



HAL
open science

Caractérisation structurale et magnétique de nanoparticules de CoPt : mise en évidence de la transition de phase A1 vers L10

Nils Blanc

► **To cite this version:**

Nils Blanc. Caractérisation structurale et magnétique de nanoparticules de CoPt : mise en évidence de la transition de phase A1 vers L10. Matière Condensée [cond-mat]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2009. Français. NNT: . tel-00466192v2

HAL Id: tel-00466192

<https://theses.hal.science/tel-00466192v2>

Submitted on 23 Mar 2010 (v2), last revised 15 Dec 2011 (v4)

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.

THÈSE

Présentée devant L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD (LYON 1)

en vue de l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Présentée et soutenue publiquement le 9 decembre 2009

par

M. Nils BLANC

**Caractérisation structurale et
magnétique de nanoparticules de CoPt :
mise en évidence de la transition de
phase A1 vers L1₀**

Devant le jury composé de :

Alfonso SAN MIGUEL	<i>Président</i>
Pascale BAYLE-GUILLEMAUD	<i>Rapporteur</i>
David BABONNEAU	<i>Rapporteur</i>
Gilles RENAUD	<i>Examineur</i>
Kai FAUTH	<i>Examineur</i>
Véronique DUPUIS	<i>Directeur de thèse</i>
Thierry ÉPICIER	<i>Directeur de thèse</i>
Florent TOURNUS	<i>Encadrant</i>

Remerciements

Ce travail à été réalisé grâce à une allocation de recherche financée par le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche au sein de l'équipe nanostructures magnétiques du laboratoire de physique de la matière condensée et nanostructures entre septembre 2006 et décembre 2009. Je remercie Jean-Louis Barrat professeur à l'université de Lyon et directeur du laboratoire ainsi que toute son équipe pour son accueil.

Je tiens à remercier Alfonso San Miguel pour avoir accepté de présider mon jury ainsi que Pascale Bayle-Guillemaud et David Babonneau pour avoir pris le temps de lire ce manuscrit et de rédiger leurs rapports, enfin Gilles Renaud et Kai Fauth pour leurs questions et remarques profitables à cette étude.

Je tiens à remercier mes trois directeurs de thèse Véronique Dupuis, Thierry Épicier et Florent Tournus pour leur aide et soutien tout au long de ces trois années. Merci Véronique pour ton énergie, ton dévouement, ton aide. Merci Thierry pour m'avoir fait découvrir le monde de la microscopie et sa communauté. Et enfin merci Florent de m'avoir soutenu et aidé jusqu'à la conclusion de cette thèse.

Merci à tous les membres de l'équipe « nanoparticules magnétiques » pour leur aide et pour les nombreux repas partagés dans la joie et la bonne humeur, Laurent Bardotti, Mathias Hilenkamp, Juliette Tuailion-Combes avec une mention particulière pour Alexandre Tamion pour son aide concernant les propriétés magnétiques des nanoparticules, bonne chance à Arnaud pour sa thèse. Merci aussi à Olivier Boisron, Clement Albin et Gérard Giraud sans qui la synthèse des échantillons aurait été impossible.

Je tiens à remercier tous les gens extérieurs au laboratoire pour leur collaboration essentielle à cette étude : À l'institut Néel de Grenoble : Edgar Bonet pour les mesures de magnétométrie à SQUID, Aline Ramos, Helio Tolentino et en particulier Maurizio DeSantis pour les mesures synchrotron.

À l'ESRF : pour les mesures de XMCD : F. Wilhelm, A. Rogalev ; GIXRD et GISAXS : J.P. Simon, J.F. Bézar et David Babonneau.

Mesures XMCD à BESSY (Berlin) : Philippe Ohresser et Kai Fauth.

L'équipe du centre lyonnais des microscopies (CLYM).

Le réseau METSA pour les images de MET : à Minatec-Grenoble Pascale Bayle-Guillemaud, Cemes-Toulouse M.J. Casanove.

Merci aussi aux amis thésards : Dimitri, Clem pour ce mois d'août Lyonnais, courage à Nico et Bisu. Merci bien sûr à ma famille pour avoir été présente. Et surtout merci à Louise sans qui ce travail n'aurait pas été possible.



Table des matières

Introduction	3
I Nanoparticules d'alliage CoPt : état de l'art, synthèse et techniques d'étude	5
1 État de l'art : alliage CoPt et recherche sur les agrégats	7
1.1 L'alliage CoPt	7
1.1.1 Diagramme de phase et structure cristallographique	7
1.1.2 Propriétés magnétiques et mise en évidence de la phase L1 ₀	8
1.1.3 Paramètre d'ordre chimique S	9
1.2 Enjeux et applications	10
1.3 Nanoparticules de CoPt	11
1.3.1 Synthèse par voie chimique	12
1.3.2 Synthèse par voie physique	12
1.4 Recherches sur les nanoparticules de CoPt	13
2 Synthèse de nanoparticules de CoPt	15
2.1 Générateurs d'agrégats	15
2.2 Morphologie des différents échantillons	20
3 Microscopie électronique en transmission	21
3.1 Pourquoi la microscopie électronique en transmission?	21
3.2 Principe de fonctionnement	22
3.3 Principe de l'imagerie MET conventionnelle	23
3.4 Théorie de la formation d'une image haute résolution	24
3.4.1 De l'illumination de l'objet à sa sortie : théorie cinématique de l'objet de phase	24
3.4.2 De l'objet à la formation d'une image : contraste de phase et formation des images	26
3.4.3 Théorie multislice et formation d'une image pour un objet non cinématique	30
3.5 Autres techniques d'intérêt	33
3.5.1 Champ sombre annulaire à grand angle (HAADF)	33
3.5.2 Spectroscopie d'émission de rayons X (EDS ou EDX)	34
4 Utilisation de rayonnement synchrotron pour l'étude de nanoparticules	37
4.1 Diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXRD)	37
4.1.1 Méthode de modélisation de la diffraction de rayons X par des nanoparticules	38
4.1.2 Corrections à apporter aux spectres de diffraction	39

4.2	Diffusion centrale aux petits angles en incidence rasante (GISAXS)	39
4.3	Dichroïsme magnétique circulaire de rayons X (XMCD)	40
5	Magnétisme de nanoparticules ferromagnétiques	43
5.1	Magnétisme d'une nanoparticule ferromagnétique	43
5.1.1	La nanoparticule vue comme un macrospin	43
5.1.2	Anisotropie magnétique	43
5.1.3	Superparamagnétisme	44
5.1.4	Du macrospin aux mesures magnétiques sur des assemblées d'agrégats en matrice	45
5.2	Courbes de magnétométrie	46
5.2.1	Mesures de susceptibilité magnétique : protocole ZFC/FC	46
5.2.2	Cycles d'aimantation (basse température et haute température)	48
5.2.3	Procédure d'analyse des mesures magnétiques	49
II	Caractérisation des couches d'agrégats en matrice de carbone	51
6	Caractérisation de la matrice de carbone	53
6.1	Réflectivité de rayons X	53
6.1.1	Tresses de carbone	54
6.1.2	Carbone canon	55
6.2	Spectroscopie Raman	55
6.3	XPS	55
7	Caractérisation des agrégats en matrice	59
7.1	Rappels théoriques concernant la caractérisation d'un dépôt de particules sur une surface	59
7.2	Agrégats non sélectionnés en taille	60
7.3	Agrégats sélectionnés en taille	62
7.3.1	Histogrammes de taille	63
7.3.2	Variation de la taille des agrégats	64
7.3.3	Réflexions sur les valeurs de diamètres moyens	67
7.3.4	Proportion de dimères	69
7.3.5	Réflexions sur les valeurs de dispersion	69
7.4	Pour aller plus loin : mesures GISAXS	71
7.5	Composition des agrégats	74
III	Structure des agrégats de CoPt	77
8	Mise en évidence de la phase $L1_0$ et quantification de l'ordre chimique d'une particule unique	79
8.1	Comment mesurer l'ordre chimique de nanoparticules en MET ?	79
8.2	Échec des techniques usuelles de détection de l'ordre $L1_0$ dans les nanoparticules de CoPt	81
8.2.1	Diffraction électronique	81
8.2.2	HAADF atomique	82

8.3	Technique retenue pour l'étude quantitative de l'ordre chimique dans les nanoparticules de CoPt	83
8.4	Méthodologie d'analyse quantitative de l'ordre par METHR	84
8.4.1	Détermination des paramètres d'imagerie	86
8.4.2	Simulation d'un agrégat et estimation visuelle de sa structure	87
8.4.3	Quantification du paramètre d'ordre pour une particule	88
8.5	Pour aller plus loin	92
8.5.1	Une approche quantitative est elle possible ?	92
8.5.2	Démarche adoptée	94
8.5.3	Résultats et discussion	95
8.5.4	Conclusion sur la méthode	96
8.6	Conclusion du chapitre	98
9	Diffraction de rayons X en incidence rasante sur des couches épaisses d'agrégats de CoPt	101
9.1	Modélisation de l'effet de la taille et du recuit sur une assemblée de nanoparticules de CoPt	101
9.1.1	Effet de la mise en ordre chimique sur un spectre de diffraction de nanoparticules	101
9.1.2	Spécificités des nanoparticules	103
9.1.3	Effets de la taille	107
9.2	Agrégats non recuits : étude en taille	109
9.3	Agrégats recuits : phase $L1_0$	111
9.4	Conclusion	113
IV	Propriétés magnétiques des agrégats de CoPt	115
10	Propriétés magnétiques des agrégats de CoPt et effet de la mise en ordre chimique	117
10.1	Effet du recuit sur les propriétés magnétiques d'assemblées de nanoparticules non triées en taille	117
10.1.1	Analyse « standard »	117
10.1.2	Utilisation du « triple ajustement »	120
10.2	Propriétés magnétiques d'échantillons triés en taille	121
10.2.1	Après dépôt	121
10.2.2	Après recuit	125
10.3	Perspectives	126
10.3.1	Influence de l'épaisseur de la couche de carbone	126
10.3.2	Influence de la taille	128
	Conclusion générale	133
	Appendices	139
A	Calculs préliminaires au travail de simulation d'images METHR	139
A.1	Calculs préliminaires nécessaires dans le cas de nanoparticules	139

A.2	Traitement de l'image simulée et expérimentale	142
A.2.1	Obtention d'un diffractogramme	142
A.2.2	Soustraction du signal du carbone dans un diffractogramme et mesure des intensités des ondes	142
B	Images METHR de nanoparticules de CoPt	145
	Références	158

Table des figures

1.1	Diagramme de phase de l'alliage CoPt	8
1.2	Maille et agrégat dans la phase A1, chimiquement désordonnée et dans la phase L1 ₀ , chimiquement ordonnée	8
1.3	Exemples d'échantillon synthétisés par voie physique (dépôt atomique)[1] et par voie chimique[2]	11
2.1	Géométrie de la source à vaporisation laser utilisée pour la synthèse des agrégats de CoPt	15
2.2	Schéma de la source classique de production d'agrégat par la méthode LECBD	16
2.3	Schéma du déviateur quadrupolaire électrostatique	17
2.4	Schéma de la source de production d'agrégats LECBD triés en taille	18
2.5	Histogramme de taille d'agrégats non sélectionnés en taille et sélectionnés avec une tension de déviation de 150V	19
2.6	Image de microscopie électronique en transmission de nanoparticules de CoPt supportés	19
2.7	Échantillons réalisables et utilisés pour cette étude	20
3.1	Interaction électron matière et différents vecteurs d'information en résultant	21
3.2	Schéma représentant les deux modes d'imagerie en MET conventionnelle	23
3.3	Figure représentant les différentes étapes de formation d'une image de microscopie avec les images correspondantes	26
3.4	Représentation de la fonction de transfert du microscope Jeol 2010F	27
3.5	Schémas représentant les différentes contributions au déphasage $\gamma(\nu)$	29
3.6	Principe de la méthode multislice	31
3.7	Description du déphasage de propagation entre deux couches dans la méthode multislice	32
3.8	Itération multislice	32
3.9	Principe de l'imagerie en champ sombre annulaire à grand angle	33
3.10	Image HAADF atomique d'une assemblée de nanoparticules de CoPt	34
3.11	Schémas illustrant le processus en deux temps de l'émission de rayons X pour une mesure EDX	35
3.12	Spectre EDX pour un agrégat unique de CoPt	36
4.1	Configuration des mesures de diffraction des rayons X	38
4.2	Configuration des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante	40
4.3	Spectre XMCD aux seuils L _{2,3} du cobalt pour des nanoparticules dans différentes matrices	41

5.1	Énergie d'anisotropie magnétique dans le cas uniaxial	45
5.2	Morphologie des échantillons utilisés pour les mesures magnétiques	46
5.3	ZFC - FC, cycles à haute température d'une assemblée de nanoparticules de CoPt	47
5.4	Cycle à 0 K dans le modèle de Stoner et Wohlfarth	48
5.5	Cycles d'aimantation pour deux températures sur une assemblée d'agrégats de CoPt	49
6.1	Résultat des ajustements de mesures de réflectivité de rayons X	54
6.2	Rélectivité du carbone	54
6.3	Spectres Raman sur une couche de carbone évaporée au canon à électrons	56
6.4	Spectres XPS du carbone constituant les échantillons étudiés dans cette étude	56
6.5	Spectres NEXAFS d'une couche de CoPt enrobé dans une matrice de carbone	57
6.6	Coquille d'oxyde de CoPt observée en MET	57
7.1	Processus de traitement d'une image de microscopie conventionnelle	61
7.2	METC sur agrégats non triés avec histogrammes des tailles	62
7.3	METC sur agrégats triés en taille avec histogramme des tailles	64
7.4	Taux de dépôt en fonction de la tension de déviation	64
7.5	Images de MET avec différentes tailles d'agrégats	66
7.6	Histogrammes avec ajustement de deux tailles de nanoparticules déposés avec deux densités	67
7.7	Diamètre des agrégats en fonction de la tension de déviation	67
7.8	Effet du recuit sur la forme de gros agrégats	70
7.9	Dispersion relative de la distribution des surfaces projetées en fonction de la tension de déviation	71
7.10	Spectre de GISAXS d'un échantillon $^{NT}CoPt_{Ct}^{cru}$	72
7.11	Spectre de GISAXS d'un échantillon $^{NT}CoPt_{CT}^{cuit}$	73
7.12	Mesure RBS d'un échantillon multicouches de CoPt en matrice de carbone	75
8.1	Trames extraites d'une séquence vidéo enregistrée en mode nano-diffraction sur une nanoparticule CoPt individuelle	80
8.2	Image HAADF atomique de nanoparticules CoPt	81
8.3	Image HAADF de nanoparticules CoPt ordonnées	82
8.4	Image HAADF atomique de nanoparticules de CoPt ordonnées	83
8.5	Évolution de la chimie de nanoparticules de CoPt mesurées par EDX	84
8.6	Stabilité d'une nanoparticule pendant une mesure METHR	85
8.7	Image METHR d'un agrégat de CoPt avec son diffractogramme	85
8.8	Montages représentant différents diffractogrammes d'images de nanoparticules de CoPt	86
8.9	Simulation de nanoparticules chimiquement ordonnées imagées avec deux valeurs de défocalisation différentes	87
8.10	Simulation de CoPt $L1_0$ massif	88
8.11	Comparaison en entre images simulées et expérimentales de nanoparticules de CoPt dans des orientations montrant l'ordre chimique	89
8.12	Procédure de recherche de forme et d'orientation d'une particule expérimentale	90
8.13	Estimation visuelle du degré d'ordre d'un agrégat de CoPt par comparaison avec des images simulées	90
8.14	Profil d'intensité de pics de la FFT d'une image; quantification du paramètre d'ordre d'une particule de 3 nm	91

8.15	Courbes de pendellösung montrant les amplitudes dynamiques des ondes (000), (200), (001) et (002) en fonction de l'épaisseur	93
8.16	Illustration du maillage de l'espace exploré en inclinaison autour de l'axe de la zone de Laue dans la direction 010	94
8.17	Cartographie de désorientation montrant l'intensité diffractée en fonction du degré d'ordre	96
8.18	Cartographie de désorientation montrant l'intensité de la composante de Fourier (001)	97
8.19	Cartographie de désorientation montrant l'intensité de la composante de Fourier (200) et (201)	98
8.20	Exemples d'images METHR de nanoparticules de CoPt présentant des défauts	99
8.21	Étude sur les plans terminaux d'une particule de CoPt de 3 nm	100
9.1	Modélisation grâce à l'équation de Debye de spectres de diffraction de nanoparticules de CoPt A1 et L1 ₀	102
9.2	Comparaison entre un spectre modélisé d'une nanoparticule et spectre calculé pour du massif	104
9.3	Effet de la forme des nanoparticules sur leurs spectre de diffraction	105
9.4	Modélisation de Debye d'une distribution d'agrégat n'ayant pas entièrement subi une transition de phase	106
9.5	Impact de la taille d'une nanoparticule sur son spectre de diffraction	107
9.6	Diffraction anormale au seuil du platine de nanoparticules de CoPt, modélisation avec l'équation de Debye	109
9.7	Spectres de diffraction expérimentaux sur des nanoparticules de CoPt de différentes tailles.	110
9.8	Spectres de diffraction en incidence rasante d'échantillons de CoPt recuits	112
10.1	Courbes ZFC - FC et cycle haute températures d'échantillons de nanoparticules de CoPt	118
10.2	Spectres XMCD au seuil du cobalt et du platine de nanoparticules de CoPt	119
10.3	Échantillon ^{NT} CoPt _{Cc} ^{cr} , avec courbes ZFC - FC - cycle haute température	121
10.4	Effet de la sélection en taille sur les courbes : ZFC - FC	122
10.5	Effet des dimères et trimères sur le triple fit : cas du cobalt	123
10.6	Effet des dimères et trimères sur la ZFC	123
10.7	Effet des dimères et trimères sur le triple fit : cas du CoPt	124
10.8	Effet d'une dispersion d'anisotropie sur la ZFC d'un échantillon avec une distribution de tailles lognormale	124
10.9	Effet du recuit sur des agrégats triés en taille : cas de la ZFC - FC	125
10.10	Effet du recuit sur des agrégats triés en taille : cas des cycles à basse température	126
10.11	Effet de l'épaisseur du carbone sur les courbes de ZFC - FC	127
10.12	Effet de la taille des nanoparticules sur les courbes de ZFC - FC	128
10.13	Effet des petites tailles de nanoparticules sur les courbes d'aimantation aux basses températures	129
A.1	Aspect du fichier d'entrée d'un agrégat de 2,48 nm de diamètre dans une boîte de côté 10 nm	139
A.2	Comparaison à taille d'agrégat équivalente de deux tailles de boîte (5 nm et 11 nm) permettant d'observer les effets de recouvrement de spectres	140

A.3	Courbes de pendellösung d'une série de quatre agrégats empilés suivant l'axe d'illumination du microscope	141
A.4	Calcul du potentiel par un logiciel de simulation d'image HRMET	142
A.5	Logiciel permettant de soustraire le fond dû au carbone amorphe et de mesurer les intensités des ondes du diffractogramme	143
B.1	Image d'un échantillon de CoPt recuit 2h à 650°C	145
B.2	Série focale sur une particule de CoPt ne présentant pas de contraste révélant un ordre chimique	146
B.3	Séries focales ou images successives de nanoparticules révélant un contraste d'ordre chimique	146
B.4	Séries focales ou images successives de nanoparticules révélant un contraste d'ordre chimique	147
B.5	Exemples d'images présentant un contraste d'ordre chimique sur plusieurs échantillons et avec plusieurs tailles	148

Liste des tableaux

7.1	Tableau des échantillons 2D triés en taille étudiés en MET et des ajustements correspondants pour la distribution de taille	65
7.2	Résultats des ajustements de données GISAXS	74
8.1	Caractéristiques du microscope JEOL 2010F	87
8.2	Résultat de l'intensité du faisceau (001) pour les différents calculs définis dans le texte.	94
8.3	Procédure de calculs dynamiques quantitatifs pour mesurer le degré d'ordre dans la phase CoPt L1 ₀	95
9.1	Tableau des échantillons mesurés en diffraction des rayons X à incidence rasante.	102
9.2	Comparaison des intensités de pics de diffraction entre modèle massif et modélisation de Debye	103
9.3	Variation relative des intensités de spectres de diffraction d'agrégats par rapport à un spectre de référence d'une nanoparticule de diamètre 3,3 nm de stœchiométrie $\simeq 51\%$ de cobalt et de paramètre d'ordre 1	105
9.4	Modélisation d'une expérience de diffraction des rayons X à incidence rasante pour des agrégats de CoPt, résultat des ajustement des courbes simulées.	108
9.5	Descriptif des échantillons expérimentaux dont nous nous sommes inspirés pour les modélisations de spectres de diffraction. Évaluation du diamètre grâce à la formule de Debye-Scherrer.	108
9.6	Résultat des ajustements de spectres expérimentaux d'échantillon de CoPt non recuits (phase A1). Évaluation du diamètre grâce à la formule de Debye-Scherrer.	110
9.7	Résultat des ajustements de spectres expérimentaux d'échantillon de CoPt recuits (phase L1 ₀).	112
10.1	Caractéristiques des échantillons non triés en taille et des ajustements correspondants montrant l'effet du recuit.	118
10.2	Résultats d'échantillon de CoPt trié en taille et de l'ajustement correspondant.	122
10.3	Résultats d'ajustement d'échantillons triés en taille après un recuit.	125
10.4	Échantillons triés en taille et ajustements correspondants en fonction de l'épaisseur de la couche de carbone.	127

Introduction

L'utilisation de nanostructures pour miniaturiser les composants électroniques ou créer de nouveaux outils de diagnostic ou de traitement médical est un enjeu industriel considérable. La compréhension des phénomènes physiques apparaissant à cette gamme de taille est un véritable défi pour le physicien. En effet, pour des tailles nanométriques (particules constituées de quelques centaines d'atomes), les effets de surface peuvent devenir prépondérants : à titre d'exemple, 46% des atomes d'un agrégat de 2,7 nm de diamètre sont en surface. De plus, étant donné le nombre limité d'atomes, l'ajout ou le retrait de quelques atomes peuvent modifier profondément les propriétés de la particule. C'est ainsi que des effets de taille significatifs ont pu être mis en évidence, en particulier pour des particules magnétiques[3–5]. Les propriétés magnétiques originales de tels objets, comme l'a démontré le prix Nobel 2007 de physique attribué à A. Fert et P. Grunberg, peuvent être mises à profit pour des applications spécifiques, voire même être à l'origine de bouleversements technologiques. Les études fondamentales, à l'échelle du nanomètre, sont évidemment nécessaires pour la compréhension et la maîtrise des phénomènes apparaissant à cette échelle ; d'où l'importance primordiale d'une caractérisation fine des propriétés intrinsèques des briques élémentaires des nano-sciences de demain.

L'une des applications phares des nanoparticules ferromagnétiques concerne le stockage magnétique de données à haute densité : la réduction de la taille des bits d'information permet de manière évidente une augmentation de la densité de stockage. Cependant, un phénomène apparaît dans ces gammes de tailles : le superparamagnétisme qui est une relaxation de la direction d'aimantation due aux fluctuations thermiques. Pour pallier cet effet, qui dans un disque dur se traduirait par la perte des données, il faut augmenter l'anisotropie magnétique des nano-objets, c'est-à-dire la hauteur de la barrière d'énergie à franchir pour retourner l'aimantation. Dans ce cadre, différents matériaux sont à l'étude pour leurs propriétés prometteuses. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'alliage stœchiométrique cobalt-platine qui présente deux phases : la phase A1 chimiquement désordonnée et la phase L1₀ chimiquement ordonnée. Dans le massif, le passage de la phase désordonnée à la phase ordonnée s'accompagne d'une très forte augmentation de l'anisotropie magnétique. Dans cette étude, nous avons cherché à savoir s'il était possible d'atteindre une telle anisotropie pour des nanoparticules. Pour répondre à cette question, une caractérisation précise de la structure des particules de CoPt, au sein d'échantillons constitués d'assemblées d'agrégats, apparaît comme un pré-requis pour une détermination fiable des propriétés magnétiques.

Ce manuscrit est divisé en quatre parties. La première partie, après un rapide état de l'art des recherches sur l'alliage CoPt, présentera la technique de synthèse LECBD (low energy cluster beam deposition), utilisée pour la synthèse de nos échantillons dans le cadre de la plate-forme lyonnaise de recherche sur les agrégats¹. Nous ferons également un bref descriptif des techniques utilisées pour caractériser la structure (microscopie électronique en transmission (MET) et utilisation du rayonnement synchrotron), suivi de rappels sur la théorie concernant le magnétisme de nano-objets et sur les mesures nous ayant permis de déterminer les propriétés magnétiques d'agrégats de CoPt (en particulier l'anisotropie magnétique).

Une fois ce préliminaire effectué, la deuxième partie traitera de la structure des échantillons constitués d'agrégats de CoPt noyés en matrice de carbone amorphe. Cette matrice a été choisie, d'une part parce que le carbone est *a priori* immiscible avec le cobalt et le platine, d'autre part parce qu'elle permet des observations MET d'agrégats en matrice. Pour comprendre les propriétés magnétiques d'assemblées d'agrégats, il faut connaître au préalable le comportement de la matrice et celui des agrégats lors des recuits utilisés pour promouvoir la mise en ordre chimique. Dans cette partie, les propriétés de la matrice de carbone amorphe seront mises en

1. PLYRA : <http://www-lpmcn.univ-lyon1.fr/plyra/>

avant, ainsi que les performances (en termes de distribution de taille) de la source d'agrégat avec sélection en masse, utilisée pour la synthèse des échantillons.

Une fois la morphologie des échantillons connue, il faut caractériser la structure des nanoparticules, ce qui fait l'objet de la troisième partie. Nous allons détailler une méthode originale de quantification du paramètre d'ordre chimique d'une nanoparticule de CoPt (d'un diamètre de l'ordre de 3 nm), grâce à des simulations d'images MET haute résolution. La diffraction de rayons X confirmera la mise en ordre chimique pour une assemblée d'agrégats en matrice de carbone.

Enfin dans la dernière partie, nous étudierons les effets de la transition de phase A1 vers L1₀ sur les propriétés magnétiques des particules, à l'aide de mesures de XMCD et de magnétométrie à SQUID. Malgré une nette évolution de ces propriétés, nous montrerons que l'anisotropie magnétique de nanoparticules chimiquement ordonnées (après recuit) reste bien inférieure à celle du CoPt L1₀ massif. Nous mettrons par ailleurs en évidence l'impact du tri en taille des agrégats sur les mesures magnétiques.

