferromagnetism in one-dimensional monoatomic metal chains*, Nature **416**, 301 (2002).
- [Gambardella 2003] P. Gambardella, S. Rusponi, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dellmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, H. Brune, *Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles*, Science **300**, 1130 (2003).
- [Garcia-Otero 2000] J. Garcia-Otero, M. Porto, J. Rivas, A. Bunde, *Influence of dipolar interaction on magnetic properties of ultrafine ferromagnetic particles*, Physical Review Letters **84**, 167 (2000).
- [Gehanno 1998] V. Gehanno, C. Revenant-Brizard, A. Marty, B. Gilles, *Studies of epitaxial  $Fe_{0.5}Pd_{0.5}$  thin films by x-ray diffraction and polarized fluorescence absorption spectroscopy*, Journal of Applied Physics **84**, 2316 (1998).
- [Gibot 2005] P. Gibot, E. Tronc, C. Chanéac, J. P. Jolivet, A. M. Testa, *(Co, Fe)Pt nanoparticles by aqueous route ; self-assembly, thermal and magnetic properties*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **290**, 555 (2005).
- [Gierak 2005] J. Gierak, E. Bourhis, M. N. Mérat Combes, Y. Chriqui, I. Sagnes, D. Mailly, P. Hawkes, R. Jede, L. Bruchhaus, L. Bardotti, B. Prevel, A. Hannour, P. Mélinon, A. Perez, J. Ferré, J.-P. Jamet, A. Mougin, C. Chappert, V. Mathet, *Exploration of the ultimate patterning potential achievable with focused ion beams*, Microelectronic Engineering **78**, 266 (2005).



## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Gierak 2007] J. Gierak, A. Madouri, A. L. Biance, E. Bourhis, G. Patriarche, C. Ulysse, D. Lucot, X. Lafosse, L. Auvray, L. Bruchhaus, R. Jede, *Sub-5 nm FIB direct patterning of nanodevices*, *Microelectronic Engineering* **84**, 779 (2007).
- [Goyhenex 1999] C. Goyhenex, H. Bulou, J.-P. Deville, G. Tréglia, *Pt/Co (0001) superstructures in the submonolayer range : A tight-binding quenched-molecular-dynamics study*, *Physical Review B* **60**, 2781 (1999).
- [Grange 1998] W. Grange, M. Maret, J.-P. Kappler, J. Vogel, A. Fontaine, F. Petroff, G. Krill, A. Rogalev, J. Goulon, M. Finazzi, N. B. Brookes, *Magnetocrystalline anisotropy in (111) CoPt<sub>3</sub> thin films probed by x-ray magnetic circular dichroism*, *Physical Review B* **58**, 6298 (1998).
- [Grange 1999] W. Grange, *Magnetocrystalline anisotropy of Co<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub> alloy films studied by magnetic circular dichroism*, Thèse de Doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (1999).
- [Grange 2000] W. Grange, I. Galanakis, M. Alouani, M. Maret, J.-P. Kappler, A. Rogalev, *Experimental and theoretical x-ray magnetic circular dichroism study of the magnetic properties of Co<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> thin films*, *Physical Review B* **62**, 1157 (2000).
- [Graoui 1998] H. Graoui, S. Giorgio, C. R. Henry, *Shape variations of Pd particles under oxygen adsorption*, *Surface Science* **417**, 350 (1998).
- [Grochola 2007] G. Grochola, S. P. Russo, I. K. Snook, *On morphologies of gold nanoparticles grown from molecular dynamics simulation*, *Journal of Chemical Physics* **126**, 164707 (2007).
- [Gruner 2008] M. E. Gruner, G. Rollmann, P. Entel, M. Farle, *Multiply twinned morphologies of FePt and CoPt nanoparticles*, *Physical Review Letters* **100**, 087203 (2008).
- [Guinier 1955] A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-rays*, Wiley, New York (1955).
- [Guo 1994] G. Y. Guo, H. Ebert, W. M. Temmerman, P. J. Durham, *First principles calculation of magnetic -x-ray dichroism in Fe and Co multilayers*, *Physical Review B* **50**, 3861 (1994).
- [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 diffraction from nanometer-sized particles*, *Journal of Applied Physics* **87**, 1666 (2000).
- [Hammer 2002] B. Hammer, J. K. Norskov, *Why gold is the noblest of all the metals*, *Nature* **376**, 238 (2002).
- [Hannour 2005] A. Hannour, L. Bardotti, B. Prevel, P. Mélinon, A. Perez, J. Gierak, E. Bourhis, D. Mailly, *2D arrays of CoPt nanocluster assemblies*, *Surface Science* **594**, 1 (2005).
- [Hannour 2007] A. Hannour, *Réseaux bidimensionnels d'agrégats magnétiques préformés en phase gazeuse*, Thèse de doctorat de l'université Lyon 1 (2007).
- [Hasegawa 2006] T. Hasegawa, G. Q. Li, W. Pei, H. Saito, S. Ishio, K. Taguchi, K. Yamakawa, N. Honda, K. Ouchi, T. Aoyama, I. Sato, *Structural transition from L1<sub>0</sub> phase to A1 phase in FePt films caused by ion irradiation*, *Journal of Applied Physics* **99**, 053305 (2006).
- [Hashimoto 1990] S. Hashimoto, Y. Ochiai, *Co/Pt and Co/Pd multilayers as magneto-optical recording materials*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **88**, 211 (1990).
- [Henry 1998] C. R. Henry, *Surface studies of supported model catalysts*, *Surface Science Reports*, **31**, 231 (1998).
- [Hendy 2003] S. Hendy, S. A. Brown, M. Hyslop, *Coalescence of nanoscale metal clusters : molecular-dynamics study*, *Physical Review B* **68**, 241403 (2003).
- [Herpin 1968] *Théorie du magnétisme*, Presse Universitaire de France (1968).
- [Hill 2005] T. Hill, T. Risse, H.-J. Freund, *Reorganization of small Co particles on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces monitored by ferromagnetic resonance*, *The Journal of Chemical Physics* **122**, 164704 (2005).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Hirabayashi 1962] M. Hirabayashi, S. Weissmann, *Study of CuAu by transmission electron microscopy*, Acta Metallurgica **10**, 25 (1962).
- [Hirsch 2003] L. R. Hirsch, R. J. Stafford, J. A. Bankson, S. R. Sershen, B. Rivera, R. E. Price, J. D. Hazle, N. J. Halas, J. L. West *Ultrafast electron relaxation via breathing vibration of gold nanocrystals embedded in a dielectric medium*, Proceedings of the National Academy of Sciences **100**, 13549 (2003).
- [Hosemann 1962] R. Hosemann, S. N. Bagchi, *Direct analysis of diffraction by matter*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1962).
- [Huang 2005] X. Huang, A. Makmal, J. R. Chelikowsky, L. Kronik, *Size-dependent spintronic properties of dilute magnetic semiconductor nanocrystals*, Physical Review Letters **94**, 236801 (2005).
- [Hyndman 2002] R. Hyndman, P. Warin, J. Gierak, J. N. Chapman, J. Ferré, J. P. Jamet, V. Mathet, C. Chappert, *Structural and magnetic properties of FIB-irradiated microstructures on a Pt/Co multilayer*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **240**, 50 (2002).
- [Idzerda 1994] Y. U. Idzerda, C. T. Chen, H.-J. Lin, G. Meigs, G. H. Ho, C. -C. Kao, *Soft x-ray magnetic circular dichroism and magnetic films*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **347**, 134 (1994).
- [Imperia 2005] P. Imperia, D. Schmitz, H. Maletta, N. S. Sobal, M. Giersig, *Effect of Ar<sup>+</sup> and H<sup>+</sup> etching on the magnetic properties of Co/CoO core-shell nanoparticles*, Physical Review B **72**, 014448 (2005).
- [Imperia 2007] P. Imperia, P. Andreatza, D. Schmitz, J. Penuelas, C. Andreatza-Vignolle, *XMCD studies of Co and Co-Pt nanoparticles prepared by vapour deposition*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **310**, 2417 (2007).
- [Imperia 2008] P. Imperia, L. Glaser, M. Martins, P. Andreatza, J. Penuelas, V. Alessandrovic, H. Weller, C. Andreatza-Vignolle, W. Wurth, *XMCD studies of Co<sub>x</sub>Pt<sub>100-x</sub> nanoparticles prepared by vapour deposition and chemical synthesis*, Physica Status Solidi A **205**, 1047 (2008).
- [Iskandar 2006] F. Iskandar, H. M. Lee, T. Toda, T. Iwaki, K. Okuyama, *Fabrication of L1<sub>0</sub> FePtAg nanoparticles and a study of the effect of Ag during the annealing process*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **305**, 514 (2006).
- [Jak 2000] M. J. J. Jak, C. Konstapel, A. Van Kreuningen, J. Verhoeven, J. W. M. Frenken, *Scanning tunneling microscopy study of the growth of small palladium particles on TiO<sub>2</sub>(110)*, Surface Science **457**, 295 (2000).
- [James 1958] R. W. James, *The optical principles of the diffraction of X-rays*, Bell, London (1958).
- [Jaouen 2007] N. Jaouen, D. Babonneau, J. M. Tonnerre, D. Carbone, F. Wilhelm, A. Rogalev, T. K. Johal, G. van der Laan, *Spin and orbital magnetic moments in carbon-encapsulated Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> nanoparticles*, Physical Review B **76**, 104421 (2007).
- [Järvi 2007] T. T. Järvi, A. Kuronen, K. Nordlund, K. Albe, *Structural modification of a multiply twinned nanoparticle by ion irradiation : a molecular dynamics study*, Journal of Applied Physics **102**, 124304 (2007).
- [JCPDS fcc] Fiche JCPDS n°15 - 0806, International Centre for Diffraction Data - PCPDFWIN v 2.2 (2001).
- [JCPDS hcp] Fiche JCPDS n°05 - 0727, International Centre for Diffraction Data - PCPDFWIN v 2.2 (2001).
- [Kachkachi 2005] H. Kachkachi, M. Azeggagh, *Magnetization of nanomagnet assemblies : Effects of anisotropy and dipolar interactions*, European Physical Journal B **44**, 299 (2005).
- [Kaganer 2006] V. M. Kaganer, K. H. Ploog, K.K. Sabefeld, *Coarsening of faceted two dimensional islands by dynamic coalescence*, Physical Review B **73**, 115425 (2006).
- [Kang 2002] S. Kang, J. W. Harrel, D. E. Nikles, *Reduction of the fcc to L1<sub>0</sub> ordering temperature for self-assembled FePt nanoparticles containing Ag*, Nanoletters **2**, 1033 (2002).
- [Kang 2003] S. Kang, D. E. Nikles, J. W. Harrell, *Synthesis, chemical ordering, and magnetic properties of self-assembled FePt-Ag nanoparticles*, Journal of Applied Physics **93**, 7178 (2003).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Kechrakos 2002] D. Kechrakos, K. N. Trohidou, *Magnetic properties of self-assembled interacting nanoparticles*, Applied Physics Letters **81**, 4574 (2002).
- [Kim 1997] S.-K. Kim, V. A. Chernov, J. B. Kortright, Y. M. Koo, *Anisotropic short-range structure of  $Co_{0.16}Pd_{0.84}$  alloy films having perpendicular magnetic anisotropy*, Applied Physics Letters **71**, 66 (1997).
- [Kim 2000] S.-K. Kim, Y. M. Koo, V. A. Chernov, J. B. Kortright, S.-C. Shin, *Anisotropic Comparison of atomic structure anisotropy between Co-Pd alloys and Co/Pd multilayer films*, Physical Review B **62**, 3025 (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**, 195506 (2007).
- [Kitakami 1997] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato, M. Tanaka, *Size effect on the crystal phase of cobalt fine particles*, Physical Review B **56**, 13849 (1997).
- [Kitakami 2001] O. Kitakami, Y. Shimada, K. Oikawa, H. Daimon, K. Fukamichi, *Low-temperature ordering of  $L1_0$ -CoPt thin films promoted by Sn, Pb, Sb and Bi additives*, Applied Physics Letters **78**, 1104 (2001).
- [Kittel 1949] C. Kittel, *Physical theory of ferromagnetic domains*, Review of Modern Physics **21**, 541 (1949).
- [Kittel 1986] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, John Wiley and Sons, Inc., Chichester, (1986).
- [Klemmer 2003] T. J. Klemmer, C. liu, N. Shukla, X. W. Wu, D. Weller, M. Tanase, D. E. Laughlin, W. A. Soffa, *Combined reactions associated with  $L1_0$  ordering*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **266**, 79 (2003).
- [Koga 1998] K. Koga, H. Takeo, T. Ikeda, K.-I. Ohshima, *In situ grazing-incidence x-ray-diffraction and electron-microscopic studies of small gold clusters*, Physical Review B **57**, 4053 (1998).
- [Koga 2003] K. Koga, K. Sugawara, *Population statistic of gold nanoparticle morphologies : Direct determination by HREM observations*, Surface Science **529**, 23 (2003).
- [Kovács 2004] A. Kovács, K. Sato, G. Sáfrán, P. B. Barna, Y. Hirotsu, *The investigation of multiply twinned  $L1_0$ -type FePt nanoparticles by transmission electron microscopy*, Philosophical magazine **84**, 2075 (2004).
- [Kuo 2000] C.-M. Kuo, P. C. Kuo, W.-C. Hsu, C.-T. Li, A.-C. Sun, *Effects of W and Ti on the grain size and coercivity of FePt thin films*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **209**, 100 (2000).
- [Lai 2003] C.-H. Lai, C.-H. Yang, C. C. Chiang, *Ion-irradiation-induced direct ordering of  $L1_0$  FePt phase*, Applied Physics Letters **83**, 4550 (2003).
- [Langlois 2008] C. Langlois, D. Alloyeau, Y. Le Bouar, A. Loiseau, T. Oikawa, C. Mottet, C. Ricolleau, *Growth and structural properties of CuAg and CoPt bimetallic nanoparticles*, Faraday Discussions **138**, 375 (2008).
- [Lazzari 2002] R. Lazzari, *IsGISAXS : a program for Grazing-Incidence Small-Angle X-Ray Scattering analysis of supported islands*, Journal of Applied Crystallography **35**, 406 (2002).
- [Lazzari 2008] R. Lazzari, *IsGISAXS : a tool for grazing incidence small angle x-ray scattering analysis for nano-structures*, Version 2.5. Manuel du logiciel IsGISAXS (2008).
- [Le Bouar 2000] Y. Le Bouar, A. Loiseau, A. Finel, F. Ducastelle, *Wetting behavior in the Co-Pt system*, Physical Review B **61**, 3317 (2000).
- [Le Bouar 2001] Y. Le Bouar, A. Loiseau, *Strain-induced microstructure development due to a wetting phenomenon in the Co-Pt system*, Acta Materiala **49**, 2679 (2001).
- [Lee 2003] Y. S. Lee, J. Y. Rhee, C. N. Whang, Y. P. Lee, *Electronic structure of Co-Pt alloys : X-ray spectroscopy and density-functional calculations*, Physical Review B **68**, 235111 (2003).
- [Lee 2006] J. H. Lee, Y. M. Huh, J. W. Seo, J. T. Jang, H. T. Song, S. Kim, E. J. Cho, H. G. Yoon, J. S. Suh, J. Cheon, *Artificially engineered magnetic nanoparticles for ultra-sensitive molecular imaging*, Nature Medicine **13**, 95 (2006).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Legrand 2001] J. Legrand, *Synthèse, caractérisation, et organisation de nanocristaux de nickel et de cobalt. Etude de leurs propriétés magnétiques collectives à deux et trois dimensions*, Thèse de doctorat de l'université de Paris 6 (2001).
- [Leroux 1988] C. Leroux, M.-C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, G. Inden, F. Hinz, *Comparative investigation of structural and transport properties of  $L1_0$  NiPt and CoPt phases ; the role of magnetism*, Journal of Physics F : Metal Physics **18**, 2033 (1988).
- [Leroux 1989] C. Leroux, *Etude du diagramme de phase et des transformations ordre-désordre du système Co-Pt par microscopie électronique par transmission et résistivité*, Thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur de Strasbourg (1989).
- [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).
- [Lewis 1997] L. Lewis, P. Jensen, J.-L. Barrat, *Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters*, Physical Review B **56**, 2248 (1997).
- [Li 1993] Z.-Q. Li, B.-L. Gu, *Electronic-structure calculations of cobalt clusters*, Physical Review B **47**, 13611(1993).
- [Li 2004] J. Li, H. Zeng, S. Sun, J. P. Liu, Z. L. Wang, *Analyzing the structure of CoFe- $Fe_3O_4$  core-shell nanoparticles by electron imaging and diffraction*, Journal of Physical Chemistry B **108**, 14005 (2004).
- [Li 2008] Z. Y. Li, N. P. Young, M. Di Vece, S. Palomba, R. E. Palmer, A. L. Bleloch, B. C. Curley, R. L. Johnston, J. Liang, J. Yuan, *Three-dimensional atomic-scale structure of size-selected gold nanoclusters*, Nature **451**, 46 (2008).
- [Liao 2006] W. M. Liao, S. K. Chen, F. T. Yuan, C. W. Hsu, S. N. Hsiao, W. C. Chang, *Energy product enhancement of CoPt films by the alloy addition of Ti*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **304**, e255, (2006) .
- [Longo 2008] A. Longo, A. Martorana, *Distorted f.c.c. arrangement of gold nanoclusters : a model of spherical particles with microstrains and stacking faults*, Journal of Applied Crystallography **41**, 446 (2008).
- [Luo 1995] C. P. Luo, D. J. Sellmyer, *Magnetic properties and structure of Fe/Pt thin films*, IEEE Transaction on Magnetism **31**, 2764 (1995).
- [McCurrie 1966] McCurrie, P. Gaunt, *The magnetic properties of platinum cobalt near the equiatomic composition part 1. the experimental data*, Philosophical Magazine **13**, 567 (1966).
- [Maeda 2002] T. Maeda, T. Kai, A. Kikitsu, T. Nagase, J.-I. Akiyama, *Reduction of ordering temperature of an FePt-ordered alloy by addition of Cu*, Applied Physics Letters **80**, 2147 (2002).
- [Marks 1984] L. D. Marks, *Surface structure and energetics of multiply twinned particles*, Philosophical Magazine A **49**, 81 (1984).
- [Marks 1994] L. D. Marks, *Experimental studies of small particle structures*, Reports on Progress on Physics **57**, 603 (1994).
- [Martins 2006] A. Martins, M. C. A. Fantini, N. M. Souza-Neto, A. Y. Ramos, A. D. Santos, *Alternate monoatomic layer sputter deposition of FCT ( $L1_0$ -type) ordered FePt and CoPt films*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **305**, 152 (2006).
- [Matsamura 2005] S. Matsamura, T. Horiuchi, K. Yasuda, K. Kaneko, M. Watanabe, T. Masumoto, *Morphological change in FePt nanogranular films induced by irradiation with 100keV He ions*, Scripta Materialia **53**, 441 (2005).
- [Meiklejohn 1956] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, *New magnetic anisotropy*, Physical Review **102**, 1413 (1956).
- [Meitzner 1985a] G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle, J. H. Sinfelt, *Structure of bimetallic clusters. Extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) studies of Re-Cu, Ir-Cu, and Pt-Cu clusters*, Journal of Chemical Physics **83**, 353 (1985).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Meitzner 1985b] G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle, J. H. Sinfelt, *Structure of bimetallic clusters. Extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) studies of Ag-Cu and Au-Cu clusters*, Journal of Chemical Physics **83**, 4793 (1985).
- [Melinon 1995] P. Melinon, V. Paillard, V. Dupuis, A. Perez, P. Jensen, A. Hoareau, M. Broyer, J. L. Vialle, M. Pellarin, B. Baguenard, J. Lerme, *From free clusters to cluster-assembled materials*, International Journal of Modern Physics B **9**, 339 (1995).
- [Meneghini 1999] C. Meneghini, M. Maret, V. Parasote, M. C. Cadeville, J. L. Hazemann, R. Cortes, S. Colonna, *Structural origin of magnetic anisotropy in Co-Pt alloy films probed by polarized XAFS*, The European Physical Journal B **7**, 347 (1999).
- [Metropolis 1953] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. N. Teller, E. Teller, *Equation of state calculations by fast computing machines*, Journal of Chemical Physics **21**, 1087 (1953).
- [Micha 2002] J.-S. Micha, *Etude structurale et morphologique de multicouches discontinues métal-oxyde*, Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier Grenoble 1 (2002).
- [Millon 2003] E. Millon, J. Perrière, R. M. Défourneau, D. Défourneau, O. Albert, J. Etchepare, *Femtosecond pulsed-laser deposition of BaTiO<sub>3</sub>*, Applied Physics A **77**, 73 (2003).
- [Miyazaki 2005] T. Miyazaki, O. Kitakami, S. Okamoto, Y. Shimada, Z. Akase, Y. Murakami, D. Shindo, Y. K. Takahashi, K. Hono, *Size effect on the ordering of L1<sub>0</sub> FePt nanoparticles*, Physical Review B **72**, 144419 (2005).
- [Moraweck 1993] B. Moraweck, A. J. Renouprez, E. K. Hill, R. Baudoing-Savois, *Alloying effects on X-ray absorption edges in Pt<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub> singles crystals*, Journal of Physical Chemistry **97**, 4288 (1993).
- [Morel 2003] R. Morel, A. Brenac, P. Bayle-Guillemaud, C. Portemont, F. la Rizza, *Growth and properties of cobalt clusters made by sputtering gas-aggregation*, The European Physical Journal D **24**, 287 (2003).
- [Morel 2007] R. Morel, A. Brenac, C. Portemont, T. Deutsch, L. Notin, *Magnetic anisotropy in icosahedral cobalt clusters*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **308**, 296 (2007).
- [Morrish 1965] A. H. Morrish, *The physical principles of magnetism*, J. Wiley and sons, Inc (1965).
- [Mottet 1997] 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).
- [Mullins 1957] W. W. Mullins, *Theory of thermal grooving*, Journal of Applied Physics **28**, 333 (1957).
- [Nakajima 1998] N. Nakajima, T. Koide, T. Shidara, H. Miyauchi, H. Fukutani, A. Fujimori, K. Lio, T. Katayama, M. Nyvlt, Y. Suzuki, *Perpendicular magnetic anisotropy caused by interfacial hybridization via enhanced orbital moment in Co/Pt multilayers : Magnetic circular x-ray dichroism study*, Physical Review Letters **81**, 5229 (1998).
- [Nakajima 1999] R. Nakajima, J. Stöhr, Y. U. Idzerda, *Electron-yield saturation effects in L-edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of Fe, Co, and Ni*, Physical Review B **59**, 6421 (1999).
- [Néel 1932] L. Néel, *Influence des fluctuations du champ moléculaire sur les propriétés magnétiques des corps*, Thèse de l'Université de Strasbourg (1932).
- [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**, 1826 (1965).
- [Nogués 2006] J. Nogués, V. Skumryev, J. Sort, S. Stoyanov, D. Givord, *Shell-driven magnetic stability in core-shell nanoparticles*, Physical Review Letters **97**, 157203 (2006).
- [Ohresser 2000] P. Ohresser, G. Ghiringhelli, O. Tjernberg, N. B. Brookes, M. Finazzi, *Magnetism of nanostructures studied by x-ray magnetic circular dichroism : Fe on Cu (111)*, Physical Review B **62**, 5803 (2000).
- [Okabe 2000] A. Okabe, B. Boots, K. Sugihara, S. N. Chiu, *Spatial Tessellations : Concepts and Applications of Voronoi Diagrams*, Wiley, Chicester, (2000).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Orleans 2003] C. D'Orléans, *Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électron et d'ions de haute énergie*, Thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur de Strasbourg (2003).
- [Palasantzas 2006] G. Palasantzas, T. Vystavel, S. A. Koch, Th. M. De Hosson, *Coalescence aspects of cobalt nanoparticles during in situ high-temperature annealing*, Journal of Applied Physics **99**, 024307 (2006).
- [Pang 2006] P. S. H. Pang, Y. J. Chen, S. H. Leong, *Smooth discrete track media fabricated by focused ion beam*, Applied Physics Letters **88**, 094103 (2006).
- [Parasote 1998] V. Parasote, *Etude structurale et magnétique de monocristaux d'alliage Co-Pt massifs et en couches minces : aspects statiques et dynamiques*, Thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur - Strasbourg (1998).
- [Park 2004] J.-I. Park, M. G. Kim, Y.-W. Jun, J. S. Lee, W.-R. Lee, J. Cheon, *Characterization of superparamagnetic "core-shell" nanoparticles and monitoring their anisotropic phase transition to ferromagnetic "solid solution" nanoalloys*, Journal of the American Chemical Society, **126**, 9072 (2004).
- [Paudyal 2004] D. Paudyal, T. Saha-Dasgupta, A. Mookerjee, *Phase stability analysis in Fe-Pt and Co-Pt alloy systems : an augmented space study*, Journal of Physics : Condensed Matter **16**, 7247 (2004).
- [Payne 2007] F. W. Payne, W. Jiang, J. W. Emmert, J. Deng, L. A. Bloomfeld, *Magnetic structure of free cobalt clusters studied with Stern-Gerlach deflection experiments*, Physical Review B **75**, 094431 (2007).
- [Peng 1997] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Epitaxial growth of highly luminescent CdSe / CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility*, Journal of American Chemical Society, **119**, 7019 (1997).
- [Peng 2006] Y. Peng, J. G. Zhu, D. E. Laughlin, *L1<sub>0</sub> FePt-MgO perpendicular thin film deposited by alternating sputtering at elevated temperature*, Journal of Applied Physics **99**, 08F907 (2006).
- [Penuelas 2008a] J. Penuelas, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza, A. Ouerghi, N. Bouet, *Temperature effect on the ordering and morphology of CoPt nanoparticles*, Surface Science **602**, 545 (2008).
- [Penuelas 2008b] J. Penuelas, P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, H. C. N. Tolentino, M. de Santis, C. Mottet, *Controlling structure and morphology of CoPt nanoparticles through dynamical or static coalescence effects*, Physical Review Letters **100**, 115502 (2008).
- [Penuelas 2008c] J. Penuelas, P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, C. Mottet, M. De Santis, H. C. N. Tolentino, *Real-time icosahedral to fcc structure transition during CoPt nanoparticle formation*, European Physical Journal Special Topics (soumis).
- [Perez 2005] A. Perez, V. Dupuis, J. Tuaille-Combes, L. Baradotti, B. Prével, E. Bernstein, P. Mélinon, L. Favre, A. Hannour, M. Jamet, *Functionalized cluster-assembled magnetic nanostructures for applications to high integration-density devices*, Advanced Engineering Materials **6**, 7 (2005).
- [Perrière 2002] J. Perrière, E. Millon, W. Seiler, C. Boulmer-Leborgne, *Comparison between ZnO films grown by femtosecond and nanosecond laser ablation* Journal of Applied Physics **91**, 690 (2002).
- [Platt 2002] C. L. Platt, K. W. Wierman, E. B. Svedberg, R. van de Veerdonk, J. K. Howard, A. G. Roy, D. E. Laughlin, *L1<sub>0</sub> ordering and microstructure of FePt thin films with Cu, Ag and Au additive*, Journal of Applied Physics **92**, 6104 (2002).
- [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).
- [Portavoce 2007] A. Portavoce, R. Hull, M. C. Reuter, F. M. Ross, *Nanometer-scale control of single quantum dot nucleation through focused ion-beam implantation*, Physical Review B **76**, 235301 (2007).
- [Portemont 2006] C. Portemont, *Etude de l'anisotropie d'échange dans des agrégats de cobalt nanométriques*, Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier (2006).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Qiu 2006] J.-M. Qiu, J.-P. Wang, *Monodisperse and highly ordered L1<sub>0</sub> FePt nanoparticles prepared in the gas phase*, Applied Physics Letter **88**, 192505 (2006).
- [Rakshit 2008] R. K. Rakshit, S. K. Bose, R. Sharma, R. C. Budhani, T. Vijaykumar, S. J. Neena, G. U. Kulkarni, *Correlations between morphology, crystal structure, and magnetization of epitaxial cobalt platinum films grown with pulsed laser ablation*, Journal of Applied Physics **103**, 023915 (2008).
- [Ramachandran 1993] A. Ramachandran, S. Landerson, A. K. Datye, *The effect of adsorbate and pretreatment on the shape and reactivity of silica-supported platinum particles*, Ultramicroscopy **51**, 282 (1993).
- [Rauscher 1995] M. Rauscher, T. Salditt, H. Spohn, *Small-angle x-ray scattering under grazing incidence : The cross section in the distorted-wave Born approximation*, Physical Review B **52**, 16855 (1995).
- [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).
- [Ravelosona 2000] D. Ravelosona, C. Chappert, V. Mathet, H. Bernas, *Chemical order induced by He<sup>+</sup> ion irradiation in FePt (001) films*, Journal of Applied Physics **87**, 5771 (2000).
- [Regan 2001] T. J. Regan, H. Ohldag, C. Stamm, F. Nolting, J. Lüning, J. Stöhr, R. L. White, *Chemical effects at metal/oxide interfaces by x-ray-absorption spectroscopy*, Physical Review B **64**, 214422 (2001).
- [Rehr 2000] J. J. Rehr, R. C. Albers, *Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure*, Reviews of Modern Physics **72**, 621(2000).
- [Reiner 1997] L. Reiner, *Transmission electron microscopy*, Ed Springer Berlin (1997).
- [Reinhard 1997a] 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*, Physical Review B **55**, 7868 (1997).
- [Reinhard 1997b] D. Reinhard, B. D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti, R. Monot, *Size-dependant icosahedral-to-fcc structure change confirmed in unsupported nanometer-sized copper clusters*, Physical Review Letters **79**, 1459 (1997).
- [Renaud 2003] G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, F. Leroy, J. Jupille, Y. Borensztein, C. R. Henry, J.-P. Deville, F. Scheurer, J. Mane-Mane, O. Fruchart, *Real-time monitoring of growing nanoparticles*, Science **300**, 1416 (2003).
- [Richardt 2000] A. Richardt, I. Richardt, *Les évaporations sous vide*, Editions in fine, France (2000).
- [Ristau 1999] R. A. Ristau, K. Barmak, L. H. Lewis, K. R. Coffey, J. K. Howard, *On the relationship of high coercivity and L1<sub>0</sub> ordered phase in CoPt and FePt thin films*, Journal of Applied Physics **86**, 4527 (1999).
- [Robach 2000] O. Robach, Y. Garreau, K. Aïd, M. B. Véron-Jolliot, *Correction for surface X-ray diffraction measurements using the Z-axis geometry : finite size effects in direct and reciprocal space*, Applied Crystallography **33**, 1006 (2000).
- [Rodríguez-López 2004] J. L. Rodríguez-López, J. M. Montejano-Carrizales, U. Pal, J. F. Sánchez-Ramírez, H. E. Troiani, D. García, M. Miki-Yoshida, M. José-Yacamán, *Surface reconstruction and decahedral structure of bimetallic nanoparticles*, Physical Review Letters **92**, 196102 (2004).
- [Rosato 1989] V. Rosato, M. Guillope, B. Legrand, *Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model*, Philosophical magazine **59**, 321 (1989).
- [Rossi 2008] G. Rossi, R. Ferrando, C. Mottet, *Structure and chemical ordering in CoPt nanoalloys*, Faraday Discussion **138**, 193 (2008).
- [Sanchez 1988] J. M. Sanchez, J. L. Moran-Lopez, C. Leroux, M. C. Cadeville, *Magnetic properties and chemical ordering in Co-Pt*, Journal of Physics C **21**, L1091 (1988).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Sappey 1997b] R. Sappey, *Etude de la dynamique de nanoparticules magnétiques dans la limite des très basses températures*, Thèse de doctorat de l'université de Paris 11 (1997).
- [Schmid 1992] G. Schmid, *Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state*, Chemical Reviews **92**, 1709 (1992).
- [Schuppler 2006] C. Schuppler, A. Habenicht, I. L. Guhr, M. Maret, P. Leiderer, J. Boneberg, M. Albrecht, *Control of magnetic anisotropy and magnetic patterning of perpendicular Co/Pt multilayers by laser irradiation*, Applied Physics Letters **88**, 012506 (2006).
- [Segura del Rio 2008] R. Segura del Rio, G. Cardenas, *Size evolution of palladium nanoparticles from low-temperature solvated atoms*, Journal of Crystal Growth **310**, 495 (2008).
- [Seki 2008] T. O. Seki, Y. K. Takahashi, K. Hono, *Microstructure and magnetic properties of FePt-SiO<sub>2</sub> granular films with Ag addition*, Journal of Applied Physics **103**, 023910 (2008).
- [Seto 2006] T. Seto, K. Koga, H. Akinaga, F. Takano, T. Orii, M. Hirasawa, *Laser ablation synthesis of monodispersed magnetic alloy nanoparticles*, Journal of Nanoparticle Research **8**, 371, (2006).
- [Shi 1987] A. C. Shi, *Effect of adsorption on equilibrium crystal shape : A zero-temperature calculation*, Physical Review B **36**, 9068 (1987).
- [Shi 1989] A. C. Shi, R. I. Masel, *The effect of gas adsorption on particle shapes in supported platinum catalysts*, Journal of Catalysis **120**, 421 (1989).
- [Shima 2003] T. Shima, T. Moriguchi, T. Seki, S. Mitani, K. Takanashi, *Fabrication of L1<sub>0</sub> ordered FePt alloy films by monatomic layer sputter deposition*, Journal of Applied Physics **93**, 7238 (2003).
- [Skumryev 2003] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués, *Beating the superparamagnetic limit with exchange bias*, Nature **423**, 850 (2003).
- [Sljivancanin 2006] Z. Sljivancanin, Z. S. Popovic, F. R. Vukajlovic, A. Baldereschi, *Atomic structure and spin magnetism of self-assembled Co nanowires on Pt (332)*, Physical Review B **74**, 134412 (2006).
- [Soderlind 1992] P. Soderlind, O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, A. M. Boring, *Spin and orbital magnetism in Fe-Co and Co-Ni alloys*, Physical Review B **45**, 12911 (1992).
- [Souza-Neto 2006] N. M. Souza-Neto, A. Ramos, H. C. N. Tolentino, A. Martins, A. D. Santos, *Depth-dependent chemical and magnetic local orders in thin magnetic films*, Applied Physics Letters **89**, 111910 (2006).
- [Stappert 2003] S. Stappert, B. Rellinghaus, M. Acet, E. F. Wassermann, *Gas-phase preparation of L1<sub>0</sub> ordered FePt nanoparticles*, Journal of Crystal Growth **252**, 440 (2003).
- [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**, 8271 (1991).
- [Stöhr 2001] J. Stöhr, *Elements of modern x-ray physics*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, 1st ed. (2001).
- [Stoner 1948] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London A **240**, 599 (1948).
- [Stranski 1938] I. N. Stranski, L. Krastanov, *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl.* **146**, 797 (1938).
- [Sun 2000] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices*, Nature **287**, 1989 (2000).
- [Sun 2003] X. Sun, S. Kang, J. W. Harrell, D. E. Nikles, *Synthesis, chemical ordering, and magnetic properties of FePtCu nanoparticle films*, Journal of Applied Physics **93**, 7337 (2003).
- [Sun 2006] S. Sun, *Recent advances in chemical synthesis, self assembly, and applications of FePt nanoparticles*, Advanced Materials **18**, 393 (2006).
- [Suzuki 1999] T. Suzuki, K. Harada, N. Honda, K. Ouchi, *Preparation of ordered Fe-Pt thin films for perpendicular magnetic recording media*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **193**, 85 (1999).



## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Takahashi 2002] Y. K. Takahashi, M. Ohnuma, K. Hono, *Effect of Cu on the structure and magnetic properties of FePt sputtered film*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **246**, 259 (2002).
- [Takahashi 2003] Y. K. Takahashi, T. Ohkubo, M. Ohnuma, K. Hono, *Size effect on the ordering of FePt granular films*, Journal of Applied Physics **93**, 7166 (2003).
- [Takahashi 2004] Y. K. Takahashi, T. Koyama, M. Ohnuma, T. Ohkubo, K. Hono, *Size dependence of ordering in FePt nanoparticles*, Journal of Applied Physics **95**, 2690 (2004).
- [Tan 2006] C. Y. Tan, J. S. Chen, B. H. Liu, G. M. Chow, *Microstructure of FePt nanoparticles produced by nano-cluster beam*, Journal of Crystal Growth, **293**, 175 (2006).
- [Tansil 2006] N. C. Tansil, Z. Gao, *Nanoparticles in biomolecular detection*, Nanotoday **1**, 28 (2006).
- [Thole 1992] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, G. Van der Laan, *X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization*, Physical Review Letter **68**, 1943 (1992).
- [Tischer 1995] M. Tischer, O. Hjorstam, D. Arvanitis, J. Hunter Dunn, F. May, K. Baberschke, J. Trygg, J. M. Wills, B. Johansson, O. Eriksson, *Enhancement of orbital magnetism at surfaces : Co on Cu(100)*, Physical Review Letters **75**, 1602 (1995).
- [Toshima 1998] N. Toshima, T. Yonezawa, *Bimetallic nanoparticles - novel materials for chemical and physical applications*, New Journal of Chemistry **22**, 1179 (1998).
- [Tournus 2008a] F. Tournus, A. Tamion, N. Blanc, A. Hannour, L. Bardotti, B. Prevel, P. Ohresser, E. Bonnet, T. Epicier, V. Dupuis, *Evidence of L1<sub>0</sub> chemical order in CoPt nanoclusters : Direct observation and magnetic signature*, Physical Review B **77**, 144411 (2008).
- [Tournus 2008b] F. Tournus, N. Blanc, A. Tamion, P. Ohresser, A. Perez, V. Dupuis, *XMCD study of CoPt nanoparticles embedded in MgO and amorphous carbon matrices*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, in press (2008).
- [Trémolet 1999] E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme I - Fondements*, EDP Sciences, Presses universitaires de Grenoble (1999).
- [Tyson 1977] W. R. Tyson, W. A. Miller, *Surface free energies of solid metals : Estimation from liquid surface tension measurements*, Surface Science **62**, 267 (1977).
- [Tyson 1996] T. A. Tyson, S. D. Conradson, R. F. C. Farrow, B. A. Jones, *Observation of internal interfaces in Pt<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub> (x ≈ 0.7) alloy films : A likely cause of perpendicular magnetic anisotropy*, Physical Review B **54**, R3702 (1996).
- [Ulmeanu 2004] M. Ulmeanu, C. Antoniak, U. Wiedwald, M. Farle, Z. Frait, S. Sun, *Composition-dependent ratio of orbital-to-spin magnetic moment in structurally disordered Fe<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub> nanoparticles*, Physical Review B **69**, 054417 (2004).
- [Van Hoof 2005] T. Van Hoof, M. Hoo, *Structural and thermodynamic properties of Ag-Co nanoclusters*, Physical Review B **72**, 115434 (2005).
- [Van Tendeloo1986] G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, S. J. Jeng, C. M. Wayman, *The initial stages of ordering in CuAu I and CuAu II*, Journal of Materials Science **21**, 4395 (1986).
- [Venables 1984] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbücken, *Nucleation and growth of thin films*, Reports on Progress in Physics **47**, 399 (1984).
- [Vitos 1998] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. Kollar, *The surface energy of metals*, Surface Science **411**, 186 (1998).
- [Vogel 1994] J. Vogel, M. Sacchi, *Polarization and angular dependence of the L<sub>2,3</sub> absorption edges in Ni(110)*, Physical Review B **49**, 3230 (1994).
- [Volmer 1926] M. Volmer, A. Weber, *Z. Physik. Chem.* **119**, 277 (1926).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Wagner 1979] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin Elmer Corporation, Minnesota (1979).
- [Wang 1985] T. Wang, C. Lee, L. D. Schmidt, *Shape and orientation of supported Pt nanoparticles*, *Surface Science* **163**, 181 (1985).
- [Wang 2003] S. Wang, S. S. Kang, D. E. Nikles, J. W. Harrell, X. W. Wu, *Magnetic properties of self-organized L1<sub>0</sub> FePtAg nanoparticles arrays*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **266**, 49 (2003).
- [Wang 2005] J.-P. Wang, *Magnetic data storage : Tilting for the top*, *Nature Materials* **4**, 191 (2005).
- [Wang 2008] R. M. Wang, O. Dmitrieva, M. Farle, G. Dumpich, H. Q. Ye, H. Poppa, R. Kilaas, C. Kisielowski, *Layer resolved structural relaxation at the surface of magnetic FePt icosahedral nanoparticles*, *Physical Review Letters* **100**, 017205 (2008).
- [Weller 1995] D. Weller, J. Stöhr, R. Nakajima, A. Carl, M. G. Samant, C. Chappert, R. Mégy, P. Beauvillain, P. Veillet, G. A. Held, *Microscopic origin of magnetic anisotropy in Au/Co/Au probed with x-ray magnetic circular dichroism*, *Physical Review Letters* **75**, 3752 (1995).
- [Wexler 1958] S. Wexler, *Deposition of atomic beams*, *Reviews of Modern Physics* **30**, 402 (1958).
- [Wiedwald 2004] U. Wiedwald, *Interface magnetism in Co/CoO core-shell nanoparticles and their transformation to pure metallic nanoparticles*, Thèse de doctorat de l'université de Duisburg - Essen (2004).
- [Wiedwald 2007] U. Wiedwald, A. Klimmer, B. Kern, L. Han, H.-G. Boyen, P. Ziemann, *Lowering of the L1<sub>0</sub> ordering temperature of FePt nanoparticles by He<sup>+</sup> ion irradiation*, *Applied Physics Letters* **90**, 062508 (2007).
- [Wilhelm 2000] F. Wilhelm, *Magnetic properties of ultrathin films, coupled trilayers and 3d/5d multilayers studied by x-ray magnetic circular dichroism*, Thèse de doctorat de l'université de Berlin (2000).
- [Willaime 1987] C. Willaime, *Initiation à la microscopie électronique par transmission*, Ed Société française de minéralogie et de cristallographie (1987).
- [Wilson 1999] A. J. C. Wilson, E. Prince, *International tables for crystallography volume C, Mathematical, physical and chemical tables*, 2 edition (1999).
- [Wu 1993] R. Wu, D. Wang, A. J. Freeman, *First principles investigation of the validity and range of applicability of the x-ray magnetic circular dichroism sum rule*, *Physical Review Letters* **71**, 3581 (1993).
- [Wu 1994] R. Wu, A. J. Freeman, *Limitation of the magnetic-circular-dichroism spin sum rule for transition metals and importance of the magnetic dipole term*, *Physical Review Letters* **73**, 1994 (1994).
- [Wu 2000] Y. Wu, Q. Chen, M. Takeguchi, K. Furuya, *High-resolution transmission electron microscopy study on the anomalous structure of lead nanoparticles with UHV MBE-TEM system*, *Surface Science* **462**, 203 (2000).
- [Wulff 1901] G. V. Wulff, *Zeitschrift für Kristallographie* **34**, 449 (1901).
- [Xu 1997] C. Xu, X. Lai, G. W. Zajac, D. W. Goodman, *Scanning tunneling microscopy studies of the TiO<sub>2</sub> (110) surface : Structure and the nucleation growth of Pd*, *Physical Review B* **56**, 13464 (1997).
- [Xu 2002] Y. Xu, J. S. Chen, J. P. Wang, *In situ ordering of FePt thin films with face-centered-tetragonal (001) texture on Cr<sub>100-x</sub>Ru<sub>x</sub> underlayer at low substrate temperature*, *Applied Physics Letters* **80**, 3325 (2002).
- [Xu 2003] Y. Xu, Z. G. Sun, Y. Qiang, D. J. Sellmyer, *Preparation and magnetic properties of CoPt and CoPt : Ag nanocluster films*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **266**, 164 (2003).
- [Yacamán 2001] M. José-Yacamán, M. Marín-Almazo, J. A. Ascencio, *High resolution TEM studies on palladium nanoparticles*, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* **173**, 61 (2001).
- [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 Au<sub>8</sub> clusters on MgO*, *Science* **307**, 403 (2005).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Zanghi 2001] D. Zanghi, C. M. Teodorescu, F. Petroff, H. Fischer, C. Bellouard, *Reduced magnetic moment per atom in small Ni and Co clusters embedded in AlN*, Journal of Applied Physics **90**, 6367 (2001).
- [Zebda 2008] A. Zebda, H. Sabbah, S. Ababou-Girard, F. Solal, C. Godet, *Surface energy and hybridization studies of amorphous carbon surfaces*, Applied Surface Science **254**, 4980 (2008).
- [Zeng 2002] H. Zeng, J. Li, J. P. Liu, Z. L. Wang, S. Sun, *Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly*, Nature **420**, 395 (2002).
- [Zeng 2004] H. Zeng, S. Sun, J. Li, Z. L. Wang, J. P. Liu, *Tailoring magnetic properties of core/shell nanoparticles*, Applied Physics Letters **85**, 792 (2004).
- [Zinke 1992] M. Zinke-Allmang, L. C. Feldman, M. H. Grabow, *Clustering on surfaces*, Surface Science Reports **16**, 377 (1992).
- [Zitoun 2003] D. Zitoun, C. Amiens, B. Chaudret, M.-C. Fromen, P. Lecante, M.-J. Casanove, M. Respaud, *Synthesis and magnetism of  $Co_xRh_{1-x}$  and  $Co_xRu_{1-x}$  nanoparticles*, Journal of Physical Chemistry B, **107**, 6997, (2003).