Première partie

Nanoparticules d'alliage CoPt : état
de l'art, synthèse et techniques
d'étude

Chapitre 1

État de l'art : alliage CoPt et recherche sur les agrégats

Le système CoPt a fait l'objet de nombreux travaux tant pour ses propriétés catalytiques que magnétiques. L'énergie d'anisotropie magnétique très élevée de cet alliage ($\simeq 5 \text{ MJ/m}^3$) a été mise en avant dans les années 60-70[6–8]. Dépassé un temps par les alliages à base de terres rares, le CoPt est redevenu un sujet d'étude important depuis une dizaine d'années[1, 8–34], tout comme le FePt[35–59], grâce aux progrès des méthodes de synthèse et à l'avènement de techniques de miniaturisation. Dans ce chapitre nous donnerons dans un premier temps une description de l'alliage CoPt, puis nous détaillerons l'intérêt de cet alliage sous forme de nanoparticules enfin, un rapide état de l'art de la synthèse de nanoparticules nous permettra de discuter des avantages de la technique de LECBD.

1.1 L'alliage CoPt

1.1.1 Diagramme de phase et structure cristallographique

Le diagramme de phase de l'alliage CoPt a été donné en premier par Hensen[61] en 1958 puis redéfini plus tard par Dahmani[62] et Leroux[60] (voir figure 1.1). On remarque qu'il y a trois phases pour cet alliage :

- la phase A1 cubique faces centrées (cfc), chimiquement désordonnée ;
- la phase L1₀ tétragonale (ou quadratique), chimiquement ordonnée, qui présente une alternance parfaite suivant l'axe **c** de plans de platine et de cobalt ;
- la phase L1₂ chimiquement ordonnée, qui présente une alternance suivant l'axe **c** de plans mixtes AB et de plans A ou B suivant l'espèce en excès.

À basse température, le diagramme de phase présente une alternance de phases ordonnées L1₂, L1₀, L1₂ autour des compositions respectives Co₃Pt, CoPt et CoPt₃. La solution solide de structure cfc et de phase A1 constitue la phase haute température du diagramme. On remarque la présence de domaines de biphasage entre les différentes phases de l'alliage. La transition L1₀ → A1 pour le massif se situe vers 1110 K. Ainsi, la phase stable à température ambiante est la phase L1₀, qui est malheureusement difficile à obtenir.

Généralement, les particules, juste après la synthèse, sont dans la phase A1. Il a été montré[19] qu'un traitement thermique pouvait être utilisé pour promouvoir la mise en ordre chimique. Nous allons voir plus loin que ce recuit, adapté pour certains modes de synthèse, peut en pénaliser d'autres.

pilement cobalt platine. Cet alliage exploite pleinement les propriétés de ses constituants : le moment magnétique des atomes de cobalt et le fort couplage spin-orbite du platine, à l'origine de l'anisotropie magnéto-cristalline. La question de savoir si cette augmentation d'énergie d'anisotropie existe dans le cas de nanoparticules reste ouverte.

La phase L1₀ peut être mise en évidence par différentes techniques. La diffraction des rayons X (ou des électrons) est très utile car la phase L1₀ possède une signature différente de la phase A1. Pour la phase désordonnée cfc, les conditions d'extinction sont : si les indices h , k et l des plans sont de même parité alors $F_{hkl} = 2(f_{\text{Co}} + f_{\text{Pt}})$, avec f_{Co} (f_{Pt}) le facteur de diffusion atomique du cobalt (respectivement du platine), tandis que si cette condition n'est pas remplie, $F_{hkl} = 0$. Par contre, dans la phase L1₀, on obtient les mêmes conditions pour les réflexions fondamentales (h , k et l de même parité : $F_{hkl} = 2(f_{\text{Co}} + f_{\text{Pt}})$) et les réflexions de sur-structure pour h et k de même parité et l de parité différente (on a alors : $F_{hkl} = 2f_{\text{Co}} - 2f_{\text{Pt}}$). On voit donc sur un spectre de diffraction apparaître plusieurs pics lors de la transition de phase A1 \rightarrow L1₀ (par exemple les pics (001), (110), (201) etc.). Ces techniques sont difficiles à mettre en œuvre pour de petites nanoparticules. Par ailleurs, l'évolution des propriétés magnétiques est souvent utilisée (parfois à tort) comme preuve indirecte de la mise en ordre chimique de particules de CoPt. L'utilisation de la MET permet également d'identifier la phase L1₀ par l'observation de contrastes interdits dans la phase chimiquement désordonnée (voir chapitre 8). L'EXAFS, de par sa sensibilité à l'environnement local des atomes absorbants, peut également permettre d'identifier la mise en ordre chimique[64].

1.1.3 Paramètre d'ordre chimique S

Pour pouvoir quantifier l'ordre chimique d'un matériau massif ou de nanoparticules il est nécessaire d'introduire un paramètre d'ordre à longue distance[65–69]. Pour cela, on définit deux sous-réseaux : dans l'état ordonné les atomes A forment le réseau α et les atomes B le réseau β (par exemple A représente le cobalt et B le platine ou inversement). Les deux sous-réseaux correspondent à un plan sur deux dans la direction de l'axe c . On définit :

- n_α la fraction de site α avec des atomes A dessus (correctement occupés) ;
- f_β la fraction de sites β (pour le massif, c'est-à-dire un cristal infini, on a $f_\alpha = f_\beta = 1/2$) ;
- x la proportion d'atomes A (stœchiométrie).

Le paramètre d'ordre à longue distance S est alors défini par :

$$S = \frac{n_\alpha - x}{f_\beta} \quad (1.1)$$

On remarque avec cette définition, que si on est dans le cas d'un alliage désordonné (phase A1) on a $n_\alpha = x$ et donc $S = 0$. Si à l'inverse on est dans le cas complètement ordonné (possible uniquement si $f_\beta = 1 - x$) on a $n_\alpha = 1$ et donc $S = 1$. Cette définition prend en compte le cas d'une stœchiométrie différente de $x = 1/2$, ainsi que le cas d'une taille finie (nanoparticules) où on peut avoir $f_\beta \neq 1/2$.

Dans le cas du massif, partant de la phase L1₀ lorsqu'on augmente la température, le paramètre d'ordre S diminue jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 0,8 à la température de transition, puis passe brusquement à $S = 0$ (transition de phase du premier ordre). Pour des particules de taille finie, la transition est plus progressive (transition de phase du deuxième ordre) et la diminution de S avec la température est plus rapide. Ceci signifie qu'une plus large plage de valeurs de S est accessible dans le cas des nanoparticules. La température de transition A1 \rightarrow L1₀ est abaissée dans le cas d'une nanoparticule[70] et peut ainsi mener à une taille limite au-dessous de laquelle une particule chimiquement ordonnée ne sera plus stable[1, 46, 71].

Comme les propriétés magnétiques, et en particulier l’anisotropie magnéto-cristalline, dépendent fortement de la valeur de S [72, 73], il est essentiel de déterminer le paramètre d’ordre chimique si l’on souhaite les relier aux propriétés structurales des nanoparticules.

Nous verrons dans cette étude qu’il nous faut simuler la structure d’une nanoparticule de CoPt avec un paramètre d’ordre précis. Pour réaliser cela, un programme a été développé, qui prend en compte la structure d’une particule (paramètre de maille, forme, tétragonalisation du réseau, composition). Cette structure est constituée de deux sous-réseaux, un sous-réseau cobalt et un platine. Ensuite il reste à remplir ces réseaux avec des atomes de cobalt ou de platine de façon à obtenir le paramètre d’ordre voulu. Il existe deux méthodes utilisées dans ce manuscrit. La première est la méthode « classique » : pour un agrégat complètement ordonné, tous les atomes de cobalt iront sur le sous-réseau cobalt, de même pour le platine (si la composition le permet), pour un agrégat désordonné ($S \neq 1$), un tirage aléatoire permettra de choisir l’espèce chimique disposée sur un sous-réseau pondéré par la probabilité de présence d’un tel atome sur ce sous-réseau, déduite du paramètre d’ordre visé. Dans le cas $S = 0$ (cette probabilité vaut alors x) la distribution statistique des vraies valeurs de S obtenues ne sera en fait pas centrée sur $S = 0$. Autrement dit, avec cette méthode un agrégat ne peut être complètement désordonné. La deuxième méthode, qui est une méthode « moyenne » considère toujours les deux sous-réseaux, mais sur chaque site sont placées une fraction d’atome de cobalt et de platine, ces fractions étant déterminées par la probabilité de présence de l’espèce sur ce sous-réseau (issue du paramètre d’ordre visé). Par exemple, prenons un site α sur lequel on a placé deux atomes : un atome A et un atome B. Pour une structure ordonnée, l’atome A aura un taux d’occupation de 1 et l’atome B de 0 (raisonnement inverse sur un site β). Pour une structure complètement désordonnée ($S = 0$), l’atome A aura un taux d’occupation égal à celui de B et à la stoechiométrie (*idem* sur les sites β). Cette dernière technique est plus « statistique » car elle ne possède qu’une configuration moyenne pour chaque paramètre d’ordre. Dans le cas de la première méthode, à un paramètre d’ordre donné (différent de 1, qui possède deux configurations) correspond un grand nombre de configurations atomiques.

Dans tous les cas, pour une particule partiellement ordonnée, le désordre est réparti de manière homogène : on ne considère pas de corrélation à courte distance. De plus, ces techniques de génération de structures d’agrégat ne prennent absolument pas en compte les considérations énergétiques quant à la stabilité relative des différentes configurations (probabilité d’existence).

1.2 Enjeux et applications

De nombreuses recherches portent sur l’alliage CoPt[1, 8–34] et FePt[35–59] à des tailles nanométriques, c’est-à-dire sous forme de couches minces ou de nanoparticules. Outre l’intérêt fondamental de comprendre la physique d’une transition de phase pour des alliages de taille nanométrique, ces études montrent des propriétés magnétiques intéressantes pour des applications industrielles futures. En effet, deux voies majeures s’offrent à cet alliage : les applications biologiques et le stockage de données magnétiques.

La biologie s’ouvre de plus en plus à la physique des objets nanométriques. En effet, on peut imaginer utiliser des nanoparticules magnétiques, et donc de CoPt pour plusieurs applications : la séparation magnétique[74] consistant à employer des nanoparticules magnétiques dotées de sites de capture pour rechercher spécifiquement dans un mélange une espèce biologique ou autre ; la vectorisation de médicament permettant une délivrance ciblée d’un médicament attaché sur la particule de CoPt et concentré sur une zone grâce à un champ magnétique ; l’hyperthermie magnétique, qui consiste au traitement des tumeurs par hyperthermie ; les agents de contraste pour l’imagerie IRM.

Le stockage d'information haute densité possède trois voies technologiques : la voie optique avec les DVD, la voie électronique avec les mémoires Flash et la voie magnétique avec les disques durs (et les MRAM). Pour augmenter la capacité de stockage d'un disque dur, il faut augmenter la densité de stockage et donc réduire la tailles des bits d'information. L'utilisation de la GMR[75] et les progrès de la lithographie ont permis de réduire la taille des bits d'information à quelques centaines de nanomètres. L'utilisation de nanoparticules pourrait permettre de descendre en dessous de la barrière des dix nanomètres. Le défi technologique est qu'il faut pour cela des matériaux à forte anisotropie magnétique. L'alliage CoPt (ou FePt) est un bon candidat pour surmonter le problème du superparamagnétisme qui apparaît pour des petites tailles (voir chapitre 5). Néanmoins avec la valeur d'anisotropie du massif, il faudrait utiliser des particules de plus de 5 nm de diamètre. On voit là encore que notre étude s'inscrit largement en amont des applications : il s'agit d'une recherche fondamentale sur des échantillons modèles, afin de caractériser les propriétés intrinsèques de nanoparticules de CoPt.

1.3 Nanoparticules de CoPt

La réduction de taille peut faire apparaître des phénomènes nouveaux et notamment modifier le diagramme de phase d'un alliage. Dans le cas de nanoparticules, la surface peut jouer un rôle prépondérant¹ à l'origine d'effets de taille marqués, comme par exemple l'apparition de structures « exotiques » (structure cœur-coquille, icosaèdre...). L'étude de particules de taille nanométrique nécessite des méthodes d'investigation spécifiques, d'où une grande difficulté pour les caractériser de manière fiable. La synthèse de nanoparticules de CoPt peut se faire suivant deux voies différentes : la voie chimique et la voie physique. Nous allons faire un rapide descriptif de ces méthodes.

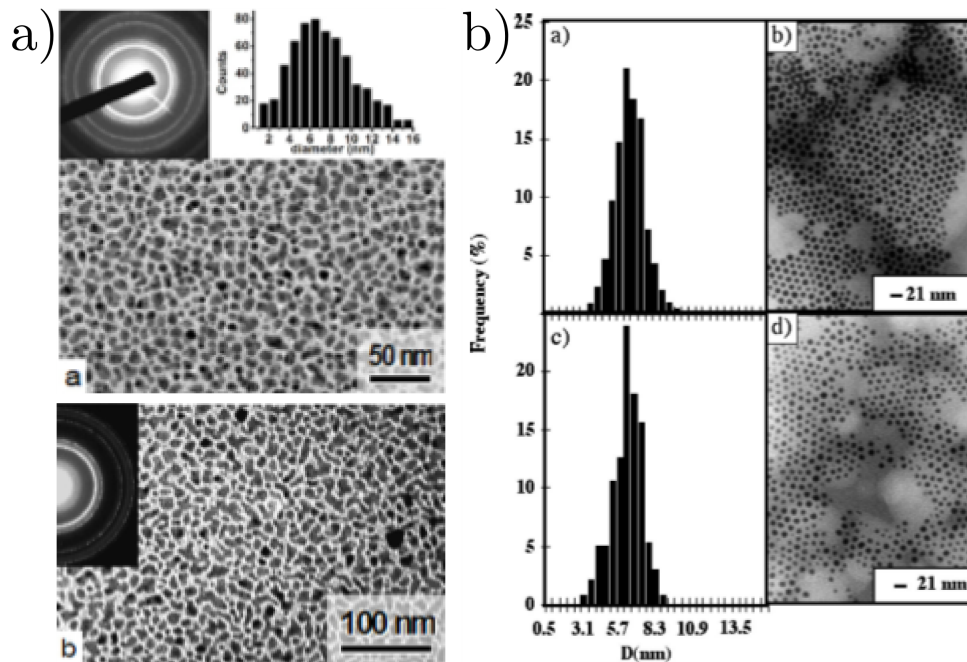


FIGURE 1.3: Exemples d'échantillon synthétisés par : a) voie physique (dépôt atomique)[1]; b) voie chimique[2]

1. à titre d'exemple, 46% des atomes d'une particule de 2,7 nm sont en surface

1.3.1 Synthèse par voie chimique

Le principe de la synthèse chimique est la décomposition de précurseurs moléculaires contenant les composants de la future particule. L'instabilité de cette décomposition va provoquer la précipitation d'un solide polycristallin. Pour limiter la taille des cristaux, il faut limiter leur coalescence en les stabilisant dans des matrices poreuses, des ligands ou des micelles. Plusieurs articles décrivent plus précisément cette méthode de formation [76, 77] et surtout l'article de Sun *et al.* [78]. Les avantages de cette méthode de fabrication sont qu'elle ne nécessite que peu de matériel (comparée à la voie physique) et qu'elle possède un très haut rendement pour un prix dans une certaine mesure faible. De plus, la dispersion en taille de ces nanoparticules est généralement bien inférieure à celle obtenue par voie physique et il est possible de les organiser sur un substrat en contrôlant la distance inter-particules (grâce au ligands). Néanmoins, pour mesurer les propriétés intrinsèques des particules, il faut enlever ces ligands et donc traiter les assemblées de particules après la production. Ce traitement risque de modifier la structure des particules, de provoquer une oxydation ou une coalescence et donc de dégrader la distribution de tailles de l'assemblée. De plus, on a vu que pour atteindre la phase $L1_0$ il faut recuire les couches à des températures pouvant atteindre 650°C , il faut donc connaître la réponse des ligands à un tel traitement thermique. Cette méthode de synthèse est utilisée pour beaucoup d'autres alliages : FePt, FeCo, CoRh, FeRh, etc.

1.3.2 Synthèse par voie physique

Plusieurs types de synthèses par voie physique existent. Les premières consistent en l'élaboration des nanoparticules sur le substrat par des dépôts d'atomes, les deuxièmes synthétisent les agrégats « en vol » avant de les déposer sur le substrat. Dans les deux cas, l'avantage par rapport aux méthodes chimiques est que les particules sont dans un environnement contrôlé (ultra-vide).

Dépôts atomiques

Il existe trois techniques de dépôt d'atomes : l'ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD), la pulvérisation cathodique (Magnetron ion sputtering) et l'évaporation thermique (Molecular Beam Epitaxy, MBE). Le point commun entre ces méthodes est la production contrôlée de vapeurs métalliques qui vont se condenser sur un substrat. Dans un premier temps les atomes diffusent sur le substrat, puis il y a germination et croissance de nanoparticules. L'ablation laser consiste à vaporiser un matériau à partir d'un faisceau laser d'impulsions très courtes et de forte densité de puissance. Le plasma ainsi créé se propage dans l'enceinte et se condense sur le substrat placé en vis-à-vis de la cible. Cette technique permet de synthétiser tout type de nanoparticules mais possède un inconvénient qui est l'éjection de gouttelettes de la cible se déposant sur le substrat. La pulvérisation cathodique consiste à pulvériser une cible avec des ions issus d'un gaz inerte (généralement de l'argon). L'évaporation thermique consiste à évaporer des atomes à partir d'une source solide disposée dans un creuset. Ces méthodes sont très versatiles et permettent de déposer de grandes quantités de matière mais possèdent plusieurs désavantages : la forme des agrégats est souvent aplatie sur le substrat, il n'y a pas formation de particules sphériques, ou alors aux très petites tailles. De plus cette technique ne permet pas de co-dépôt. Enfin, le dépôt atomique ne permet pas de contrôler indépendamment la taille et la densité de particules (des grosses particules seront nécessairement proches).

Dépôts de nanoparticules synthétisées en vol

Plusieurs types de sources fonctionnent sur un principe commun et peuvent être utilisées pour produire des agrégats de CoPt : un matériau est évaporé dans une chambre de nucléation, une pression partielle de gaz inerte thermalise le plasma créé, le tout subit une détente à travers une buse pour être ensuite déposé sur un substrat. Ces méthodes permettent de produire des agrégats préalablement à leur dépôt sur un substrat, ce qui permet des études en phase libre, et laisse la possibilité de co-déposer une matrice dans le même temps et ainsi de contrôler la dilution indépendamment de la taille des particules : ceci est primordial lorsqu'il s'agit d'éviter les interactions inter-particules et la coalescence lors d'un recuit. Par ailleurs, la forme des agrégats sur le substrat peut parfois être ajustée en contrôlant l'énergie d'impact des particules[79]. La principale différence entre les différentes techniques est la méthode d'évaporation du matériau[15, 80].

Dans notre cas, la méthode LECBD² développée à Lyon[81–84], synthétise des agrégats en vol et la faible énergie de dépôt leur permet de conserver leur forme, dans une certaine mesure. Le désavantage de cette technique, surtout avec le dispositif de tri en masse (voir chapitre 2), est la faible quantité de matière que l'on peut déposer dans un temps raisonnable. Contrairement aux méthodes chimiques, cette technique n'est résolument pas adaptée à une production industrielle.

On peut noter que le dépôt d'agrégats préformés permet de développer des stratégies de mise en ordre en vol[49, 52].

1.4 Recherches sur les nanoparticules de CoPt

De nombreuses études sur des nanoparticules de CoPt (ou FePt qui participe à la même problématique) montrent différents comportements dépendant de la méthode de synthèse des particules. Dans plusieurs de ces articles est rapportée une augmentation du champ coercitif des nanoparticules après un recuit, ce qui est considéré comme un signe de la mise en ordre chimique. Seules quelques études[2, 26, 85] ont permis de déduire une valeur d'énergie d'anisotropie magnétique, d'après les mesures expérimentales. Cependant il faut noter qu'à notre connaissance, il n'existe pas d'étude montrant des assemblées de nanoparticules sans interaction, et par là même rapportant une valeur fiable d'anisotropie. Dans la plupart des cas[2, 13, 16, 17, 21–24, 26–28, 85–88], les courbes d'aimantation à basse température montrent un rapport m_R/m_S supérieur à 0,5 (valeur attendue pour une température de 0 K, d'après le modèle de Stoner Wohlfarth, et qui diminue avec la température, voir chapitre 5). De plus, l'impact du recuit sur la taille des particules (possibilité de coalescence) n'est généralement pas contrôlé. Dans la plupart des cas ces études ne montrent pas de véritable preuve (indépendante des propriétés magnétiques) de la présence de la phase $L1_0$. L'augmentation de l'anisotropie et du champ coercitif peut tout simplement provenir d'une augmentation de la taille moyenne des particules, ou des interactions dues à une distance inter-particules trop faible. Ainsi, nous pensons que la preuve que des nanoparticules de CoPt peuvent avoir une anisotropie magnétique aussi élevée que celle de la phase $L1_0$ massive n'a pas été donnée.

D'autres recherches, aussi bien théoriques[89, 90] qu'expérimentales, s'intéressent davantage à la structure des particules[19, 29–34] qu'à leurs propriétés magnétiques. L'existence de structures « exotiques » a ainsi été discutée dans la littérature. Certaines conclusions pourront être confrontées aux résultats obtenus lors de ce travail de thèse.

Enfin, une vaste littérature existe concernant des alliages similaires (CoRh, FeRh, FePd...) et en particulier le FePt. Nous ne résumerons pas ici ces nombreux travaux qui sortent du cadre

2. Low energy cluster beam deposition, développé par la suite dans le chapitre 2.

de cette étude, bien que nous nous référions occasionnellement à certains de ces résultats.

Chapitre 2

Synthèse de nanoparticules de CoPt

Les agrégats étudiés lors de ce travail ont été synthétisés dans le cadre de la Plateforme lyonnaise de recherche sur les agrégats (PLYRA¹) qui est pourvue de trois sources de nanoparticules avec des spécificités différentes. Nous allons en premier lieu décrire le mécanisme de formation des agrégats dans le bloc source (voir schéma 2.1), puis les différentes sources ayant servi dans cette étude, et détailler finalement les différents types d'échantillons synthétisés.

2.1 Générateurs d'agrégats

Bloc source d'agrégats

La source laser utilisée pour les deux types de sources dont nous allons parler est la mieux adaptée à notre étude, car elle permet de vaporiser presque n'importe quels matériaux, même les plus réfractaires. Le principe peut être décrit en trois étapes simples[91] [83] :

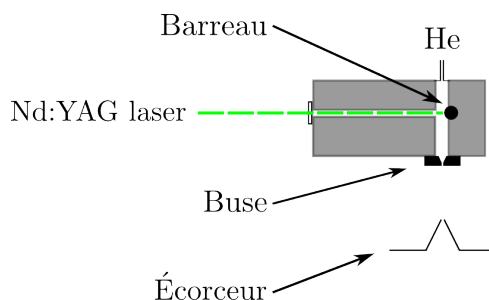


FIGURE 2.1: Géométrie de la source à vaporisation laser utilisée pour la synthèse des agrégats de CoPt.

1. le barreau du matériau considéré est vaporisé à l'aide d'impulsions laser intenses (d'énergie de l'ordre de 20 à 50 mJ). Dans cette étude le laser utilisé est un Nd:YAG pulsé avec des taux de répétition de 10 et 20 Hz et de longueur d'onde 532 nm. Le laser, focalisé à l'aide d'une lentille convergente, vient vaporiser quelques μm^2 de la surface du barreau animé d'un mouvement hélicoïdal pour l'abraser uniformément. Cette vaporisation crée une vapeur du matériau chaude et partiellement ionisée : le plasma ;
2. un jet d'hélium ultra pur est injecté sous une pression de quelques dizaines de mbar en continu. Ce gaz trempe le plasma formé à la surface du barreau et induit la croissance des

1. Ancien CIRA pour plus d'informations : <http://www-lpmcn.univ-lyon1.fr/plyra/>

agrégats. Le temps de séjour des agrégats dans la chambre de nucléation est de l'ordre de la ms ;

3. l'ensemble gaz porteur + agrégats subit une détente supersonique à travers la buse de sortie de forme conique donnant naissance à un jet moléculaire composé d'agrégats neutres et ionisés (environ 10%). De plus, autant pour une question de mise en forme du faisceau d'agrégats que pour limiter la présence d'hélium dans la chambre ultra vide suivante, un écorceur est situé juste après la source.

Source classique

Le bloc source est situé dans une chambre sous un vide secondaire de $\sim 10^{-7}$ Torr en statique et de $\sim 10^{-4}$ Torr pendant le dépôt à cause de la pression de gaz porteur. Juste après l'écorceur, dans une seconde section en vide secondaire (qui permet de créer un gradient de vide) est située une micro-balance à quartz pour mesurer le taux de dépôt des agrégats. Finalement, à la sortie de cette deuxième chambre un diaphragme colimate le faisceau dans une dernière chambre ultra vide avec une pression entre 10^{-9} et 10^{-10} Torr en statique et 10^{-8} Torr pendant le dépôt (pression d'hélium). La chambre de dépôt est constituée d'un manipulateur permettant d'orienter le substrat pour un dépôt à 90° par rapport au jet de nanoparticules ou à 45° pour pouvoir co-déposer une matrice dans le même temps. Sur ces enceintes ultra vide plusieurs techniques d'analyse *in-situ* sont disponibles, comme un analyseur XPS (et/ou Auger), des méthodes de caractérisation optiques, un STM ultra vide, etc.

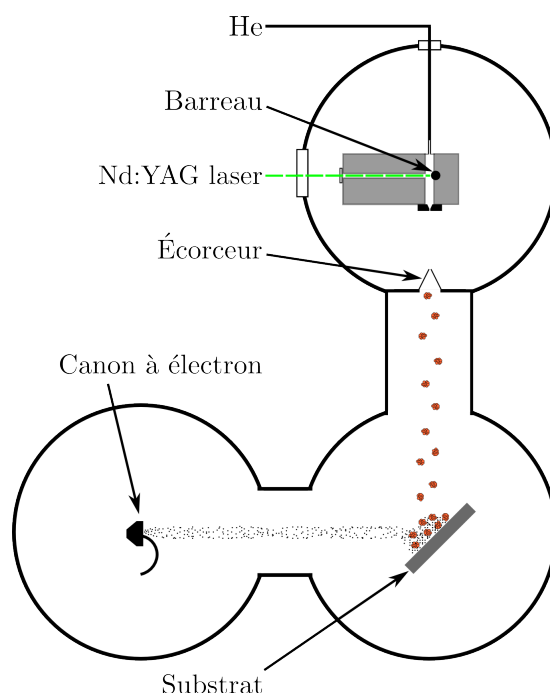


FIGURE 2.2: Schéma de la source classique de production d'agrégat par la méthode LECBD.

Une telle source (figure 2.2) permet de déposer des agrégats préformés en phase gazeuse et donc présentant un effet mémoire de leur forme en vol. Effectivement les nanoparticules ne subissent pas de fragmentation grâce à leur faible énergie cinétique (inférieure à 1 eV par atome) [79] d'où le nom de « Low Energy Cluster Beam Deposition » (LECBD).

Source d'agrégats triés en taille

Le besoin d'une plus grande sélectivité en taille des particules a amené les utilisateurs, avant cette thèse, à développer une nouvelle source[92]. En effet, l'étude des propriétés magnétiques d'objets nanométriques nécessite d'avoir une distribution de taille assez étroite pour voir apparaître les effets de taille. Il existe plusieurs sortes de dispositifs de sélection en taille de nanoparticules. En général la sélection s'effectue sur des agrégats chargés, déviés à l'aide de champs électromagnétiques. Différents types de sélecteurs sont utilisés dans la littérature, nous allons en donner ici une liste non exhaustive :

- le filtre de masse quadrupolaire radio-fréquence :
les ions du faisceau sont soumis à l'action d'un champ statique quadrupolaire auquel est superposé un champ radio-fréquence. Ils décrivent des trajectoires complexes qui ne divergent pas si leur taille et charge sont compatibles avec les valeurs de champs appliqués, c'est une sélection en fonction de leurs rapport masse/charge ;
- le filtre de Wien :
instrument fiable pour la séparation d'isotopes, peu adapté à notre configuration expérimentale (agrégats peu énergétiques et de masse élevée) ;
- les secteurs électriques :
ce sélecteur est formé de deux électrodes cylindriques de rayon défini. Un ion passant entre ces secteurs subira l'influence du champ électrique de symétrie radiale et suivra une trajectoire circulaire si son énergie cinétique initiale possède la bonne valeur ;
- les simples condensateurs :
les agrégats sont déviés, en fonction de leur énergie cinétique et récoltés sur un substrat réglable en position, la taille des agrégats est réglable par un ajustement de la tension de déviation. C'est le dispositif à la base de notre système de sélection de nanoparticules ;
- les spectromètres à temps de vol :
une partie de la distribution spatiale du jet d'ions est extraite grâce à une impulsion électrique puis accélérée avant de parcourir une zone de vol libre. Le temps de parcours des ions est proportionnel à la racine carrée de leurs masses. R.E. Palmer[93] a développé un système de temps de vol latéral utilisant une double sélection par spectromètre à temps de vol.

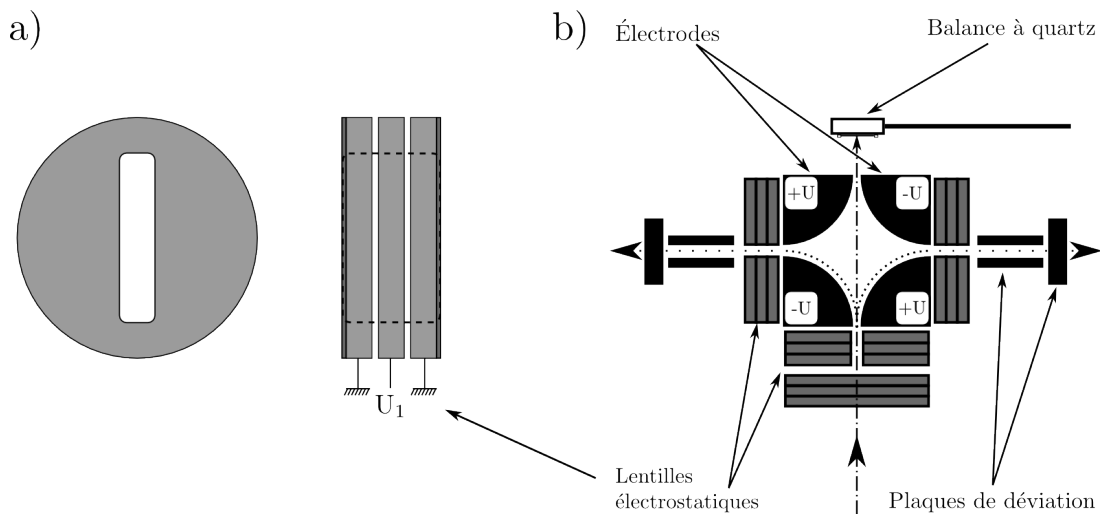


FIGURE 2.3: a) Géométrie d'une lentille à symétrie axiale (vue de face et de côté) ; b) : schéma du déviateur quadrupolaire électrostatique développé au PLYRA.

À la sortie de la chambre contenant la source d'agrégats semblable à la source classique, une chambre supplémentaire contient le sélecteur d'ions que nous allons détailler. Le déviateur utilisé dans cette étude est un déviateur électrostatique quadrupolaire (schéma 2.3 b). Il est formé de quatre électrodes de même géométrie hyperbolique et polarisées alternativement $\pm U$, couplées à des lentilles à fente verticale (et une horizontale, cf. schéma 2.3 a) pour la mise en forme du faisceau d'agrégats. Les électrodes disposées verticalement sélectionnent une tranche d'ions ayant une énergie :

$$E_{\text{électrostatique}} = E_{\text{cinétique}} \quad \text{donc} \quad \frac{1}{2}mv^2 = eU \quad (2.1)$$

D'après des mesures réalisées[92] sur des agrégats de platine, la vitesse peut être considérée comme constante et égale à 550 m.s^{-1} . Nous verrons au chapitre 7 l'impact d'une telle hypothèse. Une sélection en énergie cinétique est équivalente à une sélection en masse :

$$m = 2\frac{eU}{v^2} \quad (2.2)$$

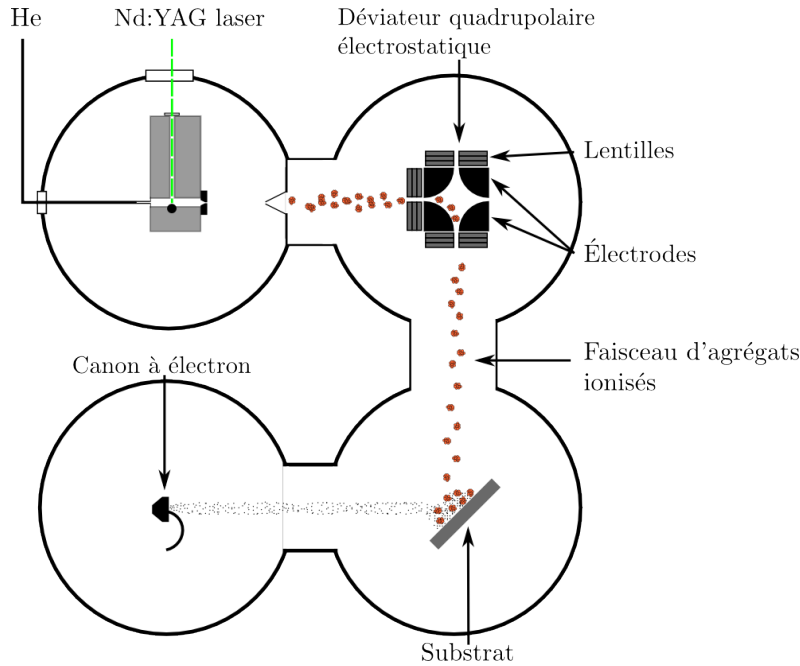


FIGURE 2.4: Schéma de la source de production d'agrégats LECBD triés en taille.

Chaque lentille (schéma 2.3 a) correspond à un jeu de trois électrodes. À l'entrée du quadrupole une lentille horizontale suivie d'une lentille verticale permettent de jouer de manière indépendante sur la focalisation du jet. À la sortie du quadrupole, une lentille focalise le jet d'ions triés en taille avant que celui-ci ne passe entre deux paires de plaques de déviation permettant de diriger le faisceau d'agrégats sur l'échantillon. Il est à noter que dans l'axe de la source (face au jet d'agrégats neutres) se trouve une micro-balance à quartz permettant de mesurer le taux d'agrégats neutres (non déviés). La mesure de courant s'effectue grâce à un pico ampère-mètre branché à une masse de cuivre collectant les agrégats chargés. Cette mesure de courant, contrairement à une balance à quartz nous renseigne sur la densité déposée (nombre d'agrégats en fonction du temps) et non une quantité de matière (masse). Les taux de dépôt

sont très faibles car la source ne synthétise que 3 à 5% d'agrégats chargés, et donc pour déposer 0,5 Å équivalent, pour une taille de particule de 3 nm il faut approximativement 20 minutes.

La source classique et la source triée en taille sont équipées d'un canon d'évaporation par bombardement électronique sous ultra vide à quatre creusets. Chacune des cibles peut être bombardée par un faisceau d'électrons avec une taille et une intensité ajustables ce qui permet de régler la vitesse de dépôt (de l'ordre de quelques $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$). Un grand choix de matrices peuvent être déposées. Nous nous sommes concentrés dans cette étude sur le carbone amorphe. La pression lors du dépôt de la matrice seule de carbone est plus basse que pendant un dépôt de nanoparticules $4\cdot 10^{-9}$ Torr au lieu de 10^{-8} Torr. Une autre façon de déposer le carbone est la sublimation de tresses de carbone dans une tuyère disposée face à l'échantillon. Cette technique permet de déposer une couche de carbone par tresses mais ne permet pas de réaliser du co-dépôt ni de contrôler l'épaisseur de carbone déposée.

Nous discuterons plus en détail dans le chapitre 7 des distributions de taille de nanoparticules de CoPt. Nous pouvons conclure de l'efficacité de la source avec sélection en taille en comparant deux histogrammes de taille réalisés l'un dans l'axe de la source avec les agrégats neutres et donc non triés, et l'autre avec les agrégats déviés. On voit que l'on passe d'une dispersion en taille relative de 45% dans le cas des non triés à 8% dans le cas de la sélection en taille (voir l'histogramme sur la figure 2.5).

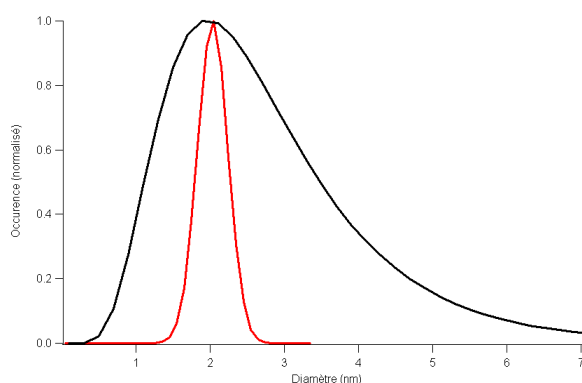


FIGURE 2.5: Histogramme de taille d'agrégats non sélectionnés en taille (courbe noire) et sélectionnés avec une tension de déviation de 150V.

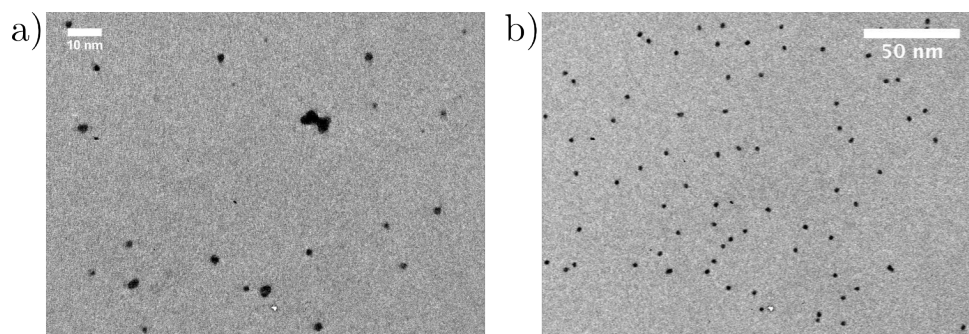


FIGURE 2.6: Image de microscopie électronique en transmission de nanoparticules de CoPt supportées : a) sans sélection en taille ; b) avec sélection en taille.

2.2 Morphologie des différents échantillons

Les agrégats sont déposés sur différents substrats adaptés aux moyens de caractérisation. Pour des études en microscopie électronique en transmission, des échantillons très fins (dit « échantillons 2D ») sont nécessaires. Par contre pour des études comme la magnétométrie à SQUID ou sous rayonnement synchrotron (voir chapitre 5) la quantité de matière déposée doit être plus importante pour des raisons de limite de détection (dit « échantillons 3D »). Pour ce type d'échantillon, les agrégats et la matrice sont déposées sur du silicium monocristallin.

Échantillons 2D

Nous utilisons des grilles de microscopie commerciales ultra fines, constituées d'une grille de cuivre recouverte d'une première pellicule de carbone trouée puis d'une couche de carbone amorphe d'environ 2 nm d'épaisseur. Sur ces grilles est déposée une couche d'agrégat, éventuellement recouverte d'une couche de carbone amorphe permettant d'éviter la pollution (voir chapitre 6).

Échantillons 3D

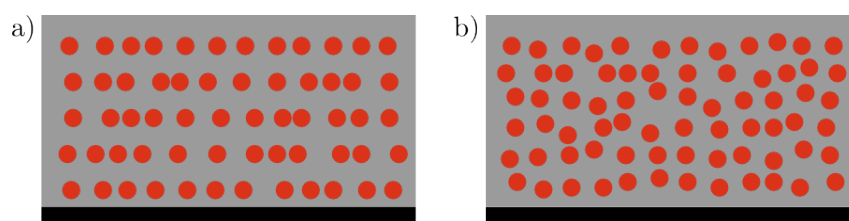


FIGURE 2.7: a) Échantillon épais en multi-couches ; b) Échantillon épais de type co-dépôt.

Des échantillons pour des mesures de magnétométrie à SQUID ou en rayonnement synchrotron (R.S.) nécessitent une certaine quantité de matière. Deux types d'échantillons ont été réalisés avec comme but d'éviter une trop grande promiscuité entre nanoparticules (pour éviter les interactions ou la coalescence pendant recuit) :

- une structure de type « mille feuilles » ou en couches (voir figure 2.7 a)) permet d'atteindre une épaisseur équivalente suffisante en respectant une distance premier voisin suffisamment grande ;
- une structure 3D en co-dépôt (voir figure 2.7 b)) est possible avec notre installation par un simple ajustement de la vitesse de matrice par rapport à la vitesse des agrégats. Ceci permet de faire varier de façon indépendante la taille et la concentration des agrégats de l'échantillon et obtenir la dilution voulue.

On remarque que les échantillons en couche peuvent être comparés à des observations de microscopie. Par rapport à un échantillon 3D de même dilution, la distance premier voisin est plus faible, on peut jouer sur l'épaisseur de carbone pour la faire évoluer.

Chapitre 3

Microscopie électronique en transmission

3.1 Pourquoi la microscopie électronique en transmission ?

La nature ondulatoire de l'électron en fait un bon candidat pour sonder la matière à l'échelle de l'atome. Un faisceau d'électrons est effectivement comparable à un rayonnement électromagnétique. Pour une tension d'accélération de 200 kV la longueur d'onde du rayonnement électronique dans un microscope est de 0,00251 nm, inférieure aux distances inter atomiques.

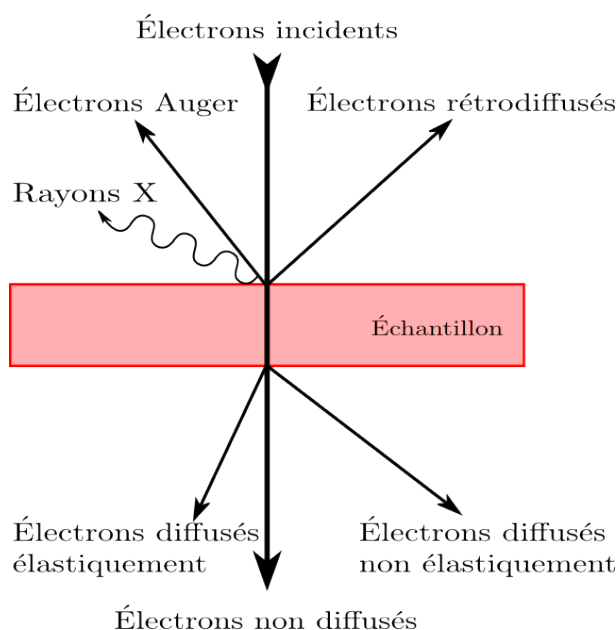


FIGURE 3.1: Interaction électron matière et différents vecteurs d'information en résultant.

L'interaction de la matière (*cf.* figure 3.1) avec les électrons peut être considérée comme forte par rapport aux rayons X ou aux neutrons, aussi employés pour sonder la matière. Cette caractéristique permet de déduire l'épaisseur maximum que doit avoir l'échantillon pour pouvoir être imagé en transmission. Cette distance parcourue par les électrons dépend du matériau illuminé et doit être dans tous les cas inférieure à 100 nm. Plusieurs techniques de mesure peuvent être imaginées en fonction de la nature de l'interaction. Une interaction de type élastique

permet d'utiliser la diffraction des électrons avec la matière, une interaction du type inélastique permet d'utiliser des techniques comme la spectroscopie de pertes d'énergie, la cartographie, les images filtrées, la production d'électrons secondaires, l'émission de photons X, d'Augers... Nous détaillerons par la suite quelques techniques utiles à notre étude. Dans le cas d'étude de nanoparticules, la MET permet une analyse à plusieurs échelles : pour l'étude de la structure des dépôts d'agrégats (distances premier voisin, tailles, formes, densité etc.) et pour l'étude de la structure d'une particule en mode haute résolution.

3.2 Principe de fonctionnement

Les électrons servant de sonde sont produits par un canon à électrons qui peut être de deux sortes : thermoélectronique ou à émission de champ (FEG pour « field emission gun »). Les premiers sont constitués de trois éléments : le filament ou cathode pouvant être en tungstène (W) ou plus couramment en hexaséculaire de lanthane (LaB_6) qui porté à une certaine température émet des électrons. Le wehnelt qui possède un potentiel plus négatif que l'anode et permet donc de sculpter la forme du faisceau d'électrons. Plus cette différence de potentiel est élevée plus l'émission va se faire sur une zone concentrée et donc réduire le courant émis, à l'inverse une augmentation du courant est obtenue par une réduction de cette différence de potentiel. Plus en avant on trouve l'anode permettant d'extraire les électrons du bloc source en direction de la colonne du microscope.

Pour le deuxième type de source dit « FEG », le principe de l'émission de champ est utilisé, c'est-à-dire l'effet tunnel (Il existe plusieurs types de canon FEG qui font références aux formes du cristal utilisées, aux matériaux les constituant (Tungstène, zirconia : ZrCO_2) ou au type d'extraction...). Dans tous les cas, ces appareils sont dédiés au FEG avec un design différent et un vide plus poussé qu'un microscope à effet thermoélectronique. Les canons FEG possèdent une importante brillance et le faisceau d'électrons est plus cohérent que pour l'autre type de source.

Le faisceau d'électrons doit être ensuite mis en forme pour sonder l'échantillon puis pour faire apparaître la structure du matériau, il passe donc par plusieurs séries de lentilles que l'on peut découpler en trois zones de la colonne selon leur rôle dans la formation d'une image. La première série correspond au système d'illumination qui a pour but de former une image de la source sur l'échantillon. Cette zone est constituée d'un ensemble de lentilles (lentilles condenseurs et lentille objectif supérieure) qui permettent de contrôler la taille de la sonde constituée par le faisceau électronique ainsi que la convergence des électrons. Pour augmenter la cohérence du faisceau un diaphragme condenseur peut être introduit dans le faisceau électronique (ce diaphragme, suivant la taille choisie, permet de façonner un faisceau quasi parallèle indispensable en microscopie à haute résolution).

En dessous de cette zone se situe le système objectif constitué des lentilles objectif et de l'emplacement du porte échantillon. La géométrie de cette zone définit les possibilités de désorienter l'échantillon par rapport à l'axe optique du microscope (« tilter »), utile dans certaines études. La lentille objectif inférieure fournit une première image de l'échantillon et ses aberrations déterminent la résolution de l'appareil. À la sortie de cette lentille on peut remarquer deux positions d'intérêt : le plan focal arrière de la lentille où se forme la figure de diffraction de l'objet observé et le plan image où se forme l'image de l'objet observé. Ici peuvent être insérés deux nouveaux diaphragmes. Le premier est le diaphragme de contraste qui permet de sélectionner (en mode diffraction) une certaine partie de l'information contenue dans les pics de diffraction pour influencer le contraste en mode image. Le deuxième est le diaphragme de diffraction (sélection d'aire) qui permet de sélectionner la zone de l'échantillon qui sera éclairée (en mode image) pour

pouvoir former son diagramme de diffraction.

Finalement, une fois la taille et la forme du faisceau réglées, l'orientation de l'échantillon et l'information sélectionnée, il ne reste plus qu'à projeter l'image, soit sur un écran fluorescent, soit sur des plans films ou encore sur une camera CCD grâce aux lentilles intermédiaires et de projection.

3.3 Principe de l'imagerie MET conventionnelle

Plusieurs modes d'imageries sont disponibles sur un MET. Ces modes sont sélectionnés en introduisant des diaphragmes dans le plan focal image de la lentille objectif. Pour être plus précis, la sélection soit du faisceau transmis, soit du faisceau diffracté, soit des deux permet de passer du mode image en champ clair, au mode image en champ sombre ou au mode haute résolution (voir la section : 3.4). Les deux premiers modes correspondent à une image par contraste d'amplitude (mode à un faisceau), le dernier à un contraste de phase (interférences entre plusieurs faisceaux). Nous allons, dans cette partie, nous concentrer sur le contraste d'amplitude qui est la résultante d'une variation d'amplitude du faisceau diffracté par rapport au faisceau transmis, ce contraste est aussi appelé contraste de diffraction.

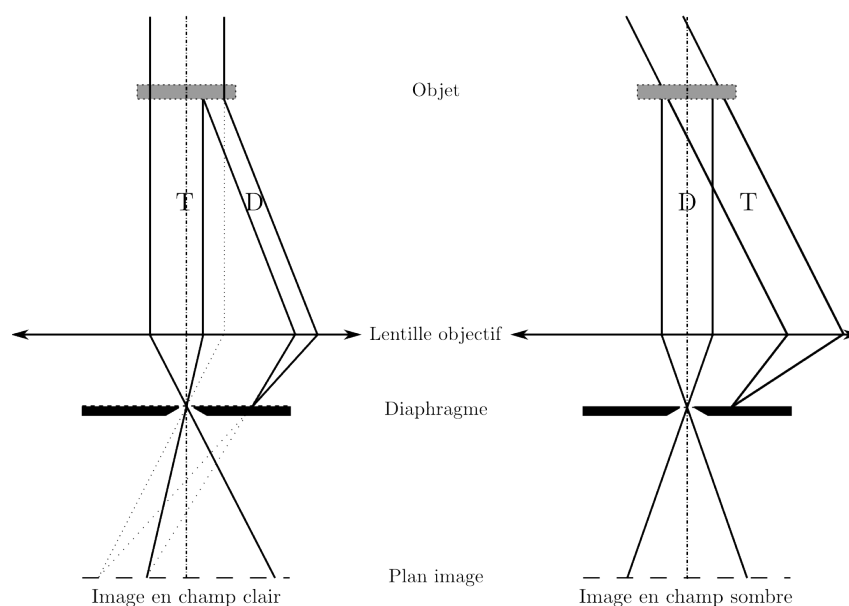


FIGURE 3.2: Schéma représentant les deux modes en MET conventionnelle : a) mode champ clair où le faisceau transmis est sélectionné par le diaphragme ; b) mode champ sombre où le faisceau incident est tilté pour sélectionner le faisceau diffracté.

L'introduction d'un diagramme de contraste dans le plan focal image de la lentille objectif permet de sélectionner les faisceaux utiles au mode choisi. Les images en champ clair ou en champ sombre sont réalisées avec deux ondes, c'est-à-dire seul le faisceau transmis et un faisceau diffracté contribuent de façon majoritaire au contraste de l'image. Les images formées en contraste d'amplitude sont très utilisées pour étudier des matériaux cristallins, nous l'utiliserons dans cette étude pour l'étude de la morphologie des dépôts d'agrégats de CoPt (voir le chapitre 7).

Dans le cas d'un faisceau composé de deux ondes (comme représenté sur le schéma 3.2), n'est sélectionné dans le premier cas que le faisceau transmis : c'est le mode champ clair car un

défaut diffractant apparaîtra en sombre sur fond clair (dislocation, nanoparticule. . .). Dans le cas inverse, le mode champ sombre où le faisceau diffracté est sélectionné et donc le défaut diffractant apparaîtra en clair sur fond sombre. Si une famille de plans participe plus au contraste il est possible de se placer en champ clair à deux ondes en sélectionnant le faisceau transmis ainsi que celui correspondant à la tache de diffraction de cette famille de plan. Pour les nanoparticules nous utiliserons majoritairement le mode champ clair, le numéro atomique des éléments en présence (platine et cobalt) nous permet une observation sans diaphragme car nous sommes plutôt en présence d'un contraste d'absorption.

3.4 Théorie de la formation d'une image haute résolution

Nous allons dans cette partie décrire le formalisme de formation d'une image de microscopie en mode haute résolution. Ce mode d'imagerie permet de réaliser un contraste de phase résultant d'une interférence entre le faisceau transmis et les faisceaux diffractés. Dans un premier temps nous ne prendrons en compte que les effets cinématiques pour une couche de faible épaisseur dans un cas idéal, puis nous introduirons le formalisme « multislice » (qui nous servira par la suite, voir chapitre 8 sur la simulation d'image en haute résolution) permettant le calcul d'images de nanoparticules.

3.4.1 De l'illumination de l'objet à sa sortie : théorie cinématique de l'objet de phase

La propagation d'un électron dans le vide de la colonne du microscope est régie par l'équation de Schrödinger :

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\Delta\psi(\mathbf{r}) - eV(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

avec $E = -eU$ énergie de l'électron, où U correspond à la tension d'accélération. L'absence de potentiel dans le vide avant l'objet ($V(\mathbf{r}) = 0$) fait apparaître une solution de cette équation comme étant l'onde plane :

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \exp 2i\pi\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} \quad \text{avec} \quad E = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} \quad (3.2)$$

L'approximation de l'objet de phase considère, étant donnée la faible épaisseur de l'échantillon Δt , que l'onde plane incidente $\psi_0(\mathbf{r})$ subit uniquement un déphasage $\xi(\mathbf{r})$ pendant sa traversée. On en déduit son expression :

$$\psi_{\text{sortie}}(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) \exp i\xi(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

Déphasage en fonction du potentiel

Dans le cas non relativiste avec un potentiel constant (cas simplifié v_0) on peut montrer que le déphasage à la sortie de l'échantillon et ce potentiel sont liés. La relation de De Broglie nous permet d'exprimer la longueur d'onde d'un électron accéléré par une haute tension E se propageant dans le vide :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (3.4)$$

avec comme énergie potentielle initiale $E = eU$. La rencontre avec le potentiel de l'objet modifie cette énergie $E' = eU + ev_0$ et donc sa longueur d'onde :

$$\lambda' = \frac{h}{\sqrt{2mE'}} \quad (3.5)$$

Ceci nous conduit à une valeur de l'indice de réfraction dans le milieu qui en première approximation peut s'écrire $n \approx 1 + \frac{v_0}{2U}$. Ceci nous permet d'exprimer le déphasage de cette onde à la sortie d'un objet d'épaisseur Δt :

$$\xi = \frac{2\pi}{\lambda}(n-1)\Delta t = \frac{\pi}{\lambda U}v_0\Delta t = \sigma v_0\Delta t \quad (3.6)$$

avec comme terme d'interaction $\sigma = \frac{\pi}{\lambda U}$.