## Annexe A

# Étude des siliciures

### Sommaire

---

|                                      |            |
|--------------------------------------|------------|
| <b>A.1 Contexte de l'étude</b>       | <b>207</b> |
| <b>A.2 Croissance en température</b> | <b>207</b> |
| A.2.1 Résultats                      | 208        |
| A.2.2 Discussion                     | 217        |
| <b>A.3 Perspectives</b>              | <b>219</b> |

---

### A.1 Contexte de l'étude

Les siliciures sont des composés formés de silicium et d'un autre élément de type donneur, généralement métallique. La littérature rapporte l'existence de nombreux types de siliciures formés après chauffage du métal déposé sur un substrat de silicium et notamment les siliciures de cobalt [Brongersma 1998] et de platine [Kavanagh 1997]. Sous forme de films minces ces composés sont utilisés dans le domaine de la microélectronique en raison de leur bonne stabilité thermique et de leur propriété semiconductrice [Chen 2005], de plus il a été montré que certains siliciures comme  $\text{TiSi}_2$  ou  $\text{NiSi}_2$  possèdent un fort comportement d'hystérésis sur les propriétés magnétorésistives [Kim 2007]. Les siliciures ont été utilisés comme barrière Schottky, contact Ohmique ou barrière de diffusion [Garcia 2000]. Dans ce chapitre nous présentons une étude sur la formation de siliciures de cobalt platine sur surface de silicium, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de travaux concernant ce type de siliciures.

### A.2 Croissance en température

Dans les précédents chapitres le substrat était couvert d'une couche de carbone amorphe afin d'empêcher la formation des siliciures avec la température. Dans cette partie la croissance

des nanostructures est réalisée par dépôt de cobalt et platine sur un substrat de silicium (100) couvert par une couche d'oxyde de silicium natif de 2 nm à différentes températures.

### A.2.1 Résultats

Les figures A.1 et A.2 montrent les spectres de photoémission des niveaux de cœur au seuil du platine et du cobalt obtenus pour différentes températures de croissance. On constate sur ces deux figures des différences importantes du spectre de photoémission lorsque la température de croissance varie. Tout d'abord on observe une diminution du signal de photoémission au seuil du cobalt et du platine lorsque la température augmente de 50 à 400 puis 650°C. Cette diminution est probablement causée par une diffusion des métaux initialement déposés sur le substrat de silicium. Simultanément l'intensité du spectre de photoémission au seuil 2p du silicium augmente lorsque la température du substrat augmente.

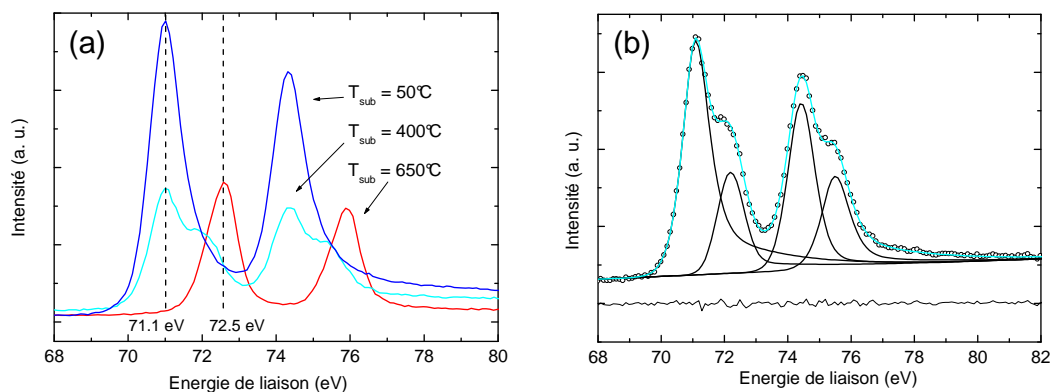


FIGURE A.1 – (a) Spectres XPS pour le niveau  $4f$  du platine, pour des échantillons ayant subi une croissance à différentes températures : 50 °C, 400 °C et 650 °C. (b) Fit réalisé pour la croissance à 400 °C.

La figure A.1 (a) montre le seuil  $4f$  du platine. Pour une croissance à 50 °C, l'énergie de liaison du pic Pt  $4f_{7/2}$  est de 71.1 eV ce qui est proche de la valeur de 71.0 eV généralement attribuée à l'élément platine dans son état métallique [Larrieu 2003, Godowski 2003]. Le doublet  $4f$  du platine ( $4f_{7/2}$  et  $4f_{5/2}$ ) possède un écart d'énergie de 3.3 eV et une forme asymétrique typique d'un état métallique. Pour une croissance à 400°C la forme du spectre change considérablement. Comme on le voit sur la figure A.1 (b) il est nécessaire d'utiliser deux contributions pour fitter correctement les pics  $4f$  du platine, (71.1eV et 72.3eV pour le  $4f_{7/2}$ ). Ces doublets peuvent être associés à une contribution de platine métallique (asymétrique) et une contribution de siliciure de platine. Pour une croissance à 650 °C le doublet  $4f$  du platine ne montre plus de double pic, mais une composante simple. Ces pics sont décalés de 1.4 eV par rapport à la composante métallique. Ces résultats indiquent clairement qu'il y a eu une réaction entre

le silicium et le platine qui a commencé à 400 °C et qui s'est achevée à 650 °C. Ces résultats sont confirmés par l'observation d'un décalage du pic du 2p du silicium vers des énergies plus élevées. Le pic associé à la phase siliciure n'est pas à la même position dans les échantillons réalisés à 400 et 650 °C, ce qui pourrait indiquer qu'il s'agit de phases différentes. D'après la littérature il pourrait s'agir des phases Pt<sub>2</sub>Si et PtSi respectivement [Larrieu 2003].