Expression du potentiel projeté d'un cristal

On peut définir dans le cas général d'un objet cristallin le potentiel, non constant le long des colonnes atomiques et donc l'expression de sa fonction d'onde en sortie d'objet :

$$\psi_{\text{sortie}}(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) \exp(-i\sigma V_p(\mathbf{r})\Delta t) = \psi_0(\mathbf{r}) \exp\left(-i\sigma \int_0^{\Delta t} V(\mathbf{r}, z) dz\right) \quad (3.7)$$

On définit comme $V_p(\mathbf{r})$ le potentiel cristallin projeté, intégré sur l'épaisseur Δt .

À l'échelle d'une maille atomique, le facteur de structure F_g est proportionnel à l'amplitude diffusée. On écrit la définition du facteur de structure :

$$F_g = \sum_j f_j(\mathbf{g}) \exp(2i\pi\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}_j) \quad (3.8)$$

où $f_j(\mathbf{g})$ est le facteur de forme atomique du $j^{\text{ième}}$ atome, pour un angle de 2θ associé à la fréquence spatiale \mathbf{g} et pour la position de cet atome dans la maille atomique \mathbf{r}_j .

La première approximation de Born avance qu'une amplitude diffusée est proportionnelle à la transformée de Fourier d'un potentiel. Le second membre de la formule définissant le facteur de structure peut donc être assimilé à la transformée de Fourier du potentiel cristallin projeté :

$$F_g = \text{FT}[V_p(\mathbf{r})] \quad (3.9)$$

De façon réciproque on peut donc développer le potentiel cristallin projeté comme une série de Fourier reliée au facteur de structure :

$$V_p(\mathbf{r}) = v_0 + \sum_g v_g \exp 2i\pi\mathbf{g}\cdot\mathbf{r} \quad (3.10)$$

avec v_g le $g^{\text{ième}}$ terme de la série de Fourier proportionnel au facteur de structure F_g par :

$$v_g = \frac{h^2}{2\pi m e V} F_g \quad (3.11)$$

Approximation de l'objet de phase faible

De l'équation 3.7 on réalise l'approximation de phase faible (très faible épaisseur de l'objet et donc développement limité de l'exponentielle au premier ordre) :

$$\psi_{\text{sortie}}(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r})[1 - i\sigma V_p(\mathbf{r})\Delta t] \quad \text{où} \quad \psi_{\text{sortie}}(\mathbf{r}) = \psi_{\text{transmis}}(\mathbf{r}) + \psi_{\text{diffracté}}(\mathbf{r}) \quad (3.12)$$

D'une telle équation on peut tirer deux conclusions : d'une part, l'onde transmise ne subit qu'une propagation sur l'épaisseur Δt traversée, d'autre part l'onde diffractée est déphasée d'un facteur $\frac{\pi}{2}$ par rapport à l'onde transmise.

3.4.2 De l'objet à la formation d'une image : contraste de phase et formation des images

L'expression $\psi_{\text{sortie}}(\mathbf{r})$ nous donne la fonction d'onde électronique à la sortie de l'objet, nous allons détailler les étapes de formation d'une image à partir de cette fonction d'onde. Dans la suite, nous noterons ν la fréquence spatiale de l'onde \mathbf{g} .

Fonction de transfert de contraste du microscope

Nous venons de définir $\psi_{\text{sortie}}(\mathbf{r})$. On peut décrire la modulation de cette onde par le microscope avec $A(\nu)$ décrivant le diaphragme objectif (fonction créneau) et $M(\nu)$ fonction de modulation du microscope. On obtient :

$$\phi(\nu) = A(\nu)M(\nu)\phi_{\text{sortie}}(\nu) \quad \text{où} \quad \phi_{\text{sortie}} = \text{TF}[\psi_{\text{sortie}}] \quad (3.13)$$

de plus, si $\psi(\mathbf{r}) = \text{TF}^{-1}[\phi(\nu)]$, l'intensité d'une image $I_{\text{im}}(\mathbf{r})$ vaut pour un grandissement de 1 :

$$I_{\text{im}}(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})\psi^*(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (3.14)$$

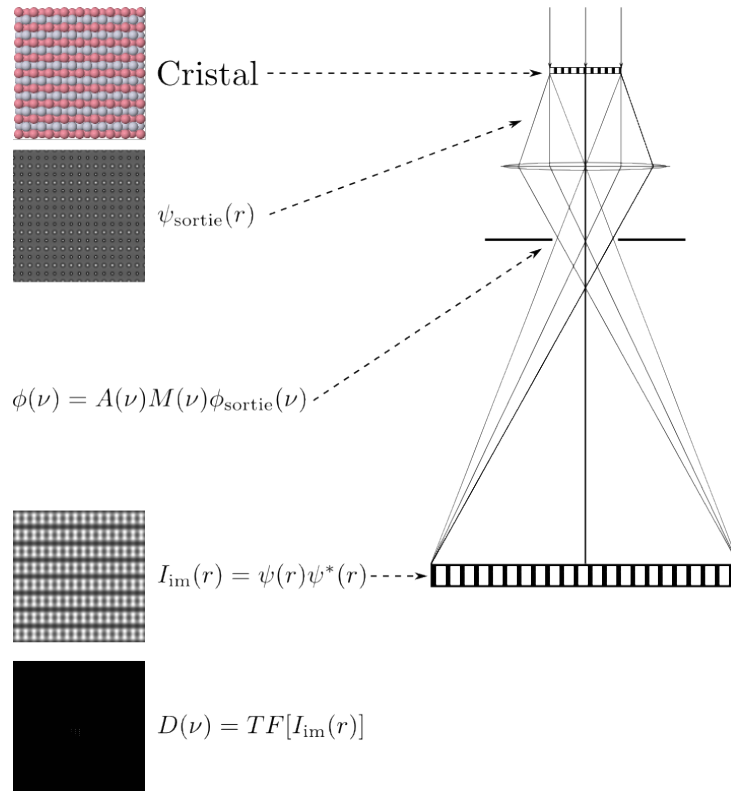


FIGURE 3.3: Figure représentant les différentes étapes de formation d'une image de microscopie avec les images correspondantes.

Nous allons maintenant voir l'influence de la fonction de transfert de la lentille objectif sur les intensités des images de microscopie. On peut exprimer $M(\nu)$ comme le produit de deux termes :

$$M(\nu) = G(\nu) \exp[-i\gamma(\nu)] \quad (3.15)$$

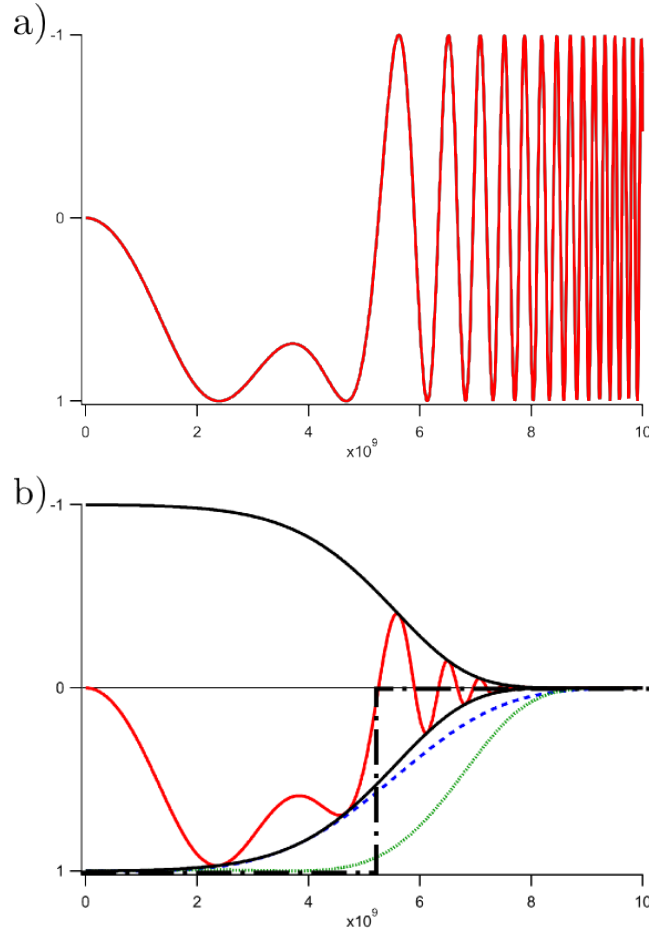


FIGURE 3.4: Fonction de transfert d'un Jeol 2010 F : a) sans prendre en compte la fonction enveloppe $G(\nu)$; b) avec la fonction enveloppe : en noir la fonction enveloppe totale, en tirets bleus le terme correspondant à l'enveloppe temporelle et en vert l'enveloppe spatiale. On peut représenter cette fonction de transfert par un filtre passe bas (pointillés noirs).

1. $G(\nu)$ est la fonction décrivant la fonction enveloppe d'amplitude décroissante avec la fréquence spatiale. Cette fonction est constituée de deux contributions : la cohérence spatiale partielle $G_{\text{spat}}(\nu)$ et la cohérence temporelle partielle $G_{\text{temp}}(\nu)$. On a :

$$G_{\text{spat}}(\nu) = \exp[-\pi^2 \sigma_c^2 (\Delta f + \lambda^2 C_s \nu^2)^2 \nu^2] \quad (3.16)$$

$$G_{\text{temp}}(\nu) = \exp[-\pi^2 \lambda^2 \Delta^2 \frac{\nu^2}{2}] \quad (3.17)$$

avec :

- λ la longueur d'onde ;
- C_s le coefficient d'aberration sphérique de la lentille ;
- Δf la défocalisation ;
- σ_c la déviation standard de la gaussienne décrivant la distribution d'intensité dans le cône d'illumination délimité par l'angle d'ouverture de la sonde ;
- Δ la déviation standard de la gaussienne décrivant la distribution d'intensité le long de l'étalement de focus produit par l'aberration chromatique, défini grâce au coefficient

d'aberration chromatique C_C , aux fluctuations de la haute tension (δU), ou des courants de lentille δI ou encore de la non monochromaticité des électrons (δE) :

$$\Delta = C_C \sqrt{\left(\frac{\delta E}{E}\right)^2 + \left(\frac{\delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{2\delta I}{I}\right)^2} \quad (3.18)$$

2. $\exp(i\gamma(\nu))$ est l'expression du déphasage de la lentille objectif, défini en l'absence d'astigmatisme par :

$$\gamma(\nu) = \pi\lambda \left(\frac{\lambda^2 C_s \nu^4}{2} + \Delta f \nu^2 \right) \quad (3.19)$$

Contraste de phase

Pour un objet idéalement mince, les ondes diffractées sont déphasées de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à l'onde transmise. À la sortie de l'objet : $\psi_{\text{sortie}} = \psi_{\text{trans}} + \sum \psi_{\text{diff}}(g)s$. S'il n'y avait pas de lentille, le calcul de l'intensité de l'image donnerait une intensité constante et égale à 1 (si ψ_0 est normée) : aucun contraste.

Cependant, à la traversée de la lentille objectif (comme vu précédemment) l'onde g subit un déphasage $\gamma(\nu)$ qui la met partiellement en contraste :

$$\psi_{\text{sortie}} = \psi_{\text{trans}} + \sum \psi_g \sin(\gamma(\nu)) \quad (3.20)$$

avec $\gamma(\nu)$ exprimé comme en 3.19. Grâce à cette équation, on peut voir que le contraste sera maximisé pour des valeurs de ν où $\sin(\gamma(\nu)) = \pm 1$ soit $\gamma(\nu) = \pm \frac{\pi}{2}$. Il faut donc identifier les meilleurs conditions d'imagerie en terme de contraste. Sur le schéma 3.5 on voit que pour une défocalisation positive la zone de fréquences acceptables avec un déphasage proche de $\pi/2$ est plus étroite que pour un défocalisation négative. De ces schémas on tire les conditions d'imageries de Scherzer.

Conditions d'imagerie de Scherzer

Comme nous venons de voir, pour un objet de phase faible le contraste optimal d'une image haute résolution est obtenu grâce à un contraste de phase, c'est-à-dire pour un ν donné $\sin(\gamma(\nu)) = \pm 1$ soit $\gamma(\nu) = \pm \frac{\pi}{2}$. L'idée de Scherzer[94] a été de chercher les conditions de défocalisation pour lesquelles cette égalité était remplie pour la plus grande gamme de fréquences spatiales. Cette idée peut se traduire par l'équation suivante :

$$\pi\lambda \left(\frac{\lambda^2 C_s \nu^4}{2} + \Delta f \nu^2 \right) + \frac{\pi}{2} = 0 \quad (3.21)$$

la résolution de cette l'équation possède une solution unique ($\gamma(\nu) = \pm \frac{\pi}{2}$) pour un discriminant nul, et permet d'écrire :

$$\Delta f = -\sqrt{C_s \lambda} \quad (3.22)$$

on peut donc en déduire la première fréquence de coupure ν_0 qui, si on compare la fonction de transfert du microscope à celle d'un filtre passe bas représente la limite des fréquences après laquelle la transmission du microscope décroît fortement (voir figure 3.4). Cela permet de définir la résolution point à point du microscope par :

$$d_0 = \frac{1}{\nu_0} = \frac{1}{\sqrt{2}} C_s^{\frac{1}{4}} \lambda^{\frac{3}{4}} \quad (3.23)$$

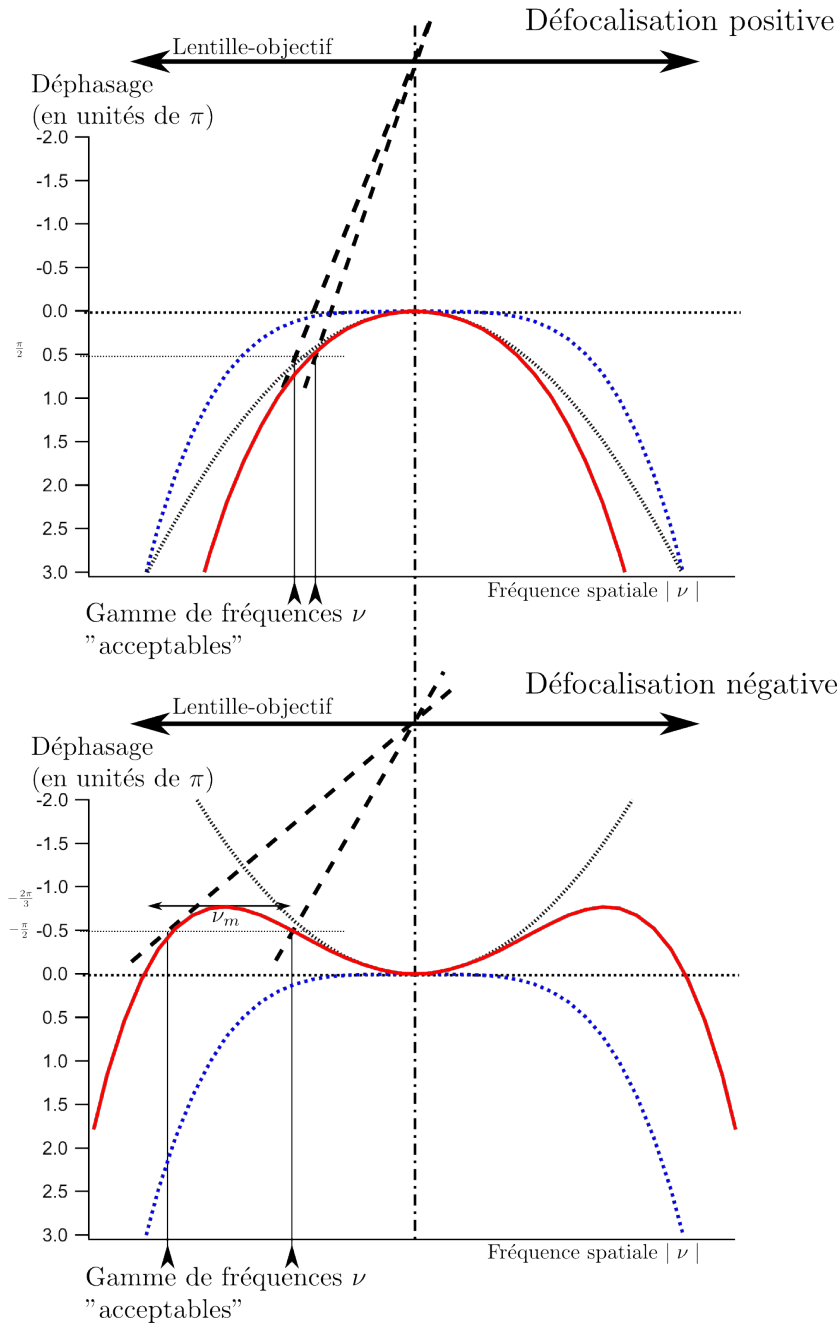


FIGURE 3.5: Schéma représentant les différentes contributions au déphasage $\gamma(\nu)$. En Bleu le déphasage dû à l'aberration de sphéricité, en noir le déphasage dû à la défocalisation et en rouge le déphasage total en fonction de la fréquence spatiale. En haut : cas d'une défocalisation positive; en bas : cas d'une défocalisation négative.

Pour optimiser la résolution du microscope, il faut repousser la coupure ν_s vers les hautes fréquences. Cela consiste à ajuster la défocalisation Δf de manière à ce que le déphasage $\gamma(\nu_m)$ du point correspondant à la tangente horizontale (bon plateau de fréquences) soit proche de $\gamma(\nu) = -\frac{2\pi}{3}$. On obtient :

$$\Delta f_s = -1,2 \times \sqrt{C_s \lambda} \quad (3.24)$$

Cette défocalisation appelée défocalisation de Scherzer Δf_s optimise la largeur de la bande passante tout en conservant un déphasage proche de $\pi/2$. La résolution réelle du microscope est donnée par :

$$d_s \approx 0,66 \times C_s^{\frac{1}{4}} \lambda^{\frac{3}{4}} \quad (3.25)$$

Ces conditions sont communément appelées « conditions de Scherzer ».

Formation de l'image

La transformée de Fourier de l'image de microscopie appelée diffractogramme $D(\nu)$ est donnée par :

$$D(\nu) = \text{TF}[I_{\text{im}}(\mathbf{r})] = \text{TF}[\psi(\mathbf{r})\psi^*(\mathbf{r})] = \text{TF}[\psi(\mathbf{r})] \otimes \text{TF}[\psi^*(\mathbf{r})] = \phi(\nu) \otimes \text{TF}[\psi^*(\mathbf{r})] \quad (3.26)$$

qui, grâce aux propriétés de la transformée de Fourier, devient :

$$D(\nu) = \phi(\nu) \otimes \phi^*(-\nu) \quad (3.27)$$

Grâce à l'expression de l'objet de phase faible (équation 3.12) et sous condition que l'onde incidente soit normée, on obtient après plusieurs simplifications :

$$D(\nu) = \delta(\nu) + 2\sigma \text{TF}[V_p(\mathbf{r})] \Delta t G(\nu) \sin(\gamma(\nu)) \quad (3.28)$$

En appliquant les conditions d'imagerie de Scherzer d'un objet de phase faible, la fonction de transfert du microscope peut être comparée à un filtre passe bas (voir figure 3.4). Finalement on peut donner une expression de l'intensité de l'image avec : $I_{\text{im}}(\mathbf{r}) = \text{TF}^{-1}[D(\nu)]$:

$$I_{\text{im}}(\mathbf{r}) \approx 1 - 2\sigma V_p(\mathbf{r}) \Delta t \quad (3.29)$$

À partir de cette équation on peut facilement déduire une évolution de l'intensité en fonction de la valeur du potentiel : plus le potentiel projeté est élevé en un point (x, y) , plus l'intensité sera faible et inversement. Pour un objet répondant aux conditions de l'approximation de phase faible dans des conditions de défocalisation de contraste optimales, les zones de forte densité atomique apparaîtront en noir : les colonnes atomiques seront imagées en noir .

Nous allons maintenant voir une façon d'aborder le problème plus complexe d'un échantillon non cinématique (c'est-à-dire qui sort de l'approximation de phase et à plus forte raison de l'approximation de phase faible) car cette théorie nous servira plus tard pour la simulation de nanoparticules de CoPt (voir chapitre 8).

3.4.3 Théorie multislice et formation d'une image pour un objet non cinématique

Maintenant que la formation d'une image pour un cas idéal est bien comprise nous allons passer à une généralisation de ce formalisme pour des objets plus épais et non cinématiques. De plus, d'autres effets non linéaires d'imageries seront pris en compte pour un calcul plus réaliste.

On peut, pour résoudre l'équation de type Schrödinger à deux dimensions 3.1, prendre deux cas extrêmes en compte. Le premier permet de décrire des cristaux parfaits, c'est le formalisme des ondes de Bloch[95] qui est une résolution directe de cette équation en théorie N-ondes. Le deuxième est le calcul « multislice » [96, 97] qui permet de décrire des objets non périodiques et des défauts. Dans ce manuscrit, seule la deuxième méthode sera décrite car plus adaptée aux nanoparticules (effet de taille finie, de facettes...).

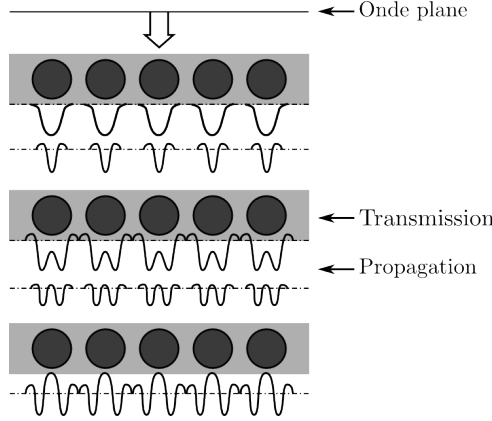


FIGURE 3.6: Principe de la méthode multislice.

Théorie multislice

Comme décrit dans la section 3.4.1, nous allons utiliser l'approximation de phase mais adaptée à des objets non périodiques ou d'épaisseur non négligeable. Le principe de la méthode multislice comme son nom l'indique consiste à découper artificiellement l'objet en couches de très faible épaisseur et pouvant décrire un système complexe (facettes d'un agrégat par exemple). Ces couches (appelées slices) devront répondre aux critères de l'approximation d'objet de phase. Le système sera décrit par une transmission de l'onde plane incidente dans chaque couche suivie d'une propagation de l'onde résultante entre les couches. Ce formalisme découle directement du principe de propagation de Huyghens-Fresnel en prenant en compte le fait que les opérateurs de propagation et de transmission peuvent être utilisés indépendamment.

Supposons une couche répondant à l'approximation de l'objet de phase faible et d'une épaisseur Δt suffisamment mince comme décrite dans la section 3.4.1 la modulation de la fonction d'onde incidente $\psi_0(\mathbf{r})$ par cette couche conduit à la fonction d'onde résultante $\psi(\mathbf{r})$:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) \exp(-i\sigma V_p(\mathbf{r})\Delta t) = \psi_0(\mathbf{r})q(\mathbf{r}) \quad (3.30)$$

On voit donc apparaître l'opérateur de transmission $q(\mathbf{r})$ qui représente la modulation de l'amplitude électronique à la traversée d'un objet de phase, soit :

$$q(\mathbf{r}) = \exp(-i\sigma V_p(\mathbf{r})\Delta t) \quad (3.31)$$

Entre les couches les électrons se propagent librement sous forme d'ondes sphériques. Pour propager l'onde du plan n au plan $n+1$ et donc calculer l'onde $\psi_{n+1}(\mathbf{r})$ en un point quelconque M, il faut sommer l'ensemble des contributions émises par tous les points M' du plan n et qui s'expriment grâce à la fonction de propagation appliquée entre les point M et M' :

$$\psi_{n+1}(\mathbf{r}) = \int \psi_n(\mathbf{r}')p(\mathbf{r}' - \mathbf{r})d\mathbf{r}' \quad (3.32)$$

avec

$$p(\mathbf{r}) = \exp(-2i\pi \frac{k_0}{\Delta t}(x^2 + y^2)) \quad (3.33)$$

On reconnaît ici l'écriture du produit de convolution et si on prend en compte la transmission à travers le plan n on arrive à l'équation finale décrivant l'itération multislice :

$$\psi_n(\mathbf{r}) = [\psi_{n-1}(\mathbf{r}) \otimes p_n(\mathbf{r})]q_n(\mathbf{r}) \quad (3.34)$$

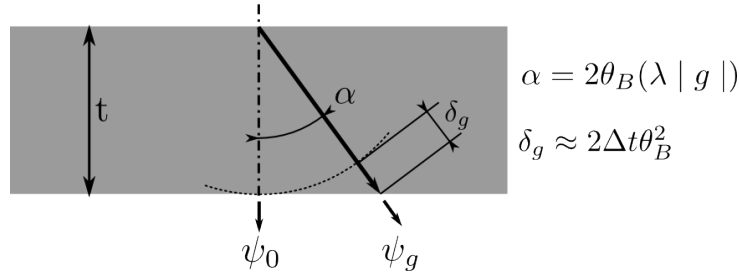


FIGURE 3.7: Description du déphasage de propagation entre deux couches dans la méthode multislice.

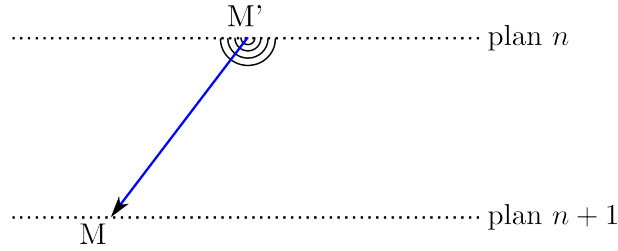


FIGURE 3.8: Itération multislice.

Imagerie non linéaire - TCC

Après l'étude sur la fonction d'onde à la sortie de l'objet, il reste à prendre en compte les corrections lors de la formation de l'image. La théorie précédemment introduite (voir section 3.4.2) est formalisée pour une imagerie linéaire avec l'équation 3.28. Le contraste de l'image est uniquement contrôlé par les interférences de premier ordre entre le faisceau transmis (000) et les ondes diffractées ν car leur amplitude est faible devant celle de l'onde directe.