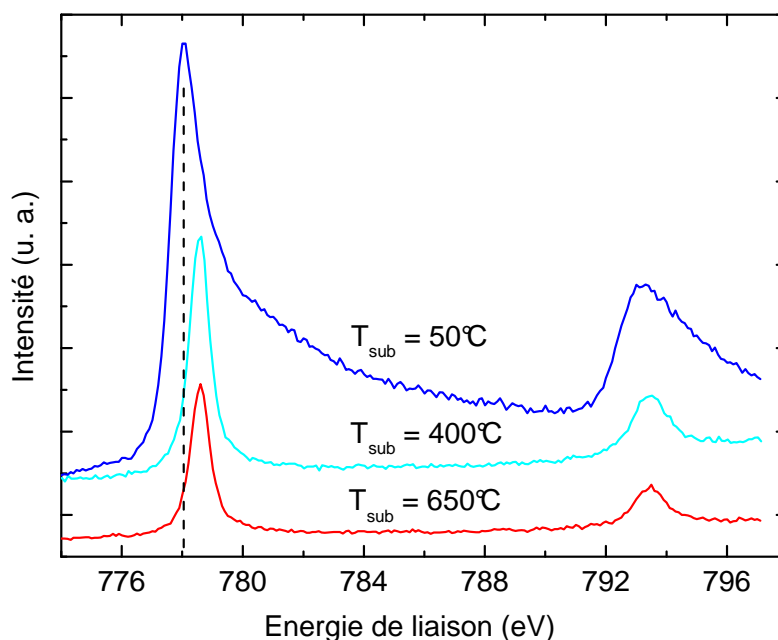


FIGURE A.2 – Spectres XPS au seuil du Cobalt (2p) pour des échantillons avec différentes températures de croissance : 50 °C, 400 °C et 650 °C.

La figure A.2 montre les spectres recueilli pour le cobalt au seuil 2p à différentes température de croissance. A 50 °C le doublet du cobalt (2p<sub>1/2</sub> et 2p<sub>3/2</sub>) possède un écart de 15.1 eV et le pic 2p<sub>3/2</sub> est centrée à 778.1 eV ce qui est typique de la valeur du cobalt dans un état métallique, de plus la forme très asymétrique du pic confirme ce caractère métallique. On remarque que les pics sont atténués lorsque la température de croissance augmente et simultanément un léger décalage est observé (de 778.1 à 778.5 eV) pour le pic relatif aux électrons 2p<sub>1/2</sub>. Aucun pics supplémentaire n'est visible ce qui indique qu'il n'y a pas d'oxyde de cobalt (l'oxyde de cobalt apparaîtrait à des énergies plus élevées, entre 779 et 781 eV [Shen 1990]). Le spectre du cobalt est très symétrique pour des températures de croissance de 400 °C et 650 °C ce qui montre que le cobalt n'est plus dans un état conducteur mais plutôt isolant comme c'est le cas pour les siliciures. De plus l'énergie de liaison du cobalt est similaire à celle observé dans CoSi<sub>2</sub> (voir référence [Zhao 2000]).

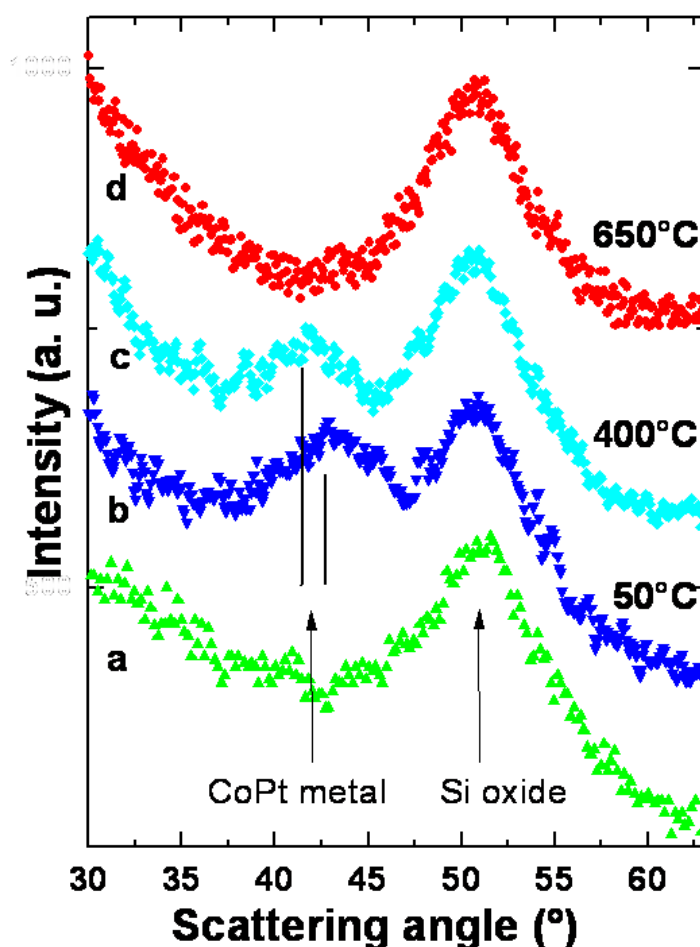


FIGURE A.3 – Spectres de diffraction obtenus pour une incidence de  $1^\circ$  pour (a) un substrat de silicium vierge sans dépôt métallique, et les échantillons avec différentes températures de croissance : (b)  $50^\circ\text{C}$ , (c)  $400^\circ\text{C}$  et (d)  $650^\circ\text{C}$

Ces résultats de photoémission semblent indiquer la formation d'une réaction chimique entre le dépôt de cobalt et platine et le substrat de silicium. Nous avons donc réalisé des mesures de diffraction en incidence rasante afin de déterminer si il y avait formation de siliciure [Scott 1990]. Les données de diffraction sont montrées sur la figure A.3 pour les températures de croissance  $50^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$ , nous avons également reporté le spectre de diffraction d'un substrat vierge. Les données montrent une diminution de l'intensité diffractée du pic 111 de l'alliage CoPt de type cubique faces centrées lorsque la température de croissance augmente. On remarque également que ce pic de diffraction est plus fin à  $400^\circ\text{C}$  qu'à  $50^\circ\text{C}$  ce qui indique une augmentation du domaine cohérent de diffraction dans le plan du substrat, qu'on peut raisonnablement corrélérer à une augmentation de la taille des nanoparticules. Simultanément un

décalage du pic 111 est observé, correspondant à une augmentation du paramètre de maille. Pour une température de croissance de 650 °C le pic 111 n'est plus visible. Cela provient soit de la disparition totale de la phase métallique CoPt, soit d'une orientation préférentielle des nanostructures. En effet les mesures de diffraction ont été réalisées dans une géométrie assymétrique (c'est à dire l'angle d'incidence fixé à 1° et l'angle d'émergence variant avec l'angle de diffraction). Ce type de configuration est donc adaptée à l'étude de nanostructures non orientées sur la surface, puisque l'orientation du vecteur de diffusion change pendant la mesure. Des mesures de microscopie pour imager l'évolution du dépôt avec la température de croissance ont été réalisées.

La figure A.4 montre une image AFM pour une température de croissance de 650°C, on voit que la densité d'îlots sur la surface est faible. La dimension dans le plan des nanostructures est de l'ordre de 50 à 90nm, leur forme semble isotrope. Cependant l'effet de convolution avec la pointe ne permet pas une détermination précise de la forme et de la taille des nanostructures. La hauteur des îlots a été mesurée avec une bonne précision et l'on obtient des valeurs variant entre 2 et 15nm.

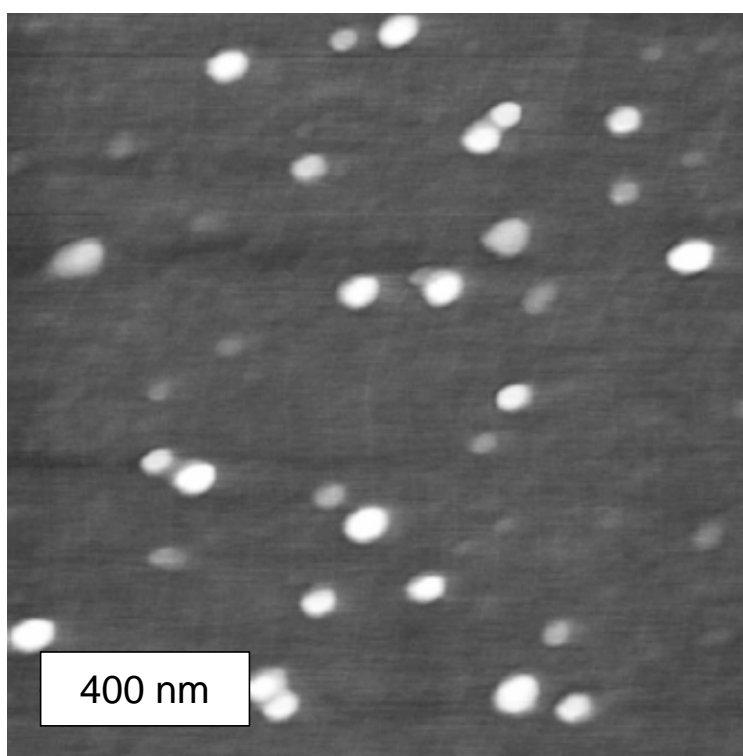


FIGURE A.4 – Image AFM du dépôt de CoPt élaboré à 650°C. La résolution est d'environ 4 nm.



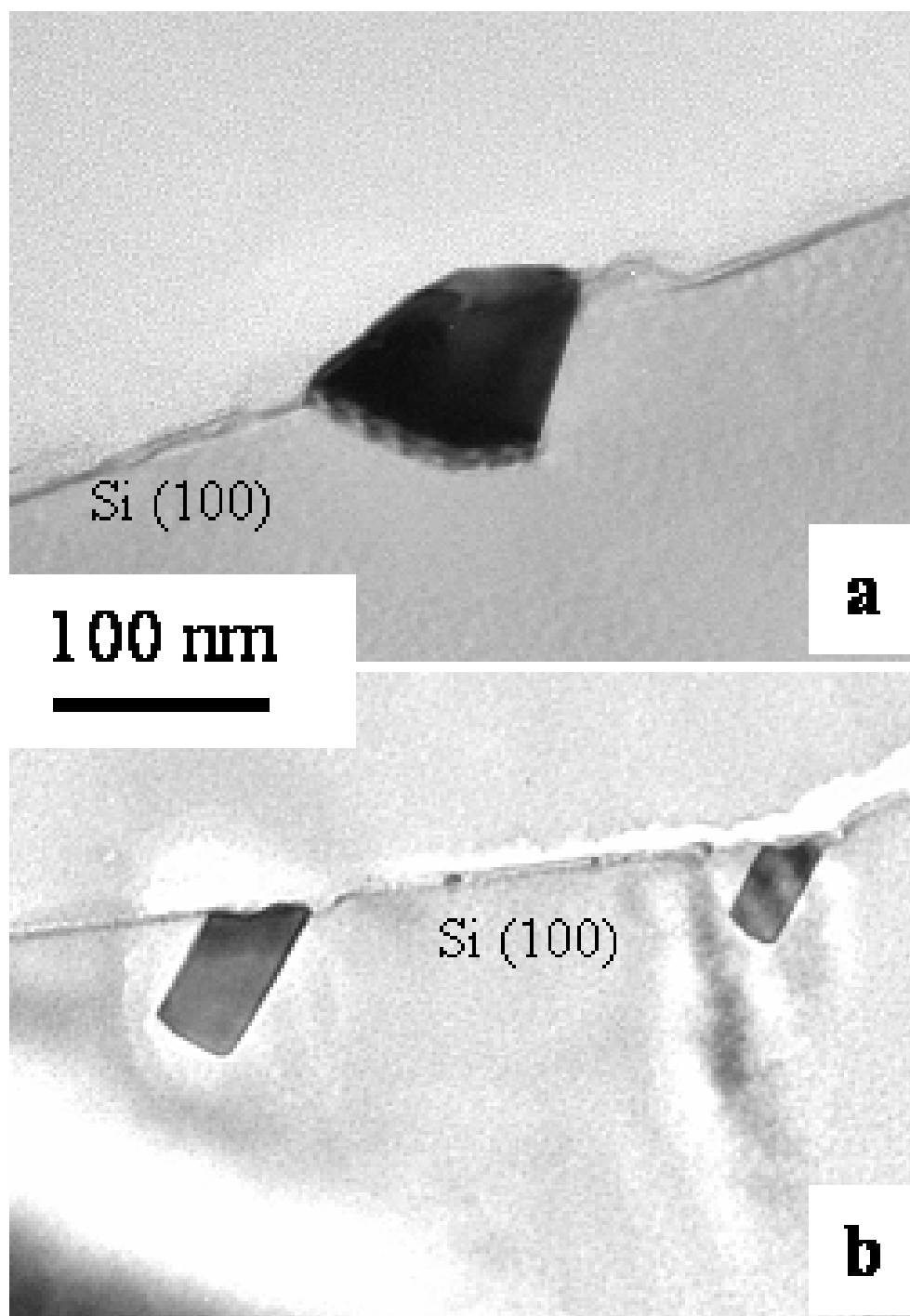


FIGURE A.5 – Images MET obtenues pour une section transverse d'un échantillon élaboré à une température de croissance de 650 °C (Observation selon l'axe de zone  $[01\bar{1}]$  du Si).

Des sections transverses ont été réalisées sur l'échantillon ayant subi une croissance à 650°C, les images de microscopie électronique montrent la présence de nanostructures isolées. Comme on peut le voir sur la figure A.5 (a) et (b) deux formes caractéristiques de nanostructures sont visibles. Le premier type est triangulaire (type T, voir figure A.5 (a)) avec des côtés d'environ 100nm de long, le deuxième type à la forme d'un parallélogramme (type P, voir figure A.5 (b)) dont le côté le plus long forme un angle de 55° environ par rapport à la surface. Les dimensions du type P sont d'environ 20 à 50 nm de large et 50 à 100 nm de long. Dans les deux types de cas les nanostructures sont situées sous la surface du substrat. Des mesures d'EDX ont été effectuées avec une taille de sonde inférieure à la taille des nanostructures (27 et 40 nm). Les concentrations en Co, Pt et Si sont 15-18, 15-20 et 63-70 % atomique respectivement pour les deux types de forme. L'équiconcentration de Co et de Pt est toujours observée. Ces résultats montrent que des nanostructures de type siliciures de CoPt ont été formées. Leur structure cristallographique est probablement cubique basée sur le type  $MSi_2$  comme cela a déjà été observé pour d'autres études sur des siliciures monométalliques (Co, Ni, etc...). Mais dans notre cas, la composante  $M$  du siliciure a la composition  $Co_{50}Pt_{50}$ .

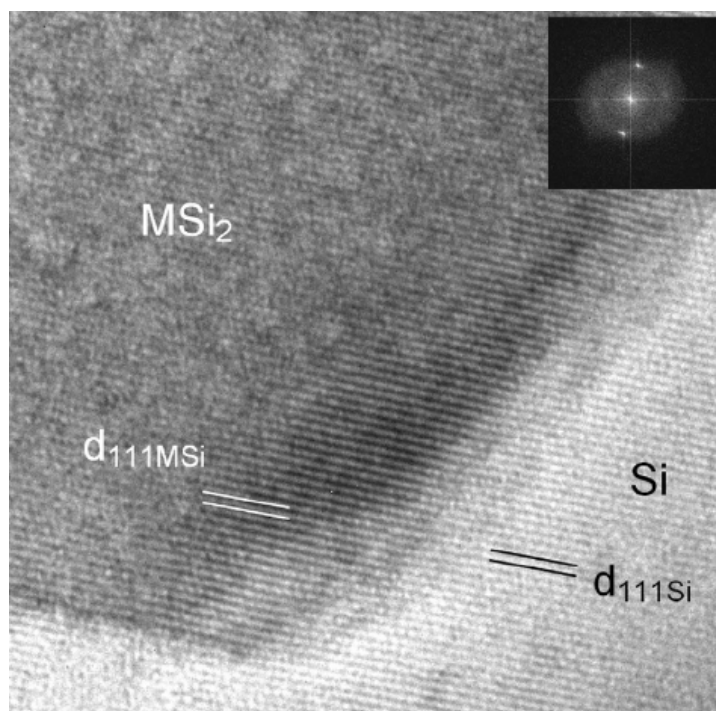


FIGURE A.6 – Image de METHR obtenue pour une section transverse sur l'échantillon élaboré à 650°C, montrant une structure de type T dans une orientation de type A. En insertion : la transformé de Fourier de l'image montrant l'endotaxie.

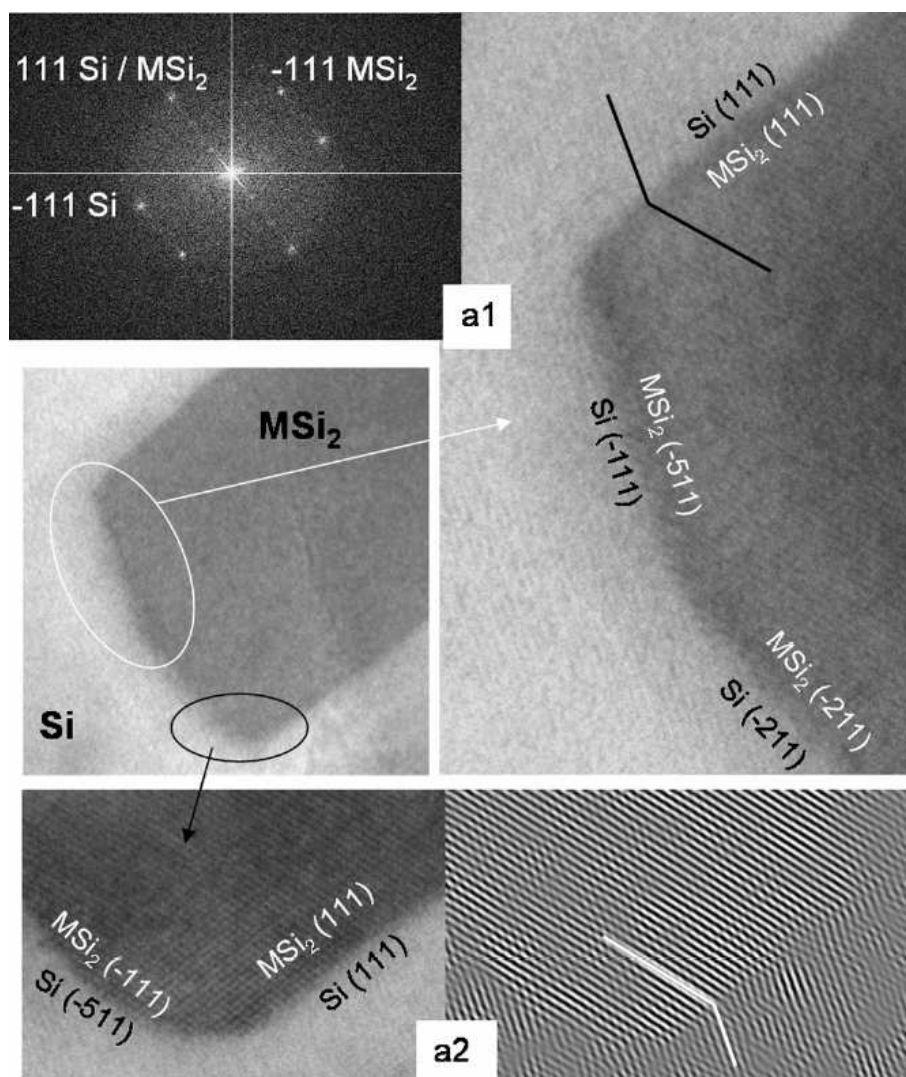


FIGURE A.7 – Images METHR obtenues pour une section transverse de l'échantillon élaboré à 650°C, montrant une structure de type P dans une orientation de type B : sur (a1) on peut observer les interfaces CoPt siliciure( $\bar{5}11$ )  $\parallel$  Si ( $\bar{1}11$ ) et CoPt siliciure( $\bar{2}11$ )  $\parallel$  Si ( $\bar{2}11$ ). La transformée de Fourier confirme l'orientation de type B l'image (a2) et ainsi que l'image filtrée correspondante montrent l'interface entre le siliciure CoPt ( $\bar{1}11$ )  $\parallel$  Si( $\bar{5}11$ ). Sur l'image filtrée la ligne blanche souligne l'orientation de type B.

Les images de microscopie en mode haute résolution sur la figure A.6 et A.7 montrent que les nanostructures de type T et P sont monocristallines. Cependant on observe différentes interfaces silicium/siliciures, même si dans les deux cas les interfaces sont endotaxiées. Dans le cas de des nanostructures de type T, les siliciures croissent avec une interface cohérente de type A

suivant Si (111). Dans l'orientation de type A les axes cristallographiques des réseaux  $MSi_2$  et Si sont en coïncidence. Cette interface siliciure  $MSi_2$  (111)  $\parallel$  Si(111) a déjà été décrite dans le cas de siliciure monométallique [Gibson 1988, He 2004]. On remarque sur les images de microscopie que cette interface ne possède pas de défauts, ce qui n'est pas le cas des autres. Pour les nanostructures de type T, des facettes externes sont visibles (voir figure A.5 (a)) c'est à dire au-dessus de la surface du substrat de silicium, en revanche ces facettes ne sont pas visibles dans les nanostructures de type P (voir figure A.5 (b)). En effet dans ce dernier cas, la croissance se fait via l'interface cohérente  $MSi_2$  (111)  $\parallel$  Si(111), le long des plus grands côtés de la nanostructure, comme dans une macule de type B, déjà observé dans  $CoSi_2$  et  $NiSi_2$  [Gibson 1988, He 2004]. Par rapport à l'orientation de type A, l'orientation de type B induit une rotation de  $180^\circ$  autour de la direction [111] du réseau  $MSi_2$ . De plus trois interfaces supplémentaires sont visibles, comme on peut le voir sur la figure A.7 : siliciure  $CoPt$  ( $\bar{5}11$ )  $\parallel$  Si( $\bar{1}11$ ), siliciure  $CoPt$  ( $\bar{2}11$ )  $\parallel$  Si( $\bar{2}11$ ) (voir figure A.7 (a1)), siliciure  $CoPt$  ( $\bar{1}11$ )  $\parallel$  Si( $\bar{5}11$ ) (voir figure A.7 (a2)). Ces interfaces sont cohérentes même si certaines d'entre elles font intervenir des indices élevés.

Dans la morphologie de type P, les interfaces (111) de type B sont les plus étendues ce qui indiquent qu'elle croissent plus lentement. Ce comportement contraste avec celui du  $CoSi_2$  sur Si(100), pour lequel la croissance était rapide sur l'interface de type B (111), mais en bon accord avec des résultats obtenus avec un substrat de Si (110) [He 2004]. Les distances interplans  $d_{111}$  ont été mesurées à l'aide de la diffraction électronique ainsi que des images dans l'espace direct. Il est possible de déduire un rapport  $d_{111_{MSI_2}} / d_{111_{Si}}$ . D'après nos mesures ce rapport vaut 1.020, ce qui correspond à une valeur de  $d_{111_{MSI_2}}$  très proche de celle du silicium ( $d_{111_{MSI_2}} = 0.320 + -0.005nm$  et  $d_{111_{Si}} = 0.3135$ ), voir tableau A.1.

|                | $CoSi_2$     | $Pt_2Si$            | Si           | $Co_{0.5}Pt_{0.5}Si_2$ | $MSi_2$            |
|----------------|--------------|---------------------|--------------|------------------------|--------------------|
| S.G.           | $Fm\bar{3}m$ | $I4/mmm$            | $Fd\bar{3}m$ | Vegard                 | Expt.              |
| $d_{111}$ (nm) | 0.309        | 0.328 ( $d_{101}$ ) | 0.3135       |                        | $0.320 \pm 0.005$  |
| $d_{220}$ (nm) | 0.189        |                     | 0.192        |                        | $0.195 \pm 0.0005$ |
| M-Si (nm)      | 0.232        | 0.246               | 0.235        | $0.239 \pm 0.001$      | $0.238 \pm 0.0005$ |

TABLE A.1 – Distances interplans  $d$  et distance moyenne interatomique métal-silicium (M-Si) pour l'échantillon étudié ainsi que pour Si,  $CoSi_2$ ,  $Pt_2Si$ . Pour la phase tétragonale  $Pt_2Si$  le plan (101) est le plan équivalent au plan (111) dans le système cubique. Pour la structure Si, la distance M-Si correspond aux distances silicium-silicium. L'incertitude des valeurs déterminées par la loi de Vegard est liée à l'incertitude sur la concentration déterminée par EDX.