Nous allons maintenant développer le cas général où l'onde transmise n'est plus prépondérante devant les ondes diffractées, il convient donc d'écrire le diffractogramme sous sa forme complète :

$$D(\nu) = \phi(\nu) \otimes \phi^*(-\nu) = \sum_{\nu'} \phi(\nu + \nu') \phi^*(\nu') \quad (3.35)$$

Le développement conduit à écrire cette expression comme la somme d'un terme décrivant la partie linéaire (identique à l'équation : 3.28) et une partie décrivant les effets non linéaires. La contribution non linéaire peut s'écrire en introduisant des termes dits coefficients de transmission croisés (TCC pour la version anglaise) $TCC(\nu + \nu', \nu')$ qui expriment l'effet de la cohérence partielle et de la fonction de transfert sur les interférences de second ordre ν/ν' :

$$D_{\text{non linéaire}}(\nu) = \sum_{\nu' \neq 0} TCC(\nu + \nu', \nu') \phi_{\text{sortie}}(\nu + \nu') \phi_{\text{sortie}}^*(\nu') \quad (3.36)$$

Avec comme expression simplifiée de $TCC(\nu + \nu'; \nu')$ [98, 99] :

$$\begin{aligned} TCC(\nu + \nu', \nu') &= \exp[i(\gamma(\nu + \nu') - \gamma(\nu'))] \exp[-\frac{1}{2} \pi^2 \gamma^2 \Delta^2 ((\nu + \nu')^2 - (\nu')^2)^2] \\ &\quad \exp[-\pi^2 \sigma_c^2 (\delta f \nu + \lambda^2 C_s ((\nu + \nu')^2 (\nu + \nu') - (\nu)^2 \nu'))^2] \end{aligned} \quad (3.37)$$

On remarque que les trois exponentielles sont les équivalents respectifs de $\exp(i\gamma(\nu))$, $G_{\text{temp}}(\nu)$

et $G_{\text{spat}}(\nu)$ utilisés dans le cas linéaire. On remarque aussi qu'on peut retrouver ce dernier très facilement en faisant $\nu' = 0$.

3.5 Autres techniques d'intérêt

3.5.1 Champ sombre annulaire à grand angle (HAADF)

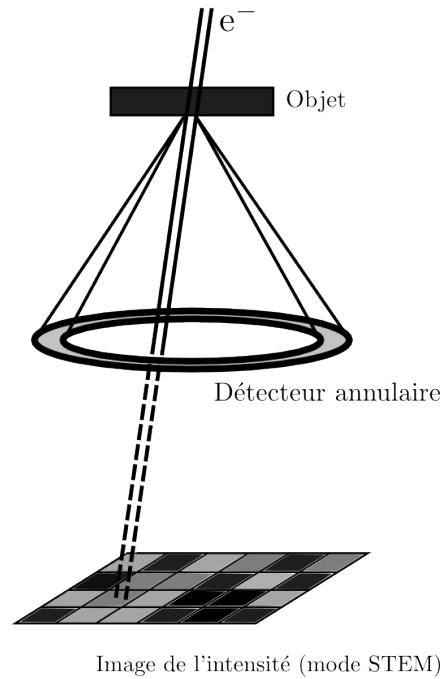


FIGURE 3.9: Principe de l'imagerie en champ sombre annulaire à grand angle.

L'imagerie en champ sombre annulaire à grand angle utilise l'intensité diffusée de manière incohérente par l'échantillon et comme son nom l'indique avec des angles supérieurs aux angles de Bragg. Cette technique utilise le mode balayage du microscope (STEM) et apporte des informations sur la structure chimique à l'échelle atomique. On peut calculer le facteur atomique de diffusion de Rutherford non relativiste comme :

$$f_{\text{atom}}(q) = \frac{Z}{2\pi^2 a_0^2 q^2} \quad (3.38)$$

avec :

- $q = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$
- $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_0 e^2}$ rayon de Bohr
- Z numéro atomique

On peut donc admettre que $f_{\text{atom}}^2(q) \propto Z^2$ et donc que :

$$I_{\text{HAADF}}(q) \propto Z^2 \quad (3.39)$$

Cette vue en première approximation permet de comprendre que l'on peut avoir une information, s'il y a eu une calibration préalable (grâce à la technique EDX par exemple), sur la composition chimique des nanoparticules et donc leur concentration en éléments cobalt et platine en fonction de leur intensité dans l'image. Nous verrons plus en avant que l'HAADF en mode haute résolution permet d'obtenir la même information mais sur une colonne atomique.

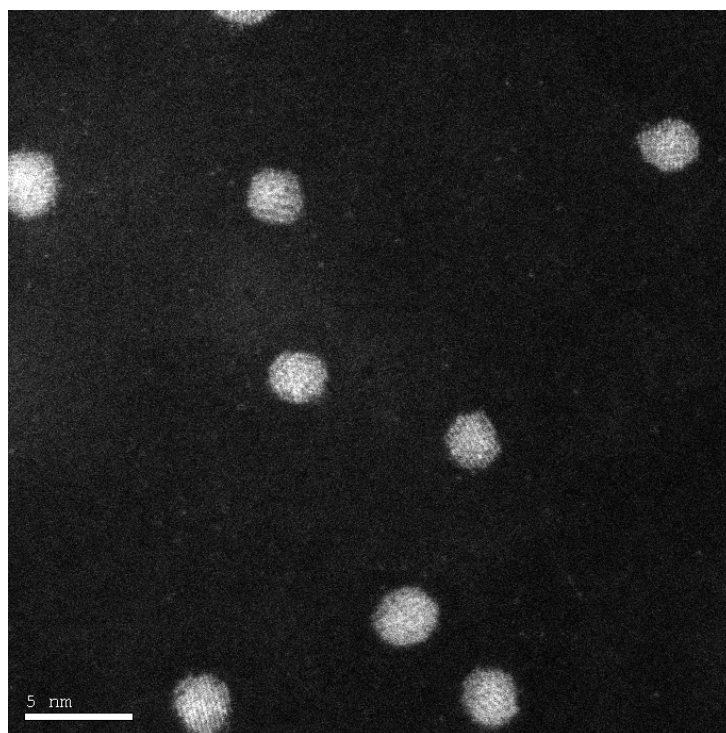


FIGURE 3.10: Image HAADF atomique d'une assemblée de nanoparticules de CoPt.

3.5.2 Spectroscopie d'émission de rayons X (EDS ou EDX)

La connaissance de la composition chimique locale d'un échantillon est un point important surtout lorsqu'on travaille avec des nanoparticules d'alliage qui peuvent présenter une distribution de composition autour de la composition visée. La spectroscopie d'émission de rayons X (EDX) permet de déterminer localement, par exemple pour une nanoparticule, l'abondance de chaque espèce en présence. De plus, couplée à un balayage de faisceau électronique (mode "scanning transmission electron microscope" ou STEM), la cartographie d'un échantillon peut être obtenue.

Émission des rayons X

Pour des électrons de haute énergie, une partie de leur énergie peut être transférée à l'échantillon. Ce transfert d'énergie peut permettre d'arracher un électron de cœur des atomes en présence et donc de créer un état ionisé. Il y a plusieurs voies de désexcitations possibles telles que l'émission d'électrons secondaires ou d'électrons Auger. Celle qui va nous intéresser ici est la désexcitation par émission de photons X caractéristiques.

Il est à noter que ce processus est composé de cascades d'électrons des niveaux de valence vers les couches de cœur. Ces cascades, suivant le chemin parcouru par les électrons, ne vont pas émettre les mêmes rayonnements : l'excitation des niveaux K, L et M conduit à l'émission de raies $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta$, $L\alpha_1$ et $L\alpha_2$.

L'émission de rayons X est en compétition avec l'émission Auger et leur intensité relative fonction du numéro atomique mesuré. Pour des éléments légers, le retour à l'état fondamental se réalise principalement par émission Auger. Par exemple, pour la raie $K\alpha$ du carbone la probabilité de désexcitation par la fluorescence X est de 0,8%, pour l'oxygène cette probabilité est de 2%.

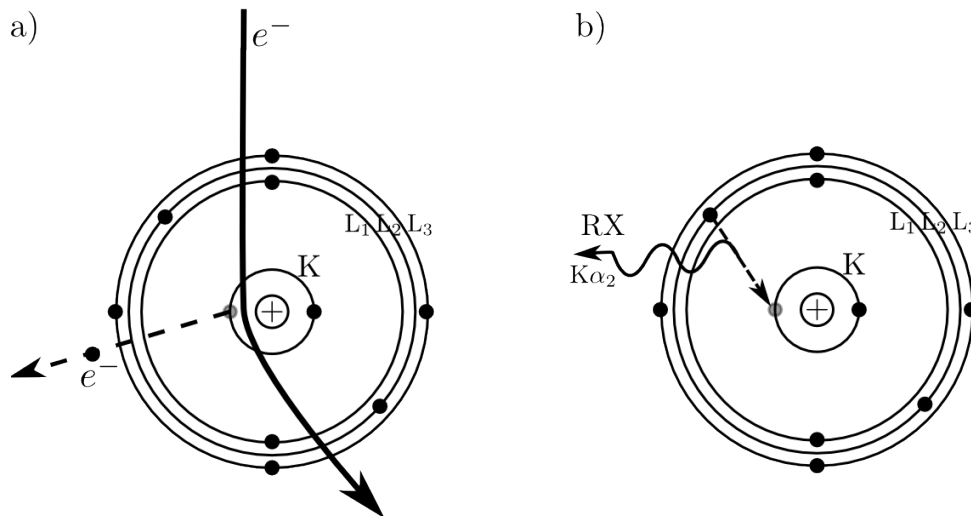


FIGURE 3.11: Schémas illustrant le processus en deux temps de l'émission de rayons X : a) Processus d'ionisation du niveau d'un coeur d'un atome ; b) Désexcitation de l'atome par émission d'un photon X d'énergie caractéristique.

Détection des rayons X

Un détecteur à semi-conducteur mesure en série l'énergie de chaque photon X émis par l'échantillon; ces photons sont classés par canal d'énergie pour donner un histogramme du nombre de photons en fonction de l'énergie. Les photons entrent dans le spectromètre EDX par une fenêtre en béryllium, ils sont ensuite absorbés en produisant des paires électron-trou dans une diode à semi-conducteur en silicium ou germanium intrinsèque. Une faible charge proportionnelle à l'énergie du photon incident apparaît aux bornes de la diode par application d'une tension de polarisation. L'impulsion de charge est ensuite amplifiée et transformée en un saut de tension par un transistor à effet de champ. Ces impulsions sont intégrées avec une constante de temps pour lisser les fluctuations du bruit par le processeur d'impulsion. Finalement elles sont triées par un analyseur multi-canal. Le processus d'analyse consiste en deux circuits différents, le premier mesure précisément l'énergie du photon, le deuxième rapide détecte les discontinuités correspondants à l'arrivée simultanée de deux photons et rejette ces événements. L'ensemble du temps où le détecteur traite les impulsions et ne peut pas interpréter de nouveaux photons est appelé temps mort. La résolution du détecteur est limitée intrinsèquement par l'aspect aléatoire de la création d'une paire électron-trou et par le bruit électronique du détecteur, elle diminue avec l'énergie du photon mesurée.

Quantification

La quantification d'un élément chimique sans étalonnage préalable introduit une erreur importante. Au contraire, la quantification relative de deux éléments en présence minimise cette erreur par comparaison des raies caractéristiques de ces deux éléments. Cliff et Lorimer[100] ont développé une théorie permettant de déterminer les concentrations d'éléments chimiques par rapport à un élément de référence. L'équation de Cliff-Lorimer s'écrit :

$$\frac{C_A}{C_B} = \left(\frac{\sigma_B \omega_B a_B \epsilon_B}{\sigma_A \omega_A a_A \epsilon_A} \right) \frac{I_A}{I_B} \quad (3.40)$$

Où :

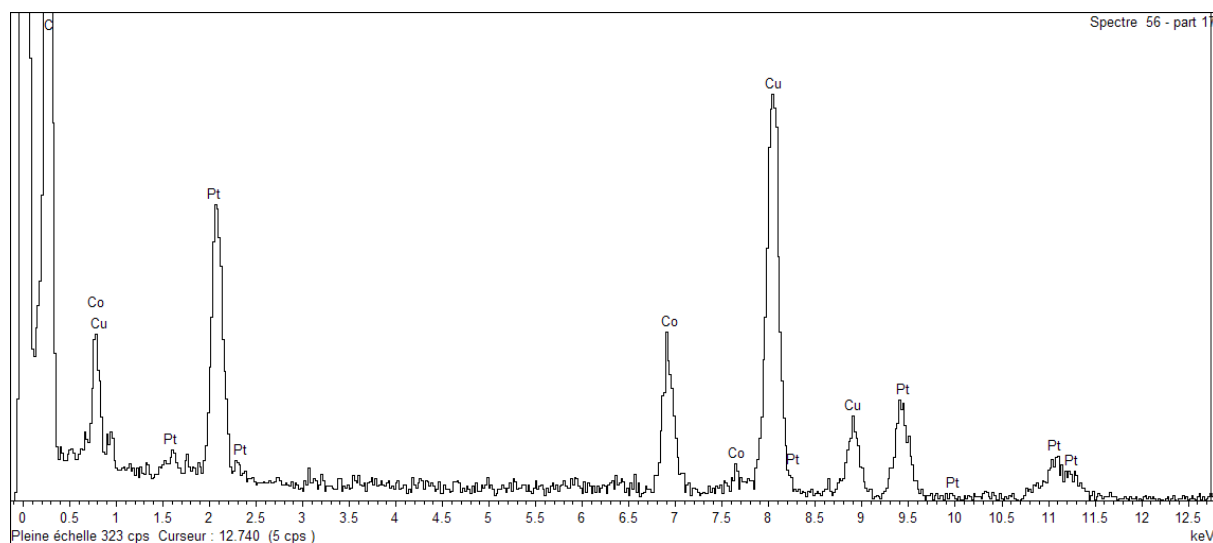


FIGURE 3.12: Spectre EDX pour un agrégat unique de CoPt.

- C_i est le pourcentage atomique de l'élément
- I_i est l'intensité de la raie X considérée
- σ_i est la section efficace d'ionisation
- ω_i est le rendement de fluorescence X
- ϵ_i est le coefficient d'efficacité du système de détection pour l'énergie de la raie correspondante
- a_i est le poids relatif de la raie considérée (prend en compte le fait que l'atome peut se désexciter par plusieurs chemins).

Chapitre 4

Utilisation de rayonnement synchrotron pour l'étude de nanoparticules

L'étude de la structure de particules de taille nanométrique en complément de la microscopie électronique en transmission nécessite des équipements spécifiques. En effet un spectre de diffraction peut difficilement être mesuré sur un diffractomètre classique de laboratoire du fait de la petite taille des agrégats et de leur dilution. L'utilisation du rayonnement synchrotron permet d'utiliser une source de rayons X de forte brillance et d'une grande monochromaticité. Ces deux caractéristiques, associées à la sélectivité chimique, en font un outil d'une grande utilité dans le cas de nanoparticules diluées (nanoalliage). Dans ce chapitre nous allons décrire les quelques techniques de mesure qui nous ont été utiles pour l'étude de la structure et des propriétés magnétiques des agrégats de CoPt.

4.1 Diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXRD)

L'utilisation de la diffraction est nécessaire pour comprendre la structure cristalline de nos particules et les phases en présence, en complément de la microscopie électronique. En effet, la diffraction apporte des informations sur les distances inter-atomiques, sur la cristallinité, sur la phase, etc. Les échantillons sont constitués de nanoparticules de CoPt en matrice de carbone amorphe (voir section 2.2). La taille nanométrique des particules ajoutée à la dilution importante des couches obligent à l'utilisation de techniques de mesure particulières. Pour éviter que le signal du substrat ne masque celui des particules, l'utilisation de l'incidence rasante devient nécessaire. La figure 4.1 indique la géométrie de la mesure. Le faisceau incident fait un angle constant avec la surface de l'échantillon (inférieur à 1°). Cet angle est proche de l'angle critique de l'échantillon (agrégats plus matrice) pour contrôler la profondeur de pénétration des rayons X au sein de l'échantillon et donc éviter au maximum le signal du substrat de silicium. La mesure des spectres de diffraction s'effectue en balayant le détecteur pour différentes valeurs d'angle dans le plan de l'échantillon. En effet, d'après la relation de Bragg on s'attend à avoir un faisceau diffracté quand : $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ avec d_{hkl} distance inter-atomique correspondant aux plans d'indices de Miller h , k et l , λ la longueur d'onde des rayons X et θ la valeur de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté.

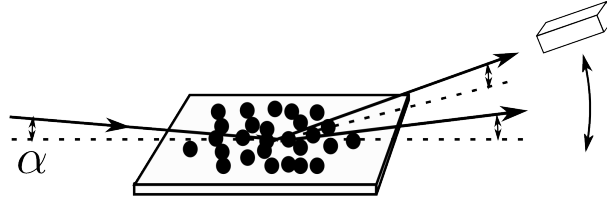


FIGURE 4.1: Configuration des mesures de diffraction des rayons X : l'angle incident α est constant, le détecteur balaye la zone dans le plan de l'échantillon.

4.1.1 Méthode de modélisation de la diffraction de rayons X par des nanoparticules

Pour simuler un spectre de diffraction de rayons X d'un ensemble d'atomes (nos nanoparticules de CoPt ayant des dimensions entre 1 et 6 nm, soit entre 100 et 10000 atomes), une méthode efficace et simple à mettre en œuvre est l'utilisation de la fonction de Debye. Ce modèle est couramment utilisé pour modéliser l'intensité diffusée par un assemblage non cristallin d'atomes comme des solides amorphes ou des liquides. Représentons la position instantanée de chaque atome par un vecteur \mathbf{r}_m . Soit I l'intensité écrite comme la somme des amplitudes diffusées par chaque atome multipliée par la quantité complexe conjuguée (définition de l'intensité) :

$$I = \sum_m f_m e^{\frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\mathbf{r}_m} \sum_n f_n e^{-\frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\mathbf{r}_n} \quad (4.1)$$

En posant : $\mathbf{r}_{mn} = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n$, on exprime l'intensité comme :

$$I_{ue} = \sum_m \sum_n f_m f_n e^{\frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\mathbf{r}_{mn}} \quad (4.2)$$

Il nous reste maintenant à calculer l'intensité moyenne en supposant que la particule modèle est rigide et peut prendre toutes les directions de l'espace avec une égale probabilité. Soit le vecteur interatomique \mathbf{r}_{mn} , son extrémité décrit une sphère de rayon r_{mn} et on peut écrire l'intensité moyenne pour chaque vecteur \mathbf{r}_{mn} comme :

$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n \langle e^{\frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\mathbf{r}_{mn}} \rangle \quad (4.3)$$

Pour un terme de la somme (un vecteur \mathbf{r}_{mn} donné) la valeur de la moyenne du terme exponentiel s'écrit :

$$\langle e^{\frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\mathbf{r}_{mn}} \rangle = \frac{\int_{\mathbf{S}} e^{\frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\mathbf{r}_{mn}} d\mathbf{S}}{\int_{\mathbf{S}} d\mathbf{S}} \quad (4.4)$$

Avec $d\mathbf{S}$ élément de surface de la sphère ou encore, probabilité pour que le vecteur \mathbf{r}_{mn} soit compris entre ϕ et $\phi + d\phi$. On peut écrire l'exposant du terme exponentiel comme :

$$\frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\mathbf{r}_{mn} = \frac{2\pi}{\lambda}|\mathbf{s}-\mathbf{s}_0|r_{mn} \cos \phi = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta r_{mn} \cos \phi = qr_{mn} \cos \phi \quad (4.5)$$

De plus l'élément de surface $d\mathbf{S}$ après intégration sur α de 0 à 2π s'exprime par $d\mathbf{S} = 2\pi r_{mn}^2 \sin \phi d\phi$, on exprime donc la valeur moyenne du terme exponentiel comme :

$$\langle e^{\frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\mathbf{r}_{mn}} \rangle = \frac{\int_{\phi} e^{iqr_{mn}} 2\pi r_{mn}^2 \sin \phi d\phi}{4\pi r_{mn}^2} \quad (4.6)$$

Posons maintenant $\cos \phi = z$ et $dz = -\sin \phi d\phi$ on obtient alors :

$$-\frac{1}{4\pi r_{mn}^2} \int_{z=1}^{-1} e^{iqrz} dz = -\frac{1}{4\pi r_{mn}^2} \frac{1}{iqr} [e^{iqr} - e^{-iqr}] = \frac{1}{4\pi r_{mn}^2} 2\pi r_{mn}^2 \frac{\sin qr_{mn}}{qr_{mn}} \quad (4.7)$$

Si nous prenons en compte le fait que chaque vecteur \mathbf{r}_{mn} a la même forme, l'intensité moyenne totale diffusée s'exprimera par la relation fondamentale appelée formule de Debye :

$$\langle I(q) \rangle = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin(qr_{mn})}{qr_{mn}} \quad (4.8)$$

4.1.2 Corrections à apporter aux spectres de diffraction

Nous avons pris en compte trois effets majeurs dans nos traitements de spectres :

- l'effet de la polarisation de l'onde incidente sur l'échantillon, qui sous estime l'intensité aux grands angles, exprimé dans notre cas comme :

$$P = \cos^2(2\theta) \quad (4.9)$$

- le facteur de Lorentz qui est une mesure de la vitesse normale de passage d'un nœud du réseau réciproque à travers la sphère d'Ewald qui est égal dans notre cas à :

$$L = \sin(2\theta) \sin(\theta) \quad (4.10)$$

- l'effet Compton dont l'effet sur la diffraction n'est plus négligeable, au vu de la faiblesse du signal émanant de nos objets, cet effet est tabulé dans la littérature[101].

4.2 Diffusion centrale aux petits angles en incidence rasante (GISAXS)

La diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante permet l'étude de rugosité de surface, de corrélations latérales et de morphologie de nanoparticules. Cette technique présente plusieurs avantages : le signal est intégré et représente une moyenne statistique sur la zone irradiée, c'est une technique non destructive, sans effets de charges, l'aspect incidence rasante permet de contrôler la profondeur de mesure, il est possible d'étudier des phénomènes de croissance *in situ* et enfin l'utilisation du rayonnement synchrotron permet d'avoir une sensibilité chimique et de pouvoir faire des études en diffusion anormale.

La géométrie d'une telle mesure est présentée sur la figure 4.2. Un faisceau de rayons X avec un vecteur d'onde k_i illumine un échantillon avec un angle incident α_i très petit par rapport à la surface. Les rayons X sont diffusés selon k_f dans la direction $(2\theta_f, \alpha_f)$ par toute densité électronique présente dans la zone illuminée. Le vecteur de diffusion q est défini par :

$$q_{x,y,z} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{bmatrix} \cos(\alpha_f) \cos(2\theta_f) - \cos(\alpha_i) \\ \cos(\alpha_f) \sin(2\theta_f) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{bmatrix} \quad (4.11)$$

Un détecteur 2D (type caméra CCD) est placé à une distance de 1 à 4 mètres (jusqu'à 13 m) et enregistre les intensités diffusées à des angles de quelques degrés pour pouvoir observer des tailles latérales de quelques nanomètres.

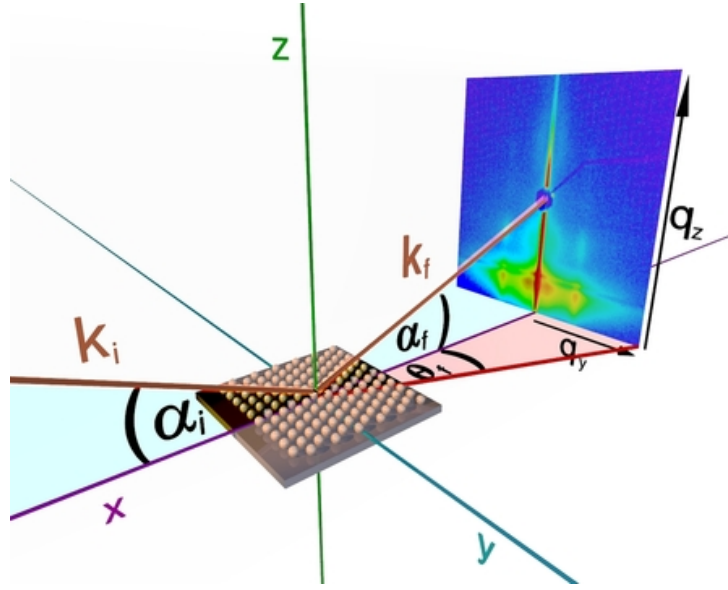


FIGURE 4.2: Configuration des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante.

L'intensité diffusée $I(q)$ par une fluctuation latérale de densité électronique peut être décrite par :

$$I(\mathbf{q}) = \langle |F^2| \rangle S(q_{\parallel}) \quad (4.12)$$

avec F le facteur de forme et S la fonction d'interférence totale qui décrit l'arrangement spatial des objets sur une surface ainsi que leurs corrélations latérales. C'est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des positions. Si on se place dans l'approximation de Born simple (BA), F est la transformée de Fourier de la fonction de forme des objets sur la surface et est définie comme :

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3r \quad (4.13)$$

Si maintenant on considère des objets enterrés en matrice (cas qui vas nous intéresser directement dans cette étude), l'intensité diffusée s'écrit :

$$I(q_{\parallel}, q_z) = |t_{0,1}(\alpha_i)|^2 |t_{0,1}(\alpha_f)|^2 \exp\left(-\frac{z}{z_0}\right) |F(\tilde{q}_{\parallel}, \tilde{q}_z)|^2 \quad (4.14)$$

Avec les deux premiers termes représentant les effets de la transmission dans le matériau, le troisième l'effet de l'absorption et le dernier le facteur de forme des objets enterrés.

La mesure consiste en l'alignement de l'échantillon en condition d'incidence rasante par rapport au faisceau incident, le réglage du « beam stop » permet d'épargner la caméra CCD placée à quelques mètres de l'échantillon et récolte les rayons X diffusés aux petits angles.

4.3 Dichroïsme magnétique circulaire de rayons X (XMCD)

Cette technique permet de déterminer le moment magnétique (orbital ou de spin) par atome dans les agrégats. Un champ magnétique intense (pour saturer l'aimantation de l'échantillon) est appliqué dans la direction de propagation des photons et les spectres d'absorption (ici des seuils $L_{2,3}$ du cobalt et du platine) sont enregistrés pour des polarisations droite et gauche des

rayons X. La différence de ces deux spectres permet grâce à l'utilisation de règles de somme[102, 103] de calculer les moments de spin et orbital par atome de platine ou cobalt. Une méthode équivalente[104] consiste à garder la polarisation constante des photons et à faire varier le champ magnétique. Pour relier le signal XMCD aux moments magnétiques orbital (m_{orb}) et de spin (m_{spin}), on utilise les règles de somme :

$$m_{\text{orb}} = -\frac{aq}{3} \frac{10 - n_{3d}}{r} \quad \text{et} \quad m_{\text{spin}} \approx -(6p - 4q) \frac{10 - n_{3d}}{r} \quad (4.15)$$

Dans ces expressions on retrouve : $r = \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dw$ et $p = \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dw$, $q = \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dw$. Et μ_+ et μ_- sont les spectres d'absorption pour le champ appliqué dans le sens de propagation des rayons X (+) et dans le sens opposé (-). $(10 - n_{3d})$ est le nombre de trous dans la bande 3d. $r/(10 - n_{3d})$ est proportionnel à l'absorption par nombre de trous dans le cobalt (par exemple) et on suppose qu'il s'agit d'une constante du matériau. Pour avoir accès à sa valeur, on utilise une référence expérimentale de cobalt massif sur lequel les mêmes traitements vont nous donner accès au rapport $(10 - n_{3d})/r$ et donc nous permettre de déduire m_{orb} et m_{spin} de nos échantillons.