Des mesures de diffraction en configuration symétrique ont été réalisées (figure A.8) et montrent les pics de diffraction du Si (200) et (400) issus du substrat. On remarque également un pic supplémentaire qui ne peut être attribué ni au silicium, ni à une phase métallique du  $CoPt$ . La position de cette contribution à  $2\theta = 46.6^\circ$  ( $d = 0.195 \pm 0.0005$  nm) correspond à des plans

de siliciures métalliques  $MSi_2$  (220), en accord avec la structure cristallographique déduite par MET. La forte orientation préférentielle des nanostructures  $MSi_2$  explique l'absence de pics de diffraction, lors des mesures en incidence rasante (figure A.3). La diffraction des rayons X ne permet pas de déterminer la structure des objets de type T, car les pics ( $h00$ ) correspondants à  $MSi_2$  sont faibles et proches des contributions ( $h00$ ) du substrat de silicium. Dans le tableau A.1 les distances interplans ont été converties en distances interatomiques  $M$ -Si afin de comparer les valeurs expérimentales aux valeurs calculées dans le cas de matériaux non contraints de siliciures de Co ou de Pt. À partir d'une loi de Végard (déjà utilisée avec une bonne précision dans de telles nanostructures [Mangelinck 1998]) on obtient une valeur de  $0.239 \pm 0.001$  nm en utilisant les concentrations mesurées par EDX. Ces résultats sont très proches des mesures expérimentales ( $0.238 \pm 0.0005$  nm), et confirment l'équiconcentration de Co et Pt dans la structure cristallographique  $MSi_2$ .

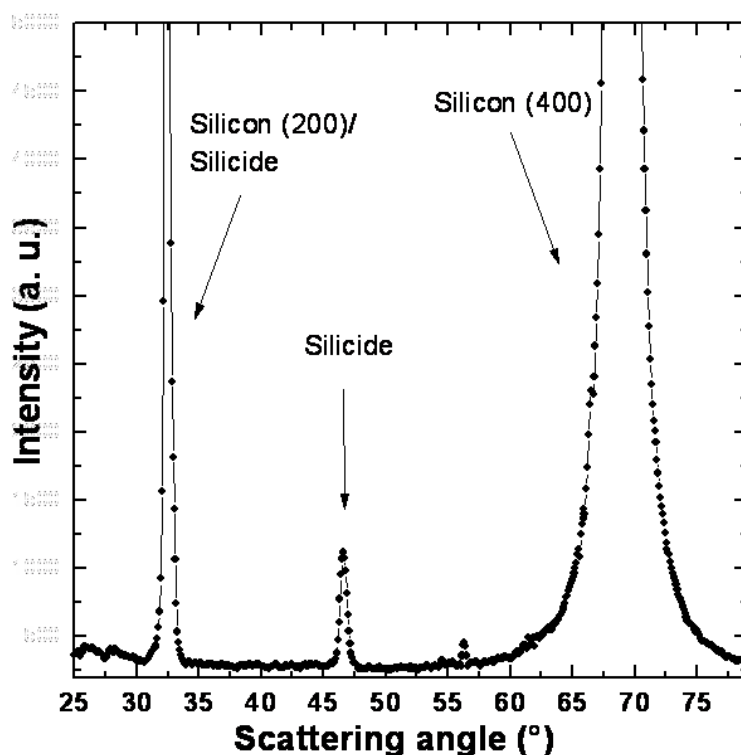


FIGURE A.8 – Spectre de diffraction en mode symétrique du dépôt de CoPt réalisé sur un substrat chauffé à 650°C.

## A.2.2 Discussion

Nos résultats indiquent que le mécanisme de formation de siliciure à base de CoPt est dominé par un phénomène de diffusion durant la croissance, d'abord à travers la fine couche d'oxyde de silicium amorphe et ensuite dans le substrat de silicium. Plusieurs études antérieures ont déjà montré que le titane, le nickel ou le platine sont capables de diffuser à travers une fine couche d'oxyde à basse température [Tung 1996]. Mais ce n'est pas le cas du cobalt qui ne diffuse pas facilement à basse température [Chen 2005]. Il a déjà été reporté que la couche de SiO<sub>2</sub> pouvait retarder la réaction *M*-Si [Kurmaev 1997]. Dans notre cas la réaction conduisant à la formation de siliciure nécessite une température de croissance élevée. A 50 °C les atomes de cobalt et de platine ne réagissent pas avec le silicium ce qui indique que l'oxyde de silicium amorphe est une bonne barrière de diffusion à cette température. Cependant à 400 °C et plus encore à 650 °C, les deux espèces sont capables de diffuser à travers l'oxyde et de réagir avec le substrat de silicium. Cela est clairement montré par la diminution des intensités du Co et du Pt qui ne sont plus visible par XPS, la profondeur sondée étant inférieure à 10nm.

Nos résultats ont montré que :

- Dans les nanostructures de silicium formées le ratio Si/*M* est égal à 2 et le ratio Co/Pt est égal à 1.
- Des endotaxies de type A et B sont observées ce qui peut uniquement correspondre à une structure disiliciure (de type cubique CaF<sub>2</sub>).
- Les paramètres de maille suivent une loi de Végard (tableau A.1).

Ainsi nous pouvons conclure que dans nos conditions expérimentales (croissance à haute température et faible vitesse de dépôt) la formation d'un disiliciure bimétallique (Co<sub>0,5</sub>Pt<sub>0,5</sub>Si<sub>2</sub>) est plus favorable que la formation d'un siliciure monométallique. Plusieurs arguments viennent conforter ce résultat. Tout d'abord le recuit thermique induit fréquemment la formation séquentielle d'une phase siliciurée riche en métal suivie d'une phase pauvre en métal, dépendant de la température de la réaction. En effet la première phase formée n'est pas seulement déterminée par l'enthalpie de formation [De Boer 1988, Maex 1995] (PtSi : -56kJ / mol, Pt<sub>2</sub>Si : -47kJ/mol, CoSi : -49kJ/mol et CoSi<sub>2</sub> : -34 kJ/mol) mais aussi par la concentration des atomes à l'interface qui favorise la formation d'un siliciure riche en métal. Cependant dans les méthodes de croissance par dépôt d'atomes sous UHV [Lim 2005, Vantomne 1999] la concentration effective de métal est déterminée par la balance entre l'apport de matière et la quantité de matière consommée par la réaction. L'apport de métal est contrôlé par la vitesse de dépôt alors que la consommation du métal dépend de la vitesse de réaction et de la mobilité atomique, c'est à dire de la température du substrat. Par conséquent, la faible vitesse de dépôt et la température élevée induisent directement la formation de la phase riche en silicium (disiliciure).

L'autre caractéristique principale des nanostructures élaborées est leur nature bimétallique. Des siliciures bimétalliques ont déjà été observés dans la littérature dans le cas de siliciures de cobalt nickel mais toujours avec une faible concentration de métal. Mangelinck *et al.* [Mangelinck 1998] ont rapporté le cas de Ni-Au, Ni-Co et Ni-Pt avec une petite quantité

d'Au, Co et Pt (moins de 12 % atomique). Lavoie *et al.* [Lavoie 2002] ont montré dans des échantillons recuits la formation de siliciures bimétalliques avec du cobalt (l'autre métal étant Ti, V, Ni, Ta, Rh, Re, Pt) avec moins de 20 % atomique. Dans ces deux cas, les siliciures ont été obtenus par réaction à l'état solide avec la formation séquentielle de phases riches en métal et pauvres en métal. Les différentes étapes de la réaction sont dépendantes de la solubilité du métal, dans les siliciures séquentiellement formés. La solubilité est liée à la structure cristallographique [Detavernier 2000] et, donc, peut changer l'entropie de mélange et par conséquent affecter la nucléation. Un atome métallique M non soluble dans une des phases de siliciures induit la formation d'une autre phase de siliciure. C'est la raison pour laquelle dans les travaux de Manginck *et al.* et de Lavoie *et al.* il y a une limitation du métal ajouté. Cet effet d'entropie de mélange sur la nucléation des disiliciures a déjà été largement décrite dans des travaux précédents sur le système (CoNi)-Si [Heurle 1988] et plus récemment sur différents systèmes Co-Si comprenant un faible pourcentage d'un autre métal [Detavernier 2000].

De plus dans l'étude des systèmes bimétalliques proche de l'équiconcentration, Garcia-Mendez *et al.* [Garcia 2000] n'ont pas observé la formation de siliciures bimétalliques mais celle de siliciures monométalliques de cobalt et de nickel. Cette séparation a été attribuée à la faible miscibilité du NiSi orthorhombique et du CoSi cubique, en accord avec les prédictions de Detavernier *et al.* [Detavernier 2000].

Dans nos expériences la situation est complètement différente : la réaction est le résultat d'une épitaxie réactive avec la formation directe du disiliciure de CoPt à 650°C. Nos dépôts sont réalisés à des vitesses extrêmement lentes. Dans ces conditions, l'apport de métal pour la réaction est très faible car les flux de métaux à la surface sont plus faibles que le flux pouvant être absorbé par le disiliciure. Ainsi, la solubilité du métal n'est pas le paramètre dominant de la réaction. Malgré la très faible solubilité du platine dans les siliciures de cobalt, la faible vitesse de dépôt et la forte température du substrat semblent favorables à la formation de disiliciure bimétallique pour le système CoPtSi. Par ailleurs, la diffusion à 400 °C est plus faible que celle à 650°C. Le rapport entre le flux de métal capable de diffuser et le flux de métal arrivant à la surface est inférieur à 400 °C qu'à 650 °C. À 400 °C, les mesures XPS ont montré qu'une partie du platine déposé est dans un état métallique, alors que ce n'est pas le cas pour le cobalt. Ce comportement est confirmé par les mesures de diffraction en incidence rasante, qui montrent un décalage du pic métallique en accord avec un enrichissement en platine de la phase métallique. Ainsi à 400 °C, la solubilité est un paramètre qui doit être pris en compte.

À 650 °C, ces considérations cinétiques et énergétiques conduisent à la formation d'une structure du type CoSi<sub>2</sub> avec un paramètre de maille  $a = 0.549$  nm. En comparaison avec la structure du silicium ( $a = 0.543$  nm), cette phase présente un désaccord de maille de + 1.1%. Cette valeur est inférieure au désaccord obtenu pour les siliciures de cobalt (-1.23% CoSi<sub>2</sub>) [Zur 1985] ou siliciures de platine (entre +2.4% PtSi et +2.96% Pt<sub>2</sub>Si). Finalement, concernant la croissance et l'orientation des nanostructures, un mode de croissance endotaxial est observé dans la littérature seulement dans le cas de siliciures de cobalt et dépend de l'orientation du substrat et des conditions expérimentales (recuit ou non). Dans ce travail la croissance à haute

température sur Si(100) conduit toujours à la formation de nanostructures endotaxiées.

### A.3 Perspectives

D'autres travaux ont été réalisés concernant la croissance de siliciure, mais cette fois par recuit de nanoparticules de CoPt sur des surfaces de Si (100) couvert par une couche d'environ 2 nm d'oxyde natif. Des expériences visant à suivre la diffusion du Co et du Pt dans le Si ont été menées par RBS pendant le chauffage des échantillons. La figure A.9 montre l'évolution du signal de rétrodiffusion au fur et à mesure du recuit. Il apparaît clairement que le Co et le Pt commencent à diffuser à l'intérieur du Si pour des températures d'environ 670 °C. Des études sont en cours afin de calculer le coefficient de diffusion des métaux, dans le silicium.

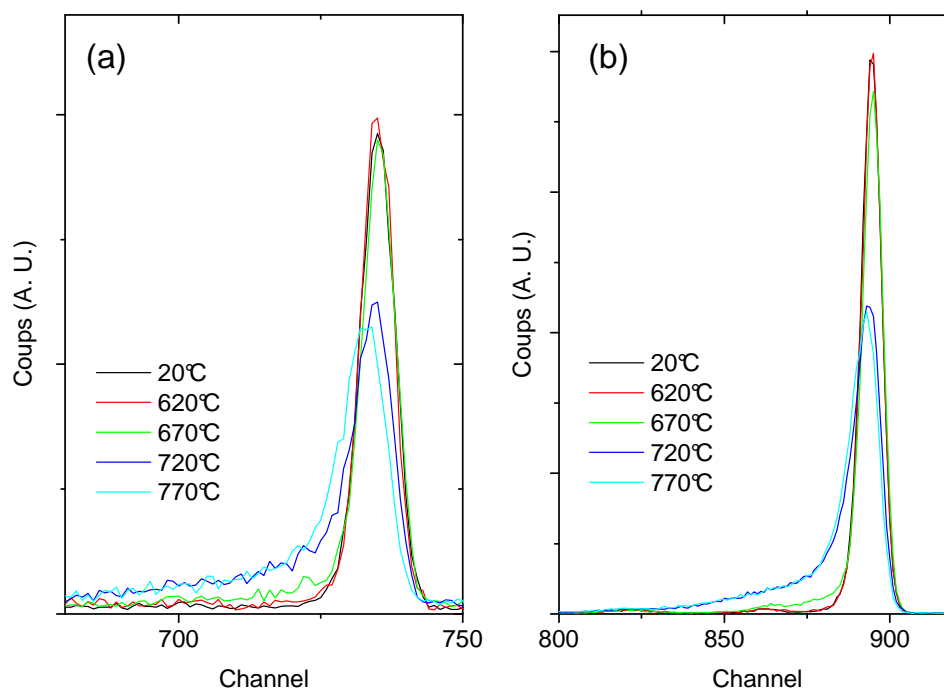


FIGURE A.9 – Spectre RBS de l'échantillon CoPt / Si mesuré à température ambiante après recuit selon le deuxième protocole (a) pour le cobalt et (b) pour le platine.