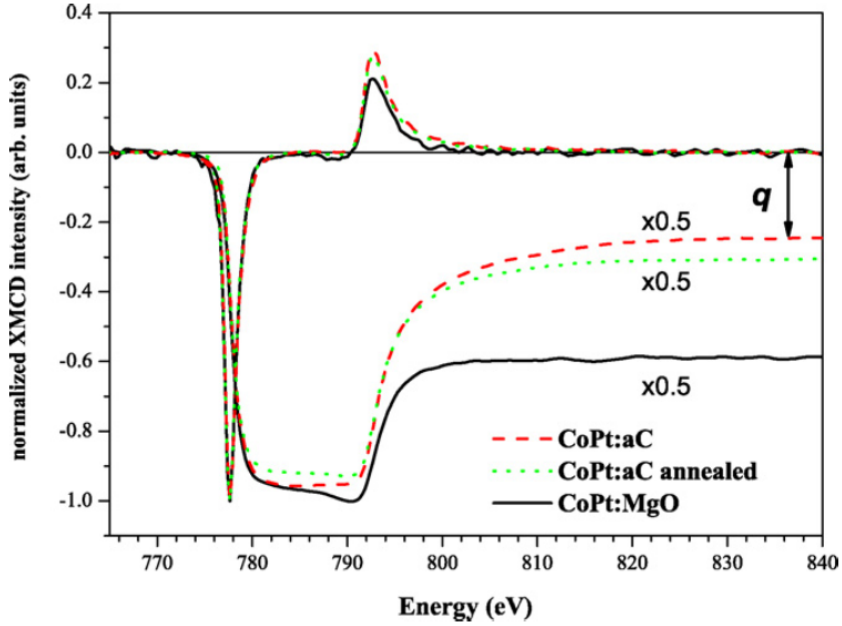


FIGURE 4.3: Spectre XMCD aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt pour des nanoparticules dans différentes matrices.

Chapitre 5

Magnétisme de nanoparticules ferromagnétiques

5.1 Magnétisme d'une nanoparticule ferromagnétique

5.1.1 La nanoparticule vue comme un macrospin

Nous étudions ici des nanoparticules ferromagnétiques de CoPt de l'ordre de 1,5 nm à 5 nm de diamètre. Pour comprendre le comportement magnétique de tels objets, il nous est nécessaire d'introduire plusieurs grandeurs. On suppose une anisotropie uniaxiale caractérisée par une constante K_1 . La première dimension utile est la largeur d'une paroi de domaine $\delta_0 = \sqrt{A/K_1}$, avec A la constante d'échange du matériau. Cette longueur traduit la compétition entre l'anisotropie magnétique et les interactions d'échange. La deuxième grandeur est la longueur d'échange $l_{\text{éch}} = \sqrt{A/\mu_0 M_S^2}$, avec M_S l'aimantation à saturation du matériau, qui définit la longueur où les interactions d'échange dominent l'effet du champ démagnétisant (c'est-à-dire les interactions dipolaires).

Pour des particules de forme sphérique, on peut définir deux rayons critiques grâce aux longueurs précédemment calculées : $R_D = 36l_{\text{éch}}^2/\delta_0$ et $R_{\text{coh}} \approx 5l_{\text{éch}}$ [105, 106]. Le premier rayon détermine la taille limite en dessous de laquelle une particule sera monodomaine, le deuxième représente le rayon en dessous duquel le renversement de la particule est cohérent, ce qui signifie que tous les moments magnétiques portés par les atomes de la particule pivotent en même temps. Ce retournement cohérent est bien décrit par le modèle de Stoner et Wohlfarth [107]. Pour le CoPt, R_D vaut quelques centaines de nanomètres dans les deux phases (A1 et L1₀), tandis que R_{coh} vaut une dizaine de nanomètres. Au vu de la taille des particules étudiées ici, celles-ci seront considérées comme des macrospins, c'est-à-dire que l'ensemble des moments atomiques d'une particule est représenté par un seul moment magnétique. Ce dernier vaut simplement $m_{\text{part}} = m_{\text{at}}N_{\text{at}}$ où m_{at} est le moment d'un atome et N_{at} le nombre d'atomes dans la particule¹.

5.1.2 Anisotropie magnétique

On peut définir l'énergie d'anisotropie comme le terme d'énergie qui dépend de l'orientation de l'aimantation. Cette énergie peut provenir de plusieurs contributions que nous allons détailler.

L'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline, qui résulte du couplage spin-orbite, dépend de l'orientation de l'aimantation du matériau par rapport à ses axes cristallographiques. Elle reflète

1. ici pour l'alliage CoPt : $m_{\text{part}} = m_{\text{Co}}N_{\text{Co}} + m_{\text{Pt}}N_{\text{Pt}}$

la structure du matériau et ses symétries. Son expression générale pour un matériau cubique est[108] :

$$E_{\text{ani}}/V = K_1(\cos^2 \alpha_1 \cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \alpha_2 \cos^2 \alpha_3 + \cos^2 \alpha_3 \cos^2 \alpha_1) + K_2 \cos^2 \alpha_1 \cos^2 \alpha_2 \cos^2 \alpha_3 + \dots \quad (5.1)$$

où α_1 , α_2 et α_3 représentent les angles que fait l'aimantation avec les axes cristallographiques du cristal de symétrie cubique. Pour un matériau tétragonal (type CoPt L1₀ qui présente une anisotropie due à l'empilement de plans de platine et de plans de cobalt selon l'axe \mathbf{c}) où l'axe \mathbf{c} joue un rôle particulier, on a :

$$E_{\text{ani}}/V = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^4 \theta \cos^4 \phi + \dots \quad (5.2)$$

Le terme prépondérant étant le terme d'ordre 2, on réduit généralement cette expression à :

$$E_{\text{ani}} = K_1 V \sin^2 \theta \quad (5.3)$$

Pour des particules de CoPt tétraogonales on peut résumer l'effet de cette anisotropie par un axe de facile aimantation et donc deux orientations d'aimantation privilégiées. Dans la plupart des cas (y compris pour des particules cfc), l'approximation d'une anisotropie uniaxiale reste valide[108, 109].

Il peut y avoir une autre source d'anisotropie magnétique dans une particule : l'anisotropie de forme. Cette dernière vaut :

$$E_d = \int_V -\frac{1}{2} \mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_d dV \quad (5.4)$$

où \mathbf{H}_d est le champ démagnétisant.

Si on considère une particule de très haute symétrie, cette énergie n'aura aucune influence sur l'anisotropie. Cependant, dans le cas contraire (par exemple pour les gros agrégats) le terme d'anisotropie de forme peut être non négligeable. Dans notre cas, les particules sont supposées avoir une forme d'octaèdre tronqué régulier si bien que l'anisotropie de forme s'annule par symétrie et cette contribution jouera un rôle mineur par rapport à l'anisotropie magnéto-cristalline (les agrégats pourront s'écarter légèrement de la forme idéale).

L'anisotropie magnétique représente la barrière d'énergie ΔE qu'il faut franchir pour retourner le moment magnétique de la particule (voir figure 5.1). L'énergie d'anisotropie est dépendante de la géométrie de la particule, en particulier de son volume (il est possible d'ajouter un terme de surface). On note alors $\Delta E = K_{\text{eff}} V$, où K_{eff} est la constante d'anisotropie supposée indépendante du volume V . Cette hypothèse est généralement valide[110] et d'une manière générale² on peut noter $K_{\text{eff}}(V)$.

5.1.3 Superparamagnétisme

Nous allons décrire ici un phénomène apparaissant lorsque la taille des objets magnétiques est de l'ordre de quelques nanomètres. Dans ce cas, la barrière d'énergie ΔE qui représente l'énergie nécessaire au retournement de l'aimantation peut être franchie grâce à l'agitation thermique (énergie $k_B T$). Le retournement étant activé thermiquement, on peut le décrire par une loi de type Arrhénius[111, 112] pour le temps de relaxation τ et la fréquence de retournement ν entre les deux directions de facile aimantation :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad \text{et} \quad \nu = \nu_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (5.5)$$

2. En restant toujours dans l'hypothèse d'une anisotropie dépendant uniquement de la taille de la particule.

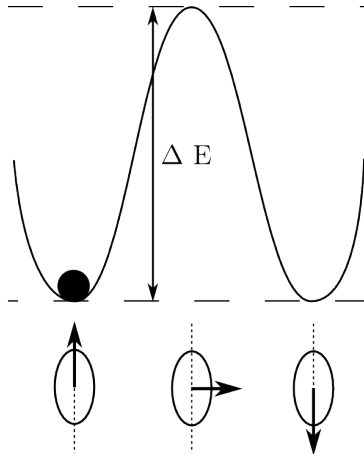


FIGURE 5.1: Énergie d'anisotropie magnétique dans le cas uniaxial.

La fréquence d'essai $\nu_0 = 1/\tau_0$ peut être déterminée par plusieurs modèles[112], néanmoins sa variation avec la température est expérimentalement négligée devant le terme exponentiel. Sa valeur vaut typiquement 10^9 Hz. Si l'on prend maintenant en compte le temps de mesure de l'aimantation, noté τ_{mes} on peut montrer pour une particule qu'il existe deux régimes :

- Pour $\tau_{\text{mes}} \gg \tau$, l'aimantation moyenne de la particule mesurée sera nulle car elle change de sens en permanence pendant la mesure. On parle alors de superparamagnétisme : cet état correspond à une apparence paramagnétique de la particule malgré le fait que tous les moments atomiques sont ferromagnétiquement couplés.
- Pour $\tau_{\text{mes}} \ll \tau$, l'aimantation mesurée a une valeur non nulle, la particule est « bloquée ».

On voit aisément que la transition entre ces deux régimes se fait pour $\tau_{\text{mes}} \approx \tau$. Or τ dépend fortement de T si bien qu'on définit pour une taille donnée une température de transition entre ces deux états, dite température de blocage T_B , pour laquelle $\tau(T_B) = \tau_{\text{mes}}$, soit :

$$T_B = \frac{\Delta E}{k_B \ln\left(\frac{\tau_{\text{mes}}}{\tau_0}\right)} \quad (5.6)$$

Dès lors qu'on travaille avec une assemblée de particules présentant une distribution de taille, comme c'est le cas ici, il devient incorrect de parler de température de blocage. Pour une température donnée, on peut cependant exprimer l'équation précédente en terme de diamètre de blocage en dessous duquel les particules sont superparamagnétiques et au dessus duquel elles sont bloquées.

En réalité, la transition entre les deux régimes (superparamagnétique-bloqué) intervient de manière progressive quand on fait varier la température. Cette transition peut justement être mise à profit pour caractériser l'anisotropie des nanoparticules (voir section 5.2.1).

5.1.4 Du macrospin aux mesures magnétiques sur des assemblées d'agrégats en matrice

Les échantillons étudiés sont constitués de couches de nanoparticules diluées dans une matrice (ici le carbone). Nous prendrons comme hypothèse que la dilution est suffisante pour éviter les interactions entre particules (hypothèse dont on reparlera dans le chapitre 10) : en particulier l'interaction dipolaire qui est indépendante du type de matrice et qui décroît comme $1/d^3$ avec d la distance entre les particules.

Dans la suite du manuscrit nous utiliserons comme notations :

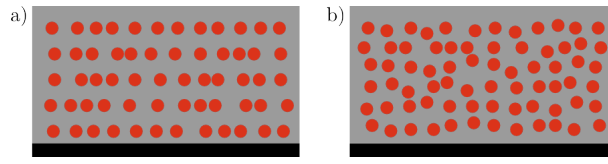


FIGURE 5.2: a) Échantillon épais en multi-couches ; b) Échantillon épais de type co-dépôt.

- $\mu_0 H$, le champ magnétique appliqué dans le plan de l'échantillon, exprimé en Tesla ;
- N_{tot} , le nombre total de particules dans l'échantillon ;
- $m(T, \mu_0 H)$ le moment magnétique de l'échantillon exprimé en $A \cdot m^2$, à la température T et dans un champ magnétique appliqué $\mu_0 H$, m_S le moment magnétique à saturation de l'échantillon et m_R le moment magnétique rémanent ;
- M , M_S , M_R , respectivement l'aimantation, l'aimantation à saturation et l'aimantation à rémanence, déduit par : $M = \frac{m}{V}$, où V est le volume de l'échantillon ;
- μ_0 , la perméabilité du vide, de valeur $4\pi 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$;
- k_B , la constante de Boltzmann, de valeur $1,3807 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$;
- ΔE , l'énergie nécessaire pour retourner l'aimantation d'un agrégat à $T = 0$ et en champ nul (voir figure 5.1). Cette quantité d'énergie rend compte de toutes les anisotropies magnétiques en présence dans un agrégat (anisotropie de forme, magnétocristalline de volume et de surface, effets magnéto-élastiques).

Pour interpréter les courbes magnétiques, nous admettrons certaines hypothèses : les particules sont des macrospins, l'anisotropie des agrégats est uniaxiale avec une orientation aléatoire des axes de facile aimantation, M_S et ΔE sont indépendants de la température, les agrégats sont stoechiométriques, l'aimantation d'un agrégat est indépendante de sa taille. Celle-ci peut se calculer à partir des moments atomiques du cobalt et du platine[88] : avec $m_{\text{at}}^{\text{Co}} = 1,9 \mu_B$ et $m_{\text{at}}^{\text{Pt}} = 0,45 \mu_B$ on obtient $M_S \approx 772000 \text{ A/m}$ pour la phase $L1_0$, ce qui est cohérent avec la valeur de 800000 A/m trouvée dans la littérature[111]. Pour la suite on prendra cette $M_S = 800000 \text{ A/m}$. En ce qui concerne la taille magnétique, il faut s'assurer qu'elle correspond bien à la taille géométrique telle que mesurée en MET (voir plus loin) : en effet, dans le cas de certaines matrices l'existence de « couches mortes » peut correspondre à une réduction sensible de la taille magnétique des particules[88]. Comme on le verra par la suite ceci n'est pas le cas avec la matrice de carbone amorphe.

5.2 Courbes de magnétométrie

5.2.1 Mesures de susceptibilité magnétique : protocole ZFC/FC

Le protocole zero field cooled - field cooled (ZFC - FC voir figure : 5.3) permet de déterminer l'anisotropie magnétique des agrégats. La ZFC consiste à refroidir l'échantillon, sans champ appliqué, jusqu'à basse température (2 K) depuis la température ambiante où les agrégats sont superparamagnétiques. Les agrégats passent d'un état superparamagnétique à un état bloqué et le sens de l'aimantation des particules suivant leur axe de facile aimantation est réparti aléatoirement : l'aimantation moyenne reste donc nulle. On applique alors un champ H faible ($\mu_0 H = 5 \text{ mT}$) pour rester dans l'hypothèse d'un régime de réponse linéaire : la susceptibilité magnétique $\chi = m/(\mu_0 H)$ est indépendante de H . On mesure ensuite le moment magnétique en fonction de la température (de 2 K à 300 K) : les particules vont passer d'un état bloqué à un état superparamagnétique avec une réponse en $1/T$. La réponse pour un échantillon parfait (pas de distribution d'énergie d'anisotropie ΔE) correspondrait à une constante pour la partie

bloquée suivie d'une transition abrupte (mais continue) jusqu'à une courbe en $1/T$, lors du passage des particules dans l'état superparamagnétique pour $T \simeq T_B$. Dans de vrais échantillons la dispersion de taille, et donc d'anisotropie, entraîne un élargissement du pic de la ZFC (nous verrons dans le chapitre 10 son évolution avec différentes distributions de tailles). La température T_{\max} correspondant au maximum de la courbe n'est pas égale à la moyenne des températures de blocage des particules de l'échantillon (ni à la valeur médiane). Le lien entre T_{\max} et l'anisotropie n'est pas évident et dépend de la distribution de tailles des particules[113].

La procédure FC consiste à redescendre en température en laissant le champ appliqué après avoir effectué la ZFC. À haute température toutes les particules sont superparamagnétiques, les deux courbes (ZFC - FC) sont donc superposées sur une courbe de la forme $1/T$. Une fois que la température est assez basse, les particules sont à nouveau dans l'état bloqué et la courbe est à nouveau constante (pour un échantillon sans distribution de ΔE).

Il est possible de décrire analytiquement les courbes ZFC - FC pour chaque énergie d'anisotropie et donc pour chaque taille si on considère que : $\Delta E = K_{\text{eff}}V$, grâce à l'expression[114] :

$$m_{\text{ZFC}}(T) = N_T \int \left(\frac{\mu_0 M_S^2 H}{3K_{\text{eff}}} \right) V \left[e^{\nu(T)\delta t(T)} + \frac{K_{\text{eff}}V}{k_B T} (1 - e^{-\nu(T)\delta t(T)}) \right] f(V) dV \quad (5.7)$$

On reconnaît la transition entre un état bloqué et un état superparamagnétique en $1/T$ liée au facteur exponentiel fortement dépendant de T , à cause de la fréquence de retournement $\nu(T)$. $\delta t(T)$ représente un temps effectif lié au caractère dynamique de la mesure de susceptibilité (balayage en température). La FC peut être elle aussi décrite par cette équation en la considérant comme une « ZFC retour » (en augmentant la température depuis le point final de la FC, à $T \simeq 0$ K).

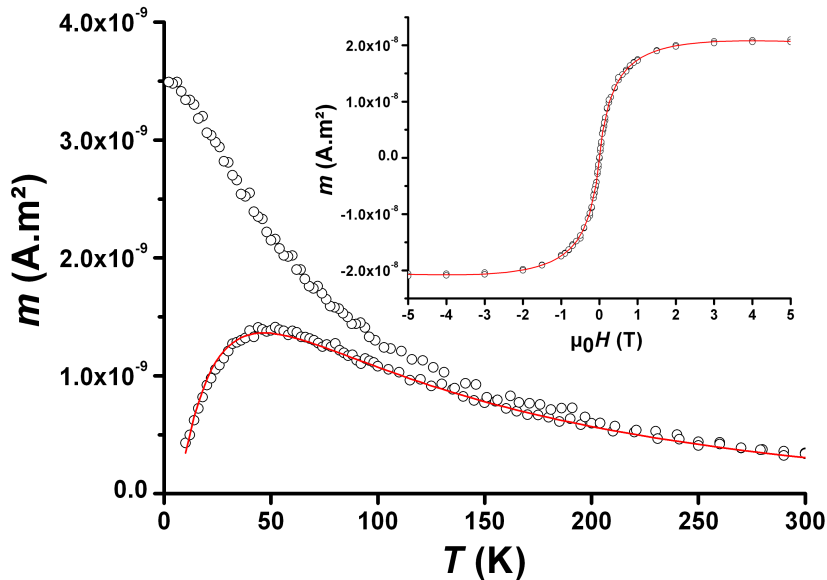


FIGURE 5.3: Exemple de courbes ZFC - FC pour un échantillon de nanoparticules de CoPt dans une matrice de carbone. L'encart représente une courbe d'aimantation à haute température.

Une technique d'ajustement de ces courbes a été développée au sein de l'équipe[114] durant la thèse. Cette méthode ajustant en même temps la ZFC, la FC et un cycle d'aimantation à

haute température (voir section 5.2.2) nous permet de déterminer les paramètres suivants sur notre assemblée d'agrégats :

- N_T le nombre d'agrégats magnétiques ;
- la distribution de taille caractérisée par un diamètre médian et une dispersion, ainsi que par la proportion de dimères, trimères etc. ;
- K_{eff} la constante d'anisotropie effective.

5.2.2 Cycles d'aimantation (basse température et haute température)

On utilise aussi les cycles d'aimantation qui apportent plusieurs informations. Les cycles vont être différents suivant que les particules sont dans un état bloqué ou superparamagnétique. À basse température, les cycles sont ouverts car les particules (au moins une partie d'entre elles, dans le cas d'une distribution de taille) sont dans un état bloqué : on peut donc mesurer le champ coercitif ($\mu_0 H_C$) ainsi que le rapport entre l'aimantation rémanente (M_R) et l'aimantation à saturation (M_S). Le modèle de Stoner et Wohlfarth[107] nous permet de tracer un cycle pour une assemblée de macrospins à $T = 0$ K (voir figure 5.4).

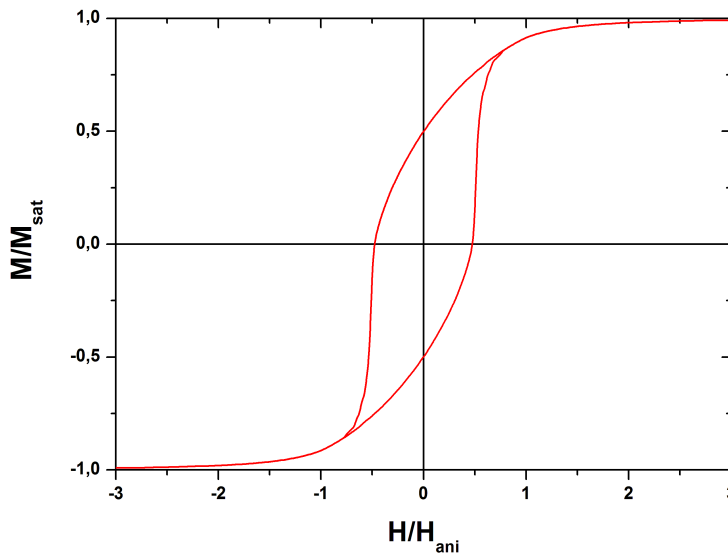


FIGURE 5.4: Cycle à 0 K dans le modèle de Stoner et Wohlfarth, pour une assemblée tridimensionnelle de particules à anisotropie uniaxiale dont les axes sont orientés aléatoirement.

À $T = 0$ K on a : $M_R/M_S = 0,5$ et $\mu_0 H_C \simeq K_{\text{eff}}/M_S$. Ce cas idéal est malheureusement impossible à atteindre expérimentalement. Néanmoins, les cycles à 2 K nous donnent une bonne indication de l'anisotropie de nos particules (qui permet d'avoir une borne inférieure pour la valeur de K_{eff}) et nous permettent de vérifier que $M_R/M_S < 0,5$. Si $M_R/M_S > 0,5$ il peut y avoir plusieurs raisons parmi les suivantes : une distribution non aléatoire des axes d'anisotropie, une anisotropie non uniaxiale ou encore des interactions entre les particules. Si on considère une nanoparticule possédant une anisotropie donnée, quand la température augmente, H_C diminue ainsi que le rapport M_R/M_S . Pour une assemblée de particules (et donc une distribution d'anisotropies) on observe également une diminution de H_C et de M_R/M_S du fait que d'une

part certaines particules deviennent superparamagnétiques et que d'autre part ces quantités diminuent pour les particules bloquées.

À haute température, les cycles (voir encart dans figure 5.3) s'ajustent comme pour un matériau paramagnétique, c'est-à-dire grâce à une fonction de Langevin, en tenant compte de la distribution de moment (due à la distribution de taille). Les paramètres d'ajustement dans ce cas sont le nombre de nanoparticules magnétiques, la distribution de taille caractérisée par un diamètre médian et une dispersion ainsi que la proportion de dimères, trimères etc. On peut écrire :

$$m(\mu_0 H, T) = N_T \int M_S V \left[\coth(x) - \frac{1}{x} \right] f(V) dV \quad \text{avec} \quad x = \frac{\mu_0 H M_S V}{k_B T} \quad (5.8)$$

5.2.3 Procédure d'analyse des mesures magnétiques

Nous avons remarqué que le substrat possède un signal diamagnétique qui est non négligeable face au signal des nanoparticules. Il devient donc primordial de le soustraire avant chaque traitement. De plus à très basse température, des impuretés présentes vraisemblablement dans le silicium ont un signal paramagnétique important, cette contribution (fonction de Langevin) est donc soustraite aux données brutes. On peut noter qu'à haute température, cette contribution se confond avec une droite.

On vérifie ensuite l'homogénéité des cycles à haute température en fonction de H/T (voir figure 5.5). De la même façon, on vérifie sur les courbes à basse température que $M_R/M_S < 0,5$.

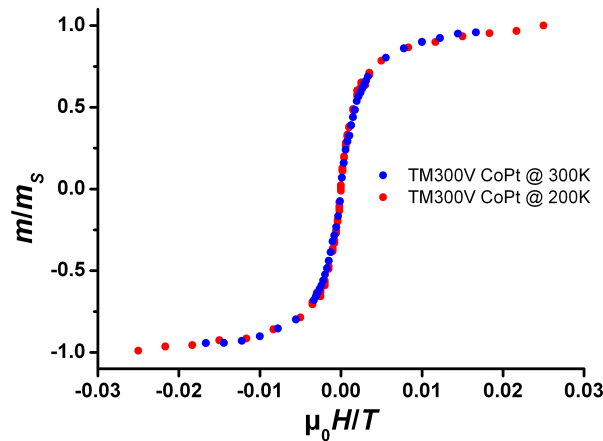


FIGURE 5.5: Cycles d'aimantation normalisés en température mesurés à deux températures sur une assemblée d'agrégats de CoPt.

Pour la détermination de l'anisotropie magnétique, l'utilisation de la valeur de T_{\max} ne suffit pas et l'on doit recourir à un ajustement des courbes de susceptibilité. La procédure standard d'ajustement est la suivante : on ajuste la courbe à haute température (Langevin) en lien avec les observations de microscopie électronique en transmission pour trouver la distribution de taille magnétique de l'assemblée de particules en tenant éventuellement compte (agrégats triés) de la présence de dimères, trimères etc. Pour les n-mères, on prend les proportions théoriques calculées d'après l'épaisseur équivalente mesurée en MET (proportion en accord avec les observations

MET). On utilise les valeurs de l'hypothèse sphérique (voir chapitre 7) pour les positions et largeurs des pics de n-mères, en sachant que ces relations peuvent être appliquées puisque c'est le volume des particules qui compte. Ensuite, on ajuste la ZFC pour trouver une valeur de K_{eff} .

Au cours de la thèse une procédure d'analyse plus fine à été développée, qui consiste en un ajustement à trois courbes, appelé « triple fit » ou « triple ajustement ». Cette méthode est un ajustement simultané d'un cycle haute température, de la ZFC et de la FC, qui permet la réduction du nombre de paramètres d'ajustement. De plus, on réduit ici très largement les possibilités d'accord fortuit. Cet ajustement permet par exemple de détecter des interactions au sein de l'échantillon. Il a ainsi été montré[114] qu'une procédure standard ne garantit pas l'unicité du résultat.

Deuxième partie

Caractérisation des couches d'agrégats en matrice de carbone

Chapitre 6

Caractérisation de la matrice de carbone

Pour caractériser nos échantillons il nous est nécessaire de les sortir de l'enceinte ultra-vide dans laquelle ils sont synthétisés. Pour éviter toute pollution (ou oxydation) nos particules sont, soit recouvertes d'une couche de carbone amorphe (échantillons minces : grilles de microscopie, échantillons pour le GISAXS), soit noyés dans une matrice (échantillons épais : mesures SQUID, études sous rayonnement synchrotron). On rappelle qu'une matrice de carbone amorphe a été choisie en raison de son immiscibilité avec le cobalt et le platine (du moins à l'état massif) et de sa « transparence » aux électrons permettant une observation MET des agrégats en matrice. La matrice doit par ailleurs rester la plus stable possible pendant le recuit nécessaire à la mise en ordre chimique des agrégats. Nous avons réalisé plusieurs tests nous permettant de caractériser la matrice avant et après recuit. Le premier est une étude en réflectivité des rayons X pour caractériser l'épaisseur, la densité et la rugosité des couches. Une étude en spectroscopie Raman nous apporte par ailleurs des informations sur l'effet du recuit, et enfin des spectres XPS¹ nous permettent de vérifier la composition chimique de nos couches.

6.1 Réflectivité de rayons X

Nos études ont porté sur deux types de matrices de carbone. Le premier est une matrice réalisée par sublimation de tresses de carbone grâce à une impulsion de courant. Ce dispositif est placé dans la chambre ultra-vide et nous permet de déposer de façon instantanée une épaisseur nominale de carbone sur l'échantillon. Le deuxième type de matrice est synthétisé dans la chambre de dépôt grâce à un canon à électrons qui vaporise un bloc de carbone ultra-pur (99,999 %). Cette technique nous permet de réaliser du co-dépôt (déposer le carbone en même temps que les agrégats) avec un contrôle sur la vitesse de dépôt, donc sur la concentration de matrice dans l'échantillon.

Pour déterminer précisément l'épaisseur, la densité et la rugosité des différentes matrices de carbone, nous avons évaporé sur un substrat de silicium un film mince de carbone à partir de nos deux sources. Ces échantillons ont ensuite été analysés par réflectivité des rayons X². La technique consiste à enregistrer le spectre de réflectivité aux petits angles. Les interférences entre les réflexions à la surface de la matrice et l'interface matrice-substrat donnent naissance aux franges dites de Kiessig. La périodicité des franges est liée à l'épaisseur de la matrice, leur

1. X-ray photoelectron spectroscopy
2. Catherine Bordel à l'Université de Rouen

atténuation à la rugosité de surface et la décroissance du signal à la racine carrée de la densité du matériau. À l'aide d'un programme d'ajustement, nous avons suivi l'évolution de ces paramètres pour les deux matrices, avant et après recuit.

6.1.1 Tresses de carbone

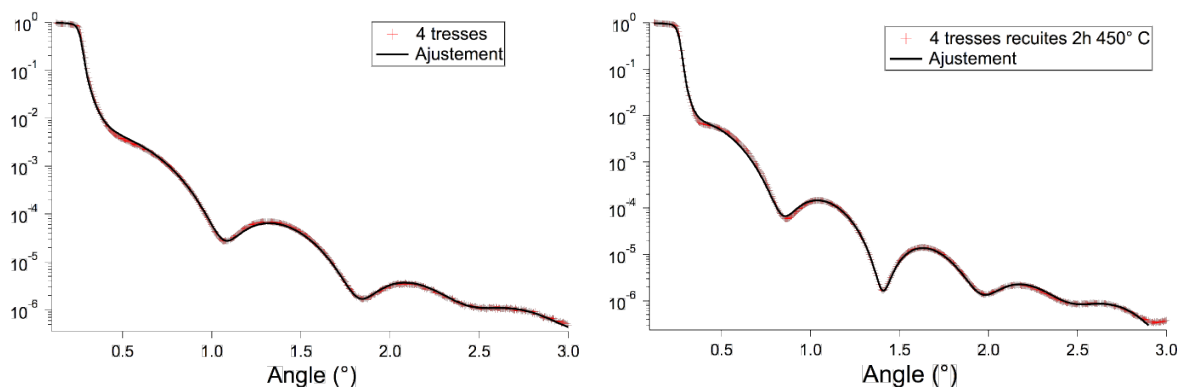


FIGURE 6.1: Résultat des ajustements de mesures de réflectivité de rayons X sur des échantillons constitués de quatre tresses de carbone sur un substrat de silicium, avant et après recuit.

Deux échantillons test de matrice constitués de quatre épaisseurs nominales de carbone (quatre flashes successifs) ont été synthétisés sur un substrat de silicium. L'un a été recuit (2h à 450°C) avant l'analyse. Les courbes de réflectivité sont présentées sur la figure 6.1. Les ajustements des franges de Kiessig de ces courbes sont réalisés à partir des paramètres suivants.

Pour l'échantillon non recuit :

- l'épaisseur totale de carbone est de 5,07 nm, la rugosité de la couche est faible ;
- la densité de la couche est de 2,09 g.cm⁻³, qui correspond environ à la densité du carbone amorphe[115]. Comme base de comparaison le carbone diamant a une densité de 3,5 g.cm⁻³ et le graphite une densité de 2,26 g.cm⁻³ ;
- on remarque une couche à la surface avec une densité inférieure qui peut s'expliquer par une couche poreuse ou un oxyde de carbone.

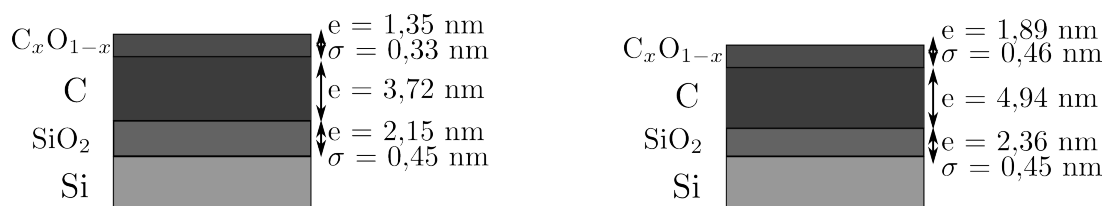


FIGURE 6.2: Résultat des ajustements de mesures de réflectivité de rayons X représentant les couches de carbone sur un substrat de silicium avant et après recuit.

Pour l'échantillon recuit, on observe que :

- l'épaisseur totale de carbone est de 6,83 nm avec toujours une faible rugosité ;
- la densité diminue avec le recuit pour atteindre : 1,96 g.cm⁻³. La variation de densité due au recuit de la couche de carbone est de 6% ;
- il y a également présence de la couche supérieure moins dense.

Après recuit, on constate donc une diminution de la densité du carbone qui peut vraisemblablement s'expliquer par une graphitisation de la matrice. Ceci peut paraître en contradiction avec la

densité du graphite massif, mais peut être expliqué par le fait qu'une graphitisation partielle de la couche augmente son épaisseur[115]. Les épaisseurs mesurées permettent d'évaluer l'épaisseur obtenue lors du flash d'une tresse de carbone : celle-ci est de l'ordre de $1,5 \pm 0,2$ nm. Ce résultat est en accord avec des mesures effectuées par RBS³ sur un échantillon constitué de 28 couches de matrice et d'agrégats de CoPt.

6.1.2 Carbone canon

On utilise cette fois un évaporateur constitué d'un canon à électrons et de cibles nous permettant d'évaporer tout type de matrice pendant le dépôt des nanoparticules. Nos cibles usinées sont constituées de carbone ultra-pur (99,999%). L'évaporation du carbone se déroule avec une pression dans la chambre de l'ordre de $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Là encore deux échantillons distincts ont été synthétisés, dont l'un a été recuit. L'ajustement des franges de Kiessig nous montre que :

- l'épaisseur est relativement bien calibrée par la micro-balance à quartz. Les couches ont une faible rugosité, comme pour la matrice obtenue par flash de tresses de carbone ;
- la densité de la couche est inférieure à la densité de l'échantillon non recuit, synthétisé par flash de tresses de carbone : elle est de $1,90 \text{ g.cm}^{-3}$;
- on retrouve toujours cette couche d'oxydation sur le dessus de la couche de carbone.

Après recuit, nous pouvons remarquer que la densité est $1,80 \text{ g.cm}^{-3}$, toujours plus faible que pour l'échantillon non recuit. La variation de densité lors du recuit est de 5%.

On remarque que les variations de densité sont cohérentes entre les deux types de matrice de carbone et avec la littérature[115]. Elles vont toutes deux dans le sens d'un changement de structure correspondant à une graphitisation partielle du carbone. Nous allons maintenant étudier, grâce à la spectroscopie Raman la structure des couches.

6.2 Spectroscopie Raman

Les mesures de réflectivité ont montré que le recuit à 450°C des deux types de matrice de carbone conduit à une diminution relative de densité de 5 - 6 %. Pour expliquer cette évolution, des mesures de spectroscopie Raman ont été réalisées avant et après recuit⁴. Sur la figure 6.3, on identifie le pic du mode E_{2g} du graphite (appelé G) situé à 1580 cm^{-1} et le deuxième pic autour de 1390 cm^{-1} (appelé D) relié au désordre. Après recuit, le pic G augmente franchement, tandis que les deux pics s'écartent[115]. Ces deux observations s'expliquent par un phénomène de graphitisation dans le film, pendant lequel les atomes de carbone se déplacent perpendiculairement au plan du film et où le nombre de cellules isolées graphitisées augmente pour des températures entre 400°C et 1000°C . Néanmoins, la spécificité dans les films minces de carbone est que la rugosité reste de bonne qualité, en accord avec des résultats sur des multicouches W/C[116].

6.3 XPS

Des mesures *in situ* de spectroscopie de photo-électrons X ont été réalisées⁵ pour contrôler la pureté des matrices. Sur la figure 6.4 nous pouvons voir les spectres correspondant aux deux matrices avant et après recuit. On remarque sur ces deux spectres d'XPS qu'il n'y a pas d'évolution majeure entre des couches « crues » et « cuites ». Le carbone déposé par évaporation de tresses

3. Rutherford back scattering

4. O. Boisson

5. O. Boisson

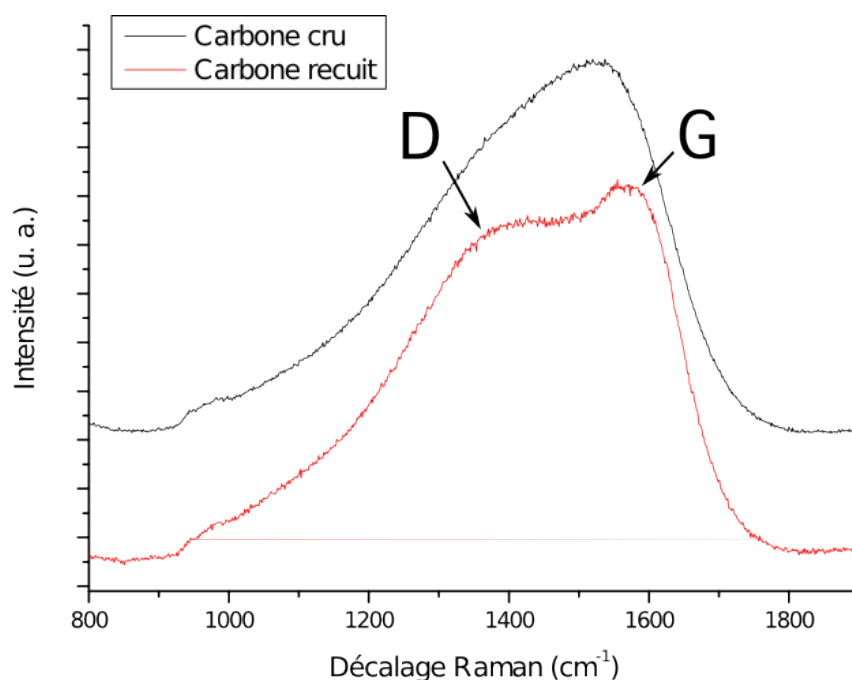


FIGURE 6.3: Spectres Raman sur une couche de carbone évaporée au canon à électrons, avant et après recuit.

de carbone montre une certaine structuration sûrement due à la présence de traces d'oxygène. Nous verrons par la suite que la présence de cet élément n'influe pas sur la chimie des nanoparticules.

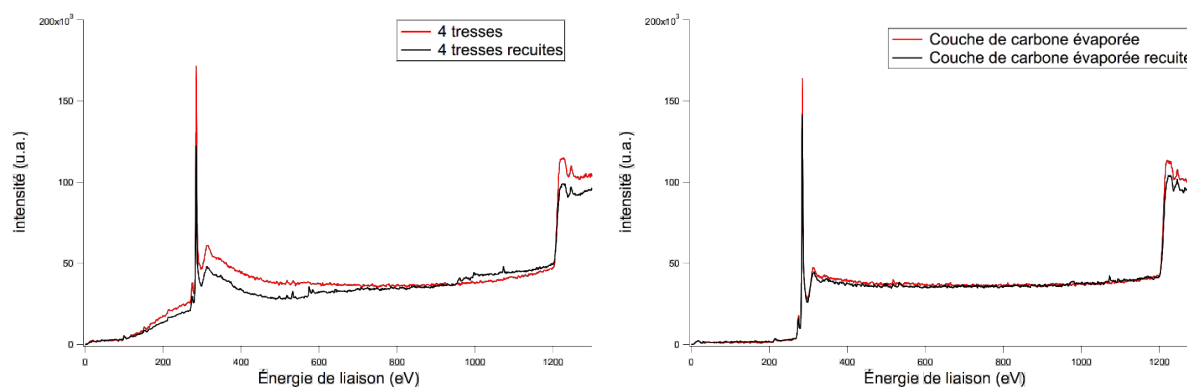


FIGURE 6.4: Spectres XPS sur des couches de carbone synthétisées par évaporation de carbone au canon et le flash de quatre tresses, avant et après recuit.

Par ailleurs, des mesures de NEXAFS ont été réalisées pour étudier les propriétés catalytiques des agrégats (mesures réalisées sur le synchrotron BESSY⁶). Les spectres de la figure 6.5, montrent les seuils d'absorption L du cobalt. Les deux premiers spectres correspondent à des échantillons protégés par une couche de carbone tandis que le troisième correspond à des agrégats non protégés. Ce spectre montre un épaulement apparaissant sur le pic L₃ du cobalt qui est caractéristique d'un oxyde de cobalt. Même sur le deuxième spectre correspondant à un

6. collaboration V. Dupuis, S. Zafeiratos

échantillon protégé par du carbone et recuit, on voit que les seuils ne présentent pas de trace d'oxydation visible.

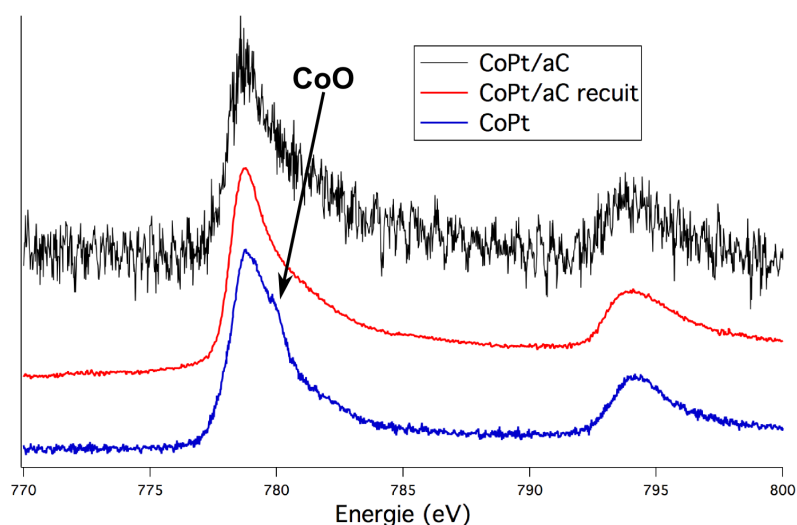


FIGURE 6.5: Spectres NEXAFS sur des couches de CoPt enrobées ou non dans une couche de carbone.

Des mesures d'XMCD au seuil L du cobalt ont également montré une signature du cobalt (métallique) sans trace d'épaule dû à une oxydation ou autre alliage. Des précédentes études dans d'autres matrices[18, 117, 118] ont montré des effets d'alliage et d'inter-diffusion de la matrice dans les premières couches de l'agrégat avec des matrices comme du MgO ou du niobium. Ceci ne semble pas être le cas pour le carbone amorphe. Une coquille d'oxyde autour des particules de CoPt est parfois visible en MET et a été identifiée sur des images haute résolution. Cette dernière apparaît occasionnellement après une exposition poussée sous le faisceau électronique (on perce le film de carbone voir figure 6.6).

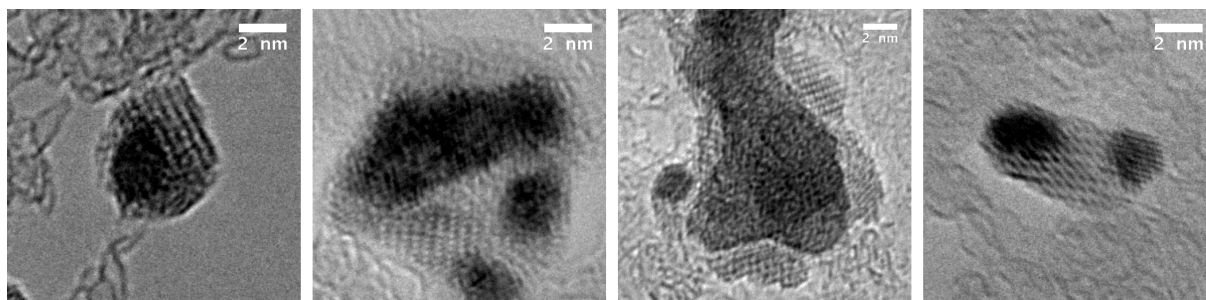


FIGURE 6.6: Coquille d'oxyde de CoPt observée en METHR sur des échantillons longuement irradiés sous le faisceau d'électrons.

Pour conclure, La matrice de carbone permet l'observation des nanoparticules même avec des couches multiples (études en transmission ou en tomographie HAADF). La structure de la matrice varie peu après recuit, le carbone graphitise partiellement pendant un recuit de 2h à 650°C. L'encapsulation des nanoparticules, en multicouche ou en couche 3D, permet d'éviter toute pollution des particules (pas d'oxydation ou d'effets d'alliage remarquables). Nous allons par la suite étudier des échantillons minces en microscopie électronique et épais pour des mesures magnétique de nanoparticules de CoPt en matrice de carbone.

Chapitre 7

Caractérisation des agrégats en matrice

Après avoir caractérisé la matrice, nous allons nous intéresser au comportement des nanoparticules en matrice. Le choix d'une matrice de carbone est ici très profitable puisqu'il permet une observation aisée des particules en matrice. Dans un premier temps, nous allons étudier le comportement des histogrammes de taille des nanoparticules (avec ou sans sélection en taille) grâce à la microscopie conventionnelle cela en fonction de la densité de dépôt, de la taille des particules et du recuit pour des couches 2D d'agrégats. Puis le GISAXS nous permettra d'étudier la morphologie des particules sur un échantillon épais.

7.1 Rappels théoriques concernant la caractérisation d'un dépôt de particules sur une surface

Les nanoparticules sont déposées sur une surface de carbone amorphe pour une observation en MET. Ces couches diluées sont recouvertes ou non de carbone et peuvent être recuites. Nous allons décrire les grandeurs utiles pour caractériser la quantité de matière déposée sur les couches.

Plusieurs techniques permettent de connaître la quantité d'agrégats déposés. Pour la source sans sélection en taille, une micro-balance à quartz mesure directement la masse de matériau déposée en fonction du temps. Connaissant la densité du matériau on peut en déduire l'épaisseur équivalente déposée. En ce qui concerne la source avec sélection en taille, les particules déposées sont chargées. Un dispositif permet de mesurer un courant de dépôt, qui est relié au nombre de nanoparticules incidentes en fonction du temps. Cette technique nous renseigne sur la densité surfacique d'agrégats incidents mais pas directement sur la quantité de matière déposée : il est nécessaire de caractériser la taille des particules pour en déduire l'épaisseur équivalente.

Si l'on considère sur l'échantillon 2D une boîte de côté L (de préférence de grande taille), on définit e comme :

$$eL^2 = V_{tot} = N \int Vg(V)dV \quad (7.1)$$

avec N le nombre total d'agrégats dans la boîte et $g(V)$ la distribution en taille des particules. e représente l'épaisseur qu'occuperait la matière contenue dans les agrégats si elle était répartie de manière homogène sur la surface. Pour un dépôt 2D, en notant n la densité surfacique de nanoparticules on a $N = nL^2$ et donc :

$$e = n\bar{V} \quad (7.2)$$

Une observation MET nous permet de connaître n et d'évaluer \bar{V} , comme nous le verrons plus tard, et donc d'avoir une bonne estimation de l'épaisseur équivalente. On remarque que si on est en présence de dimères, particules issues de la coalescence de deux agrégats sur le substrat, il y a deux façons de calculer e : soit on détermine n et \bar{V} pour les agrégats incidents, soit on utilise directement la densité et le volume moyen des particules observées sur l'échantillon (ce qu'on fait en pratique).

La morphologie du dépôt varie en fonction de la densité d'agrégats déposées. La distance au premier voisin¹ et la proportion de monomères en dépendent (voir plus loin). Le processus de dépôt d'agrégat peut être considéré comme un processus de Poisson. Ainsi, le nombre de particules déposées sur une surface S suffisamment grande, comme un ensemble d'images de microscopie, sera distribué selon une loi normale centrée sur $N_{\text{moy}} = nS$ et d'écart-type $\sqrt{N_{\text{moy}}}$. Il existe toujours une probabilité non nulle que deux agrégats se touchent sur la surface et forment un dimère, trimère etc. Il faut donc dans notre définition de la densité différencier deux densités : la densité incidente et la densité observée (qui prend en compte les n -mères). Dans notre cas, on considère des échantillons 2D observés par MET, avec N_{tot} le nombre d'agrégats observés sur k images de dimensions $L \times l$. On note ρ la densité observée, qu'il est souvent nécessaire de mesurer pour calculer l'épaisseur équivalente de l'échantillon à l'aide du volume moyen des agrégats après coalescence. En prenant en compte l'exclusion des agrégats sur le bord des images, on trouve :

$$\rho = \frac{N_{\text{tot}}}{k(L - \bar{D})(l - \bar{D})} \quad (7.3)$$

De plus, si on considère x la proportion de monomères observés sur la surface et qu'on néglige les particules plus grosses que les dimères (trimères etc.), on peut calculer la densité déposée comme étant² :

$$n = \frac{(2 - x)N_{\text{tot}}}{k(L - \bar{D})(l - \bar{D})} = (2 - x)\rho \quad (7.4)$$

On voit que pour évaluer ces grandeurs (surtout e) nous avons besoin de déterminer le diamètre ou le volume des nanoparticules. Or la microscopie nous renseigne uniquement sur la surface projetée des particules. Nous allons par la suite discuter de différentes hypothèses nous permettant de passer de la surface projetée à un diamètre et un volume équivalent. Dans un premier temps, nous allons brièvement décrire les histogrammes de taille des échantillons non triés en taille, puis nous discuterons plus en profondeur des particules sélectionnées en taille.

7.2 Agrégats non sélectionnés en taille

D'après le processus de croissance des agrégats[119] la distribution du volume des nanoparticules est lognormale. On peut écrire :

$$g(V) = \frac{1}{w_V \sqrt{2\pi}} \frac{1}{V} \exp \left(-\frac{1}{2} \left[\frac{\ln(V/V_0)}{w_V} \right]^2 \right) \quad (7.5)$$

Si on considère les agrégats comme sphériques, les distributions de surface projetée et de diamètre sont aussi des lognormales soit :

$$f(D) = \frac{1}{w_D \sqrt{2\pi}} \frac{1}{D} \exp \left(-\frac{1}{2} \left[\frac{\ln(D/D_0)}{w_D} \right]^2 \right) \quad (7.6)$$

1. On peut montrer que pour un dépôt aléatoire 2D, la distance centre à centre moyenne vaut $\bar{d} = 0,5\sqrt{n}$.
 2. On peut aussi écrire $\rho \simeq xn$.

avec :

$$D_0 = \left(\frac{6V_0}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \text{ et } w_D = \frac{1}{3}w_V \quad (7.7)$$

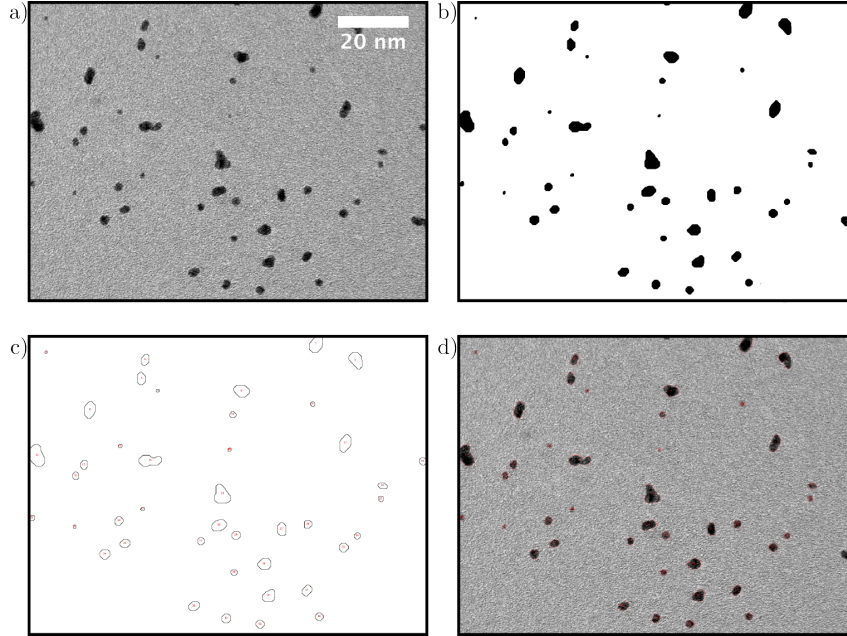


FIGURE 7.1: Procédure de traitement d'une image de microscopie électronique en transmission conventionnelle pour déterminer l'historgramme de taille de l'échantillon. De gauche à droite et de haut en bas : image brute, image binaire, affichage des contours puis assemblage des contours sur l'image brute pour vérification.

On peut rappeler que pour cette forme de distribution, la valeur maximum x_{\max} n'est pas la valeur moyenne \bar{x} qui est elle aussi différente du centre de la distribution ou valeur médiane x_0 : on a : $x_{\max} < x_0 < \bar{x}$.