De plus des images de microscopie en section transverse ont été réalisées (figure A.10).



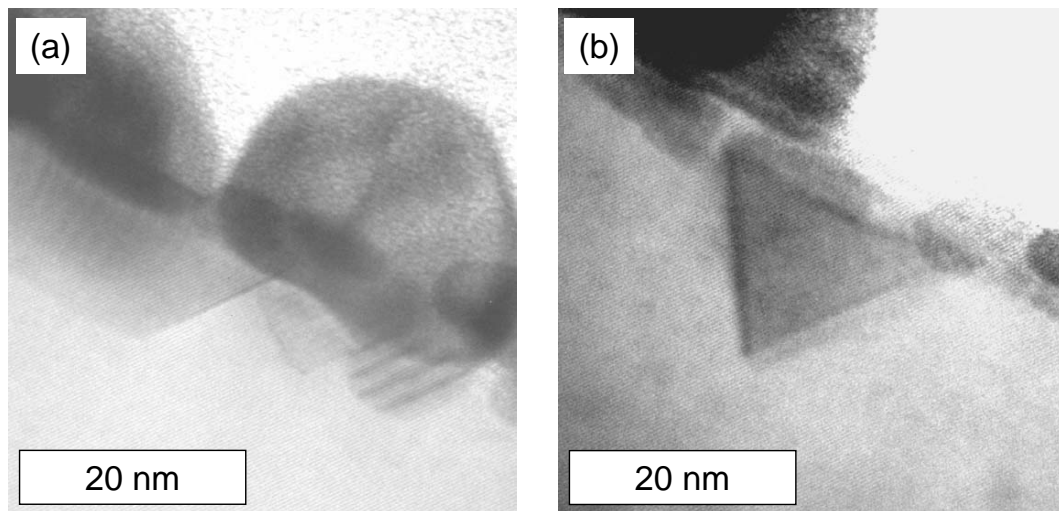


FIGURE A.10 – Images MET du dépôt de CoPt après recuit.

L'analyse de ces résultats est en cours et indique un mode de croissance différent comparé aux échantillons élaborés par dépôt sur Si à haute température. De plus des analyses par diffraction des rayons X ont montré l'apparition de la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  sur des nanoparticules. Il reste à déterminer s'il existe une relation d'orientation (épitaxie) entre ces nanoparticules ordonnées et les siliciures de CoPt.

# Bibliographie

- [Brongersma 1998] S. H. Brongersma, M. R. Castell, D. D. Perovic, M. Zinke Allmang, *Stress-induced shape transition of CoSi<sub>2</sub> clusters on Si (100)*, Physical Review Letters **80**, 3795 (1998).
- [Chang 2006] J.-J. Chang, C.-P. Liu, T.-E. Hsieh, Y.-L. Wang, *The study of diffusion and nucleation for CoSi<sub>2</sub> formation by oxide mediated cobalt silicidation*, Surface and Coatings Technology **200**, 3314 (2006).
- [Chen 2005] L. J. Chen, *Metal silicides : An integral part of microelectronics*, JOM **57**, 9 (2005) ; *Silicide Technology for Integrated Circuits*, edited by L. J. Chen, IEE, London, (2004).
- [De Boer 1988] F. R. De Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, A. K. Niessen, *Cohesion in metals*, North-Holland, Amsterdam (1988).
- [Detavernier 2000] C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe, F. Cardon, K. Maex, *Influence of mixing entropy on the nucleation of CoSi<sub>2</sub>* Physical Review B **62**, 12045 (2000).
- [Finstad 1981] T. G. Finstad, *A Xe marker of the transformation of Ni<sub>2</sub>Si to NiSi in thin films*, Physica Status Solidi (a), 223 (1981).
- [Garcia 2000] M. Garcia-Mendez, F. F. Castellón, G. A. Hirata, M. Farias, G. Beamson, *XPS and HRTEM characterization of cobalt-nickel silicide thin films*, Applied Surface Science **161**, 61 (2000).
- [Gibson 1988] J. M. Gibson, J. L. Balstone, R. T. Tung, F. C. Unterwald, *Origin of A- or B- type NiSi<sub>2</sub> determined by in situ transmission electron microscopy and diffraction during growth*, Physical Review Letters **60**, 1158 (1988).
- [Godowski 2003] P. J. Godowski, T. Ohdi, D. Fujita, *Surface segregation of CoPt polycrystalline alloy*, Acta Phys Pol. A **104**, 35 (2003).
- [He 2004] Z. He, D. J. Smith, P. A. Bennett, *Endotaxial silicide nanowires*, Physical Review Letters **93**, 256102 (2004).
- [Heurle 1988] F. M. d'Heurle, *Nucleation of a new phase from the interaction of two adjacent phases : Some silicides*, Journal of Materials Research **3**, 167 (1988).
- [Kavanagh 1997] K. L. Kavanagh, M. C. Reuter, R. M. Tromp, *High-temperature epitaxy of PtSi/Si(001)*, Journal of Crystal Growth **173**, 393 (1997).
- [Kim 2007] T. Kim, B. Naser, R. V. Chamberlin, M. V. Schilfgaarde, P. A. Bennet, J. P. Bird, *Large hysteretic magnetoresistance of silicide nanostructures*, Physical Review B **76**, 184404 (2007).
- [Kurmaev 1997] E. Z. Kurmaev, S. N. Shamin, V. R. Galakhov, I. Kasko, *Application of high energy resolved x-ray emission spectroscopy for monitoring of silicide formation in Co/SiO<sub>2</sub>/Si system*, Thin Solid Films **311**, 28 (1997).
- [Larrieu 2003] G. Larrieu, E. Dubois, X. Wallard, X. Baie, J. Katcki, *Formation of platinum-based silicide contacts : Kinetics, stoichiometry, and current drive capabilities*, Journal of Applied Physics **94**, 7801 (2003).
- [Lavoie 2002] C. Lavoie, C. Cabral, F. M. d'Heurle, J. L. Jordan-Sweet, J. M. E. Harper, *Effects of alloying elements on cobalt silicide formation*, Journal of Electronic Materials **31**, 597 (2002).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Lim 2005] C. W. Lim, C.-S. Shin, D. Gall, J. M. Zuo, I. Petrov, J. E. Greene, *Growth of  $\text{CoSi}_2$  by reactive deposition epitaxy*, Journal of Applied Physics **97**, 044909 (2005).
- [Maex 1995] K. Maex, M. Van Rossum, *Properties of metal silicides*, INSPEC London (1995).
- [Mangelinck 1998] D. Mangelinck, P. Gas, J. M. Gay, B. Pichaud, O. Thomas, *Effect of Co, Pt, and Au additions on the stability and epitaxy of  $\text{NiSi}_2$  films on (111) Si*, Journal of Applied Physics **84**, 2583 (1998).
- [Scott 1990] W. W. Scott, M. Park, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., edited by T. B. Massalski, Vol 2 p.1222 ; Vol 3 p.3128 (1990).
- [Shen 1990] Z. X. Shen, J. W. Allen, P. A. P. Lindberg, D. S. Desseau, B. O. Wells, A. Borg, W. Ellis, J. S. Kang, S.-J. Oh, I. Lindau, W. E. Spicer, *Photoemission study of  $\text{CoO}$* , Physical Review B **42**, 1817 (1990).
- [Tung 1996] R. T. Tung, *Oxide mediated epitaxy of  $\text{CoSi}_2$  on silicon*, Applied Physics Letters **68**, 3461 (1996).
- [Vantomne 1999] A. Vantomne, S. Degroote, J. Dekoster, G. Langouche, R. Pretorius, *Concentration-controlled phase selection of silicide formation during reactive deposition*, Applied Physics Letters **74**, 3137 (1999).
- [Zhao 2000] J. Zhao, D. M. Poirier, *Characterization of cobalt silicide formation by x-ray photoelectron spectroscopy. II.  $\text{CoSi}_2$* , Surface Science Spectra **7**, 329 (2000).
- [Zur 1985] A. Zur, T. C. McGill, M.-A. Nicolet, *Transition-metal silicides lattice-matched to silicon*, Journal of Applied Physics **57**, 600 (1985).

## Annexe B

# Publications

- **Chemical and structural aspects of CoPt silicide nanostructures grown on Si (100)**  
*A. Ouerghi, J. Penuelas, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza, N. Bouet, H. Estrade-Szwarcckopf*  
Journal of Applied Physics **100**, 124310 (2006)
- **XMCD studies of Co-Pt nanoparticles prepared by vapour deposition**  
*P. Imperia, P. Andreazza, D. Schmitz, J. Penuelas, C. Andreazza-Vignolle*  
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **310**, 2417 (2007)
- **Temperature effect on the ordering and morphology of CoPt nanoparticles**  
*J. Penuelas, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza, A. Ouerghi, N. Bouet*  
Surface Science **602**, 545 (2008)
- **Controlling structure and morphology of CoPt nanoparticles through dynamical or static coalescence effects**  
*J. Penuelas, P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, H. C. N. Tolentino, M. De Santis, C. Mottet*  
Physical Review Letters **100**, 115502 (2008)
- **XMCD studies of CoxPt100-x nanoparticles prepared by vapour deposition and chemical synthesis**  
*P. Imperia, L. Glaser, M. Martins, P. Andreazza, J. Penuelas, V. Alessandrovic, H. Weller, C. Andreazza-Vignolle, W. Wurth*  
Physica Status Solidi A **205**, 1047 (2008)
- **Real-time icosahedral to fcc structure transition during CoPt nanoparticle formation**

*ANNEXE B. PUBLICATIONS*

---

*J. Penuelas, P. Andreatza, C. Andreatza-Vignolle, C. Mottet, M. De Santis, H. C. N. Tolentino*

The European Physical Journal - Special Topics - soumis

*ANNEXE B. PUBLICATIONS*

---

**José PENUELAS**

**Evolution structurale, morphologique et magnétique de nanoparticules de CoPt**

**Résumé :**

L'objectif de cette thèse est d'étudier les corrélations entre les propriétés morphologiques, structurales et magnétiques de nanoparticules à base de cobalt et platine. L'importance de cette étude tient au fait que les nanoparticules de CoPt constituent un matériau potentiellement utilisable dans le domaine de l'enregistrement magnétique. Il est donc essentiel de déterminer les liens entre les propriétés magnétiques et l'organisation atomique des nanoparticules.

Pour cela, nous avons d'abord étudié la structure et la morphologie de ces objets à l'aide de techniques complémentaires : la microscopie électronique, la diffusion et l'absorption des rayons X. Les résultats montrent des transitions structurales dépendantes de paramètres comme la température, la taille ou le mode de croissance des nanoparticules. Ainsi, lors de la croissance atome par atome, des transitions de structure icosaédrique vers cubique à faces centrées sont observées. En revanche, la coalescence permet la formation d'une structure intermédiaire décaédrique. La structure chimiquement ordonnée qui est la plus intéressante pour le stockage de l'information a été obtenue par recuit à une température de 630 °C.

Dans un second temps nous avons étudié les propriétés magnétiques des nanoparticules par magnétométrie SQUID et par dichroïsme magnétique circulaire des rayons X. L'analyse des résultats fait apparaître des liens clairs entre leurs structures et leurs propriétés magnétiques. Ces études ont été menées sur des particules alliées et cœur / coquille. Des effets d'interface ont été mis en évidence et les échantillons recuits ont montré une très forte augmentation du moment magnétique

**Structural, morphological and magnetic evolution of CoPt nanoparticles**

**Résumé en anglais**

The aim of this thesis is to study the links between morphological, structural and magnetic properties of CoPt nanoparticles. The importance of this study is that CoPt nanoparticles constitute a promising material in the field of magnetic recording. It is therefore essential to determine the relationship between the magnetic properties and organization of nanoparticles at atomic scale.

First we studied the structure and morphology of these objects by using complementary techniques: electron microscopy, X-ray scattering and X-ray absorption. The results show structural transitions depending on parameters such as temperature, size or nanoparticles growth mode. Thus, when growth atom by atom, transitions from icosahedral to face-centered cubic structures are observed. However, coalescence allows the formation of decahedral structure. The chemically ordered structure that is most interesting for the magnetic data storage has been obtained by annealing at 630 °C.

In a second step we studied the magnetic properties of nanoparticles by SQUID magnetometry and X-ray magnetic circular dichroism. Results show clear links between structures and magnetic properties. These studies were conducted on alloyed and core / shell particles. Interface effects were identified, and annealed samples shows an increase of the magnetic moment