En pratique on ne mesure pas directement la distribution mais on a accès à un histogramme de surfaces projetées correspondant au nombre de particules par classe de taille. Les observations au microscope nous donnent une image, calibrée en taille, des surfaces projetées des agrégats. Le traitement de l'image (voir figure 7.1) consiste à la binarisation de celle-ci puis à l'évaluation de l'aire de chaque particule grâce à un programme informatique³. Au final, une liste de particules est créée avec pour chacune son aire et la valeur de son petit et de son grand axe dans le modèle d'une ellipse (voir section suivante). L'historgramme de surface est tracé, et grâce à certaines hypothèses, les histogrammes de diamètre ou de volume ($h(X)$ avec $X=S, D$ ou V). En pratique on mesure le nombre de particules telles que : $x \in [X - a, X + a]$, avec a la largeur des classes de l'historgramme. On en déduit donc :

$$h(X) = N_{\text{tot}} \int_{X-a}^{X+a} f(x) dx \quad (7.8)$$

Si on effectue un changement de variable $u = \frac{\ln(x/x_0)}{w\sqrt{2}}$, on peut écrire :

$$h(X) = \frac{N_{\text{tot}}}{2} [\text{erf}(z_2) - \text{erf}(z_1)] \quad (7.9)$$

3. ImageJ

avec $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du$ et

$$z_1 = \frac{1}{w\sqrt{2}} \ln\left(\frac{X-a}{x_0}\right) \quad \text{et} \quad z_2 = \frac{1}{w\sqrt{2}} \ln\left(\frac{X+a}{x_0}\right) \quad (7.10)$$

Si la taille des classes est très petite $h(X)$ tend vers $f(X)$, mais l'utilisation de $h(X)$ est plus précise car elle permet de prendre en compte la largeur des classes (qui peut ainsi être modifiée à volonté).

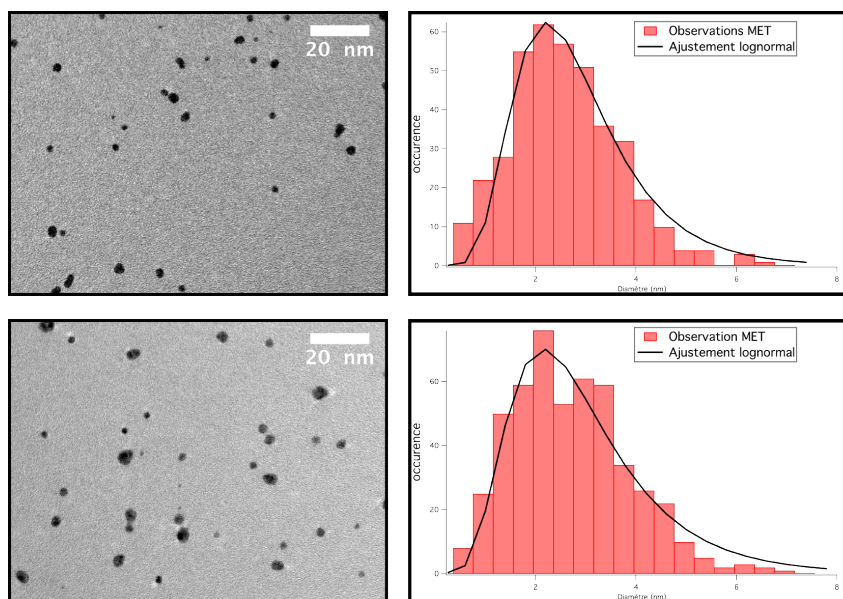


FIGURE 7.2: Image de microscopie électronique à transmission et histogramme de diamètres correspondant : en haut directement après dépôt, en bas après recuit de l'échantillon.

La figure 7.2 représente la micrographie et l'histogramme des diamètres équivalents d'un échantillon de particules de CoPt recouvert de carbone amorphe. La fonction lognormale ajustant au mieux l'histogramme des tailles de la figure 7.2 est définie par un diamètre médian de $2,6 \pm 0,1$ nm et une dispersion de $0,42 \pm 0,04$, ce qui correspond à un diamètre moyen d'environ 2,9 nm et une déviation standard de l'ordre de 1,2 nm. Le traitement des images MET permet de calculer que le dépôt correspond dans ce cas à une densité de $2900 \text{ agrégats} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ et une épaisseur équivalente de 0,69 Å.

Après recuit 2h à 450°C , nous avons observé les couches d'agrégats en MET, l'histogramme des tailles correspondant peut s'ajuster par une fonction lognormale avec comme paramètres : un diamètre médian de $2,7 \pm 0,1$ nm et une dispersion de $0,47 \pm 0,04$. La densité d'agrégats observée est de $2680 \text{ agrégats} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. La faible différence des diamètres médians ne paraît pas significative au vu de l'incertitude. Celle-ci est discutée plus longuement dans la section suivante. On peut par contre comparer les densités des deux échantillons grâce à un test statistique et ainsi affirmer qu'elles ne sont pas significativement différentes. Il n'y a donc ni coalescence ni diffusion significative lors du recuit.

7.3 Agrégats sélectionnés en taille

La source de nouvelle génération permet de choisir la taille moyenne des agrégats dans une gamme allant de 1,5 nm à 5 nm de diamètre. Nous allons étudier l'impact du recuit, de la taille

et de la densité du dépôt sur des couches 2D d'agrégats de CoPt.

7.3.1 Histogrammes de taille

Les dépôts d'agrégats triés en taille ont des histogrammes de surface projetée qui s'ajustent très bien avec une fonction gaussienne. Ceci est cohérent avec les travaux antérieurs[120] qui ont montré que le quadrupole électrostatique avait une fonction de transmission en forme de cloche proche d'une gaussienne. On fait l'approximation qu'à la fois la distribution de surface et la distribution de volume et diamètre équivalent sont des gaussiennes. Cette approximation n'est valable que dans le cas d'une faible dispersion relative et elle se trouve bien vérifiée expérimentalement. Ceci implique que D_0 peut être confondu avec \bar{D} et que l'on peut de plus considérer que :

$$S_0 = \frac{\pi D_0^2}{4} \quad \text{et} \quad \frac{\sigma_S}{\bar{S}} \approx 2 \frac{\sigma_D}{\bar{D}} \quad (7.11)$$

et que

$$V_0 = \frac{\pi D_0^3}{6} \quad \text{et} \quad \frac{\sigma_V}{\bar{V}} \approx 3 \frac{\sigma_D}{\bar{D}} \quad (7.12)$$

On rappelle l'expression d'une gaussienne :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x-x_0}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (7.13)$$

Ici, x_0 est à la fois la valeur la plus probable, la médiane et la moyenne, σ est l'écart-type.

De la même façon que pour une distribution lognormale, on peut écrire :

$$h(X) = N_{tot} \int_{X+a}^{X-a} f(x) dx \quad (7.14)$$

avec a la largeur des classes de l'histogramme $h(X)$. En effectuant le changement de variable $t = \frac{(x-x_0)}{\sqrt{2}\sigma}$ on obtient :

$$h(X) = \frac{N_{tot}}{2} [\text{erf}(z_2) - \text{erf}(z_1)] \quad (7.15)$$

avec :

$$z_1 = \frac{X - a - x_0}{\sqrt{2}\sigma} \quad \text{et} \quad z_2 = \frac{X + a - x_0}{\sqrt{2}\sigma} \quad (7.16)$$

La figure 7.3 montre une image de dépôt 2D d'agrégats de CoPt avec une sélection en taille, à comparer à la figure 7.2. On remarque que l'ajustement se fait bien avec une gaussienne. Cet échantillon particulièrement dilué permet de voir l'efficacité du sélecteur électrostatique de la source d'agrégat. Les paramètres de l'ajustement pour une tension de déviation de 150 V sont un diamètre moyen de 2,38 nm et un écart-type de 0,20 nm, ce qui correspond à une dispersion relative de 8%. Cette valeur est de cinq à six fois plus faible que pour des échantillons d'agrégats non triés.

Nous avons besoin de bien connaître la distribution de taille des agrégats, non seulement en surface mais aussi en volume pour pouvoir déterminer l'épaisseur équivalente déposée. Nous avons voulu connaître les tailles que nous pouvions obtenir avec la source d'agrégats, les largeurs des distributions de taille, la répétabilité de la sélection sur plusieurs échantillons, mais aussi l'impact d'un recuit. Des grilles de microscopies servant de référence avant et après chaque échantillon épais dédié à des mesures magnétiques ou structurales nous ont permis d'étudier ces différents aspects.

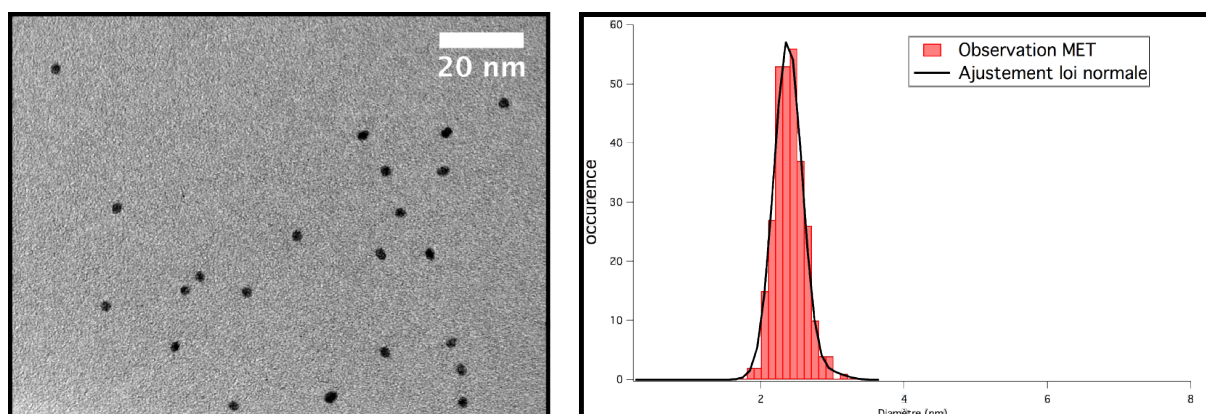


FIGURE 7.3: Image de microscopie électronique à transmission et histogramme de diamètres correspondant sur des nanoparticules de CoPt sélectionnées en taille.

7.3.2 Variation de la taille des agrégats

Dans un premier temps, nous avons voulu vérifier que nous retrouvions bien la forme de la distribution de taille des nanoparticules non triées (lognormale) en mesurant le taux de dépôt (courant mesuré en aval du sélecteur de masse) en fonction de la tension de déviation du générateur d'agrégat. La courbe (figure 7.4) présente une forme se rapprochant d'une distribution lognormale.

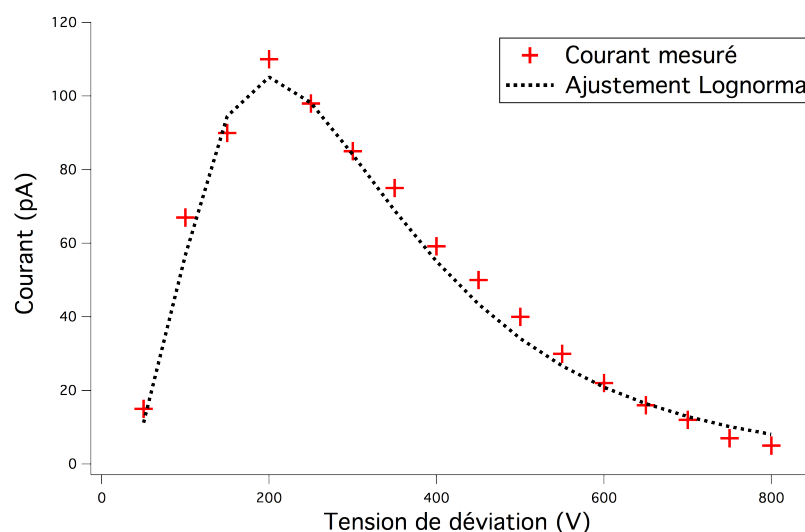


FIGURE 7.4: Courant de dépôt des agrégats en fonction de la tension de déviation du sélecteur.

Nous allons dresser un tableau récapitulatif des tailles étudiées avec, pour chaque tension de déviation, le résultat de l'ajustement par une distribution de taille bimodale (c'est-à-dire une gaussienne pour les monomères et une gaussienne pour les dimères). Ce tableau, qui servira de base à la discussion suivante, peut être illustré par des images (figure 7.5) correspondant aux tensions de sélection appliquées au quadrupole électrostatique.

Comme on peut le voir sur la figure 7.5, la taille des agrégats augmente bien avec la tension de sélection, conformément à ce que l'on attend. On remarque aussi que la forme des agrégats évolue avec la taille : les contours des particules deviennent de moins en moins circulaires.

Tension	e_{equ} (Å)	\bar{D}_{mono} (nm)	σ_{mono} (nm)	\bar{D}_{di} (nm)	σ_{di} (nm)	prop. monomères
40 V	0,6	1,40	0,21	1,93	0,11	0,93
100 V	0,08	1,81	0,17	non	non	1
	0,15	2,07	0,19	non	non	1
150 V	0,12	2,37	0,19	3,0	0,2	0,96
	0,73	2,64	0,21	3,39	0,32	0,90
150 V*	0,51	2,32	0,25	3,15	0,33	0,90
	0,54	2,22	0,19	3,07	0,28	0,80
	0,63	2,33	0,22	3,19	0,21	0,80
300 V	0,26	2,94	0,18	3,68	0,36	0,92
	0,46	3,10	0,24	4,03	0,34	0,90
	0,46	3,00	0,22	3,87	0,25	0,87
	0,48	2,86	0,20	3,76	0,29	0,92
	0,51	3,00	0,22	3,87	0,25	0,87
	0,57	2,83	0,20	3,65	0,32	0,90
	1,21	2,99	0,25	4,02	0,39	0,79
	1,27	2,98	0,23	3,99	0,29	0,85
300 V*	0,63	3,11	0,26	4,14	0,18	0,93
500 V	1,16	3,50	0,20	4,70	0,32	0,9
	1,53	3,75	0,21	5,0	0,35	0,8
800 V	2,16	5,10	0,43	6,92	0,82	0,8
800 V*	2,21	5,18	0,26	6,82	0,34	0,8

TABLE 7.1: Tableau des échantillons 2D triés en taille étudiés en MET et des ajustements correspondants pour la distribution de taille. Les tensions suivies par une étoile correspondent à des échantillons recuits.

Cette évolution de forme peut s'expliquer par le processus de formation des agrégats. Dans le bloc source, le plasma créé à la surface du barreau par le laser est thermalisé par un flux d'hélium. Le temps que passent les nanoparticules dans le bloc source est déterminé par le volume de la chambre (nucléation de germes de quelques atomes). On rappelle que les nanoparticules métalliques ont une forme d'équilibre (polyèdre de Wulff : un octaèdre tronqué ici), qui, vu en MET conventionnelle, peut s'apparenter à une sphère. Une fois cette phase de nucléation homogène terminée, un autre processus apparaît : l'accrétion de particules primaires entre elles suite à leur mouvement brownien dans le gaz thermalisé, c'est la phase d'agrégation décrite par les équations couplées de Smoluchowski[119]. Ce processus produit des nanoparticules de plus grosse taille mais de forme moins sphérique[121] (jusqu'aux amas ramifiés). Pour ajuster la taille des nanoparticules nous avons dû prendre en compte cet effet de forme. En effet, nous avons accès en MET à la surface projetée des particules, de là nous devons en déduire leur volume et un diamètre équivalent (c'est-à-dire le diamètre d'une sphère de même volume). L'hypothèse de sphéricité n'est satisfaisante que pour les petites particules qui apparaissent circulaires en MET. Pour les grosses particules nous avons pris en compte leur forme en les considérant comme des ellipsoïdes (sortes de cigares reposant à plat sur la surface). Le processus de seuillage nous donne accès à la surface projetée et, grâce à un ajustement par une ellipse de cette surface, à deux valeurs correspondant au petit axe (a) et grand axe (b) de l'ellipse. Nous utiliserons donc la surface projetée S et le petit axe a de l'ellipsoïde pour calculer le volume et le diamètre équivalent de l'agrégat. On considère que la hauteur de la particule (dimension perpendiculaire au plan

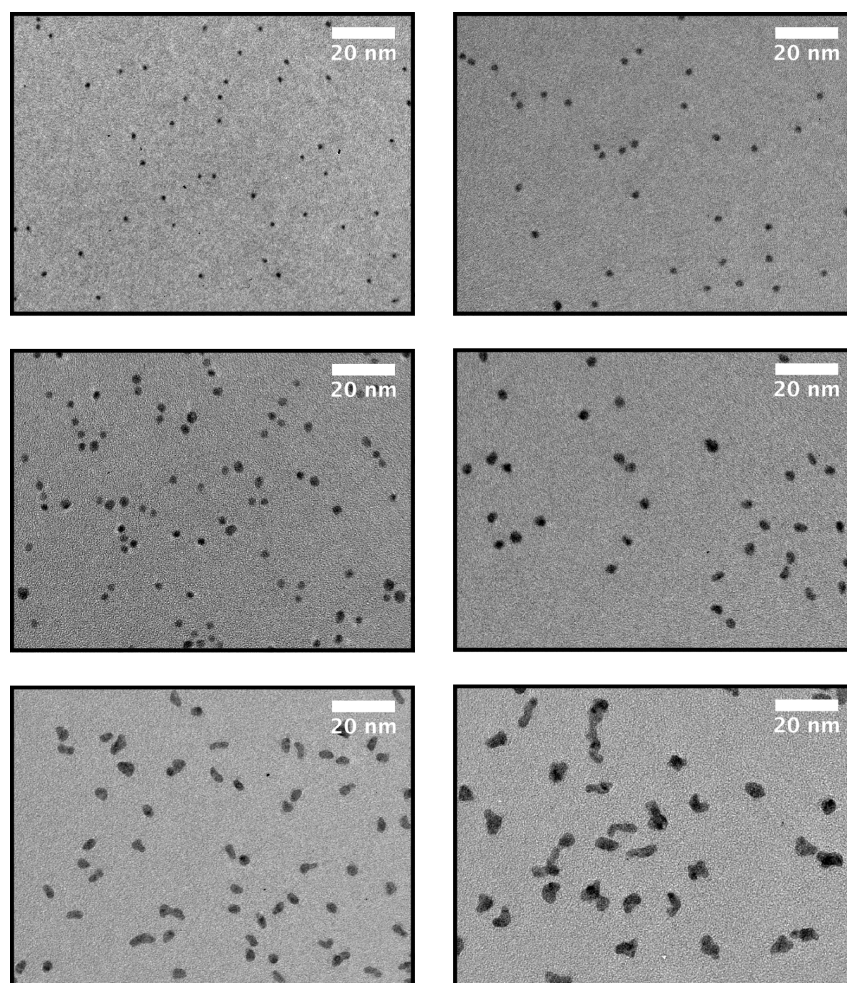


FIGURE 7.5: Différentes tailles d'agrégats correspondant (de haut en bas et de gauche à droite) à 40 V, 100 V, 150 V, 300 V, 500 V et 800 V.

d'observation) est égale au petit axe de cette ellipse. Nous avons donc comme évaluation du diamètre équivalent $D_{\text{equ}} = \left(\frac{4Sa}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$. Cet effet de forme est pris en compte dans nos ajustement d'histogrammes de taille. Pour comparaison, dans le cas de l'hypothèse sphérique $D_{\text{sph}} = \sqrt{4S/\pi}$ ce qui permet d'écrire $D_{\text{sph}}/D_{\text{equ}} = r^{1/6}$ où $r = b/a$ est le rapport d'aspect de l'ellipse ($r \geq 1$). On a donc toujours $D_{\text{equ}} \leq D_{\text{sph}}$.

Les séries d'images MET une fois binarisées et traitées nous donnent des histogrammes de taille (quelques exemples sont donnés dans la figure 7.6). Nous allons discuter les résultats des différents échantillons, obtenus dans les mêmes conditions expérimentales (pression d'hélium dans la source, puissance du laser et pression dans la chambre de dépôt).

Il est difficile d'estimer l'incertitude sur la détermination du diamètre équivalent moyen car elle dépend fortement des échantillons, il peut être hasardeux de comparer de légères variations de diamètre (inférieures à 0,1 nm) entre deux échantillons. En effet, plusieurs personnes traitant la même série d'images ne vont pas obtenir le même résultat, et ce qui est plus étonnant, une même personne traitant plusieurs fois la même série d'images non plus. En plus de l'incertitude due à la personne traitant les images, on peut ajouter une incertitude due à l'ajustement des histogrammes, à la forme des agrégats ou encore à l'étalonnage du microscope. En revanche,

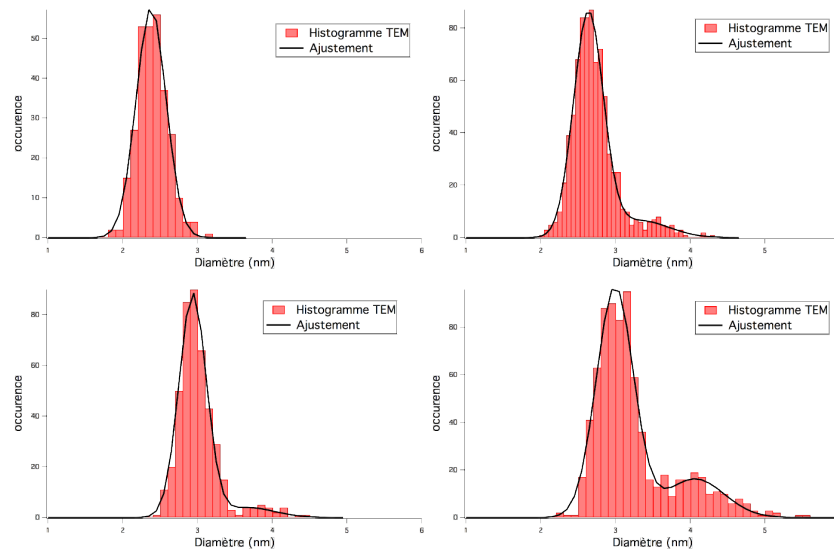


FIGURE 7.6: Histogrammes et ajustements correspondant à deux tensions de déviations : en haut 150 V et en bas 300 V. Les échantillons de droite présentent une densité d'agrégats plus importante que ceux de gauche.

l'information sur la largeur des pics ainsi que les tailles relatives des dimères par rapport aux monomères sont robustes. De même, la valeur de la densité surfacique d'agrégats peut être utilisée de manière fiable.

7.3.3 Réflexions sur les valeurs de diamètres moyens

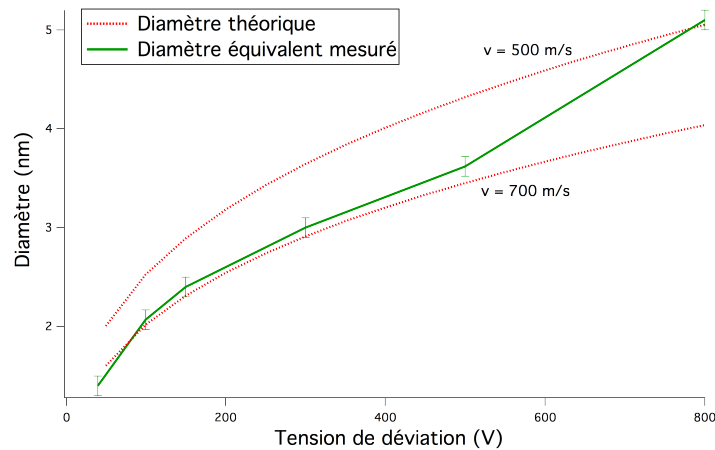


FIGURE 7.7: Diamètre équivalent des nanoparticules mesuré par METC et diamètre théorique en fonction de la tension de déviation du quadrupole électrostatique.

Le fonctionnement du déviateur électrostatique nous permet de calculer à l'avance le diamètre des nanoparticules attendu en fonction de la tension de déviation grâce à l'équation :

$$D_{\text{th}} = \left(\frac{2qU}{\rho_{\text{CoPt}} v^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (7.17)$$

avec U la tension du déviateur, v la vitesse des nanoparticules (supposée constante), q la charge des agrégats ($+e$) et ρ_{CoPt} la masse volumique du CoPt. Cette loi est tracée sur la figure 7.7 pour deux vitesses différentes, et comparée aux valeurs des diamètres équivalents issues de l'ajustement des histogrammes de taille.

On remarque que la courbe des diamètres équivalents mesurés s'écarte de la courbe théorique au fur et à mesure que la tension augmente. Nous ne connaissons malheureusement pas la vitesse des agrégats lors des différents dépôts. Néanmoins un glissement de vitesse a été précédemment mis en évidence[92, 122] : c'est-à-dire que les gros agrégats sont plus lents que les petits. Il est difficile de savoir si cet effet suffit à expliquer le décalage d'autant que les valeurs de D_{equ} sont entachées d'une certaine imprécision. L'évaluation du volume des particules à partir de la surface projetée est soumise à des hypothèses concernant leur forme. Nous allons détailler plusieurs hypothèses complémentaires jouant sur l'évaluation du volume (et donc du diamètre équivalent) et qui peuvent expliquer le décalage avec la courbe théorique :

- l'utilisation d'un modèle ellipsoïde nous permet de prendre en compte partiellement l'effet de la forme. Cependant, on remarque sur la figure 7.5 que pour des grosses particules (à partir de $V_{\text{dev}} \approx 500$ V), la forme n'est plus une simple ellipse mais tend vers une structure plus complexe (parfois ramifiée). Ceci apporte une erreur supplémentaire dans la détermination du diamètre et donc peut nous écarter de la courbe calculée ;
- on peut aussi considérer le cas d'un angle de mouillage entre la particule et le substrat, reflétant un mouillage partiel de l'agrégat. L'interface entre le substrat et l'agrégat serait donc une surface et non un point. Pour modéliser cet effet, on peut représenter la nanoparticule comme une sphère tronquée sur le substrat avec un angle de contact qui intervient dans le calcul du volume ;
- on voit aussi sur des images de microscopie des cas de coalescence partielle des particules ou encore deux agrégats en contact sur la surface. On peut modéliser ce cas par deux agrégats de forme sphérique qui coalescent partiellement (forme de gélule) ou pas du tout (forme de cacahuète).

Afin de s'affranchir de l'imprécision sur \bar{D}_{mono} et de l'ignorance de v , nous avons étudié les populations de dimères présents sur les échantillons. Le volume des dimères est par définition le double de celui des monomères. Le traitement des histogrammes doit nous apporter une information sur la forme des particules, indépendamment d'un glissement de vitesse. On remarque cependant qu'extraire la position du pic de dimère n'est pas toujours aisée : on voit sur la figure 7.6 (histogramme en haut à droite) que pour une tension de déviation de 150 V, le pic de dimère se situe dans le pied du pic de monomère, il est donc délicat à ajuster.

Dans l'hypothèse sphérique, puisque $V_{\text{dim}} = 2V_{\text{mono}}$, on a :

$$\bar{D}_{\text{dim}} = 2^{\frac{1}{3}} \bar{D}_{\text{mono}} \simeq 1,26 \bar{D}_{\text{mono}} \quad \text{et} \quad \bar{S}_{\text{dim}} = 2^{\frac{2}{3}} \bar{S}_{\text{mono}} \simeq 1,59 \bar{S}_{\text{mono}} \quad (7.18)$$

Pour un agrégat sphérique de 3 nm de diamètre on s'attendrait ainsi à avoir un dimère de 3,6 nm de diamètre. On voit dans le tableau que le diamètre des dimères expérimental est plus grand qu'attendu (de la même manière, pour un agrégat de 2,3 nm on attendrait $D_{\text{dim}} = 2,89$ nm). La valeur de la surface mesurée est toujours plus grande que la valeur théorique pour les cas sphériques. De même, on peut calculer d'après le tableau 7.1 que le rapport entre les deux volumes équivalents (hypothèse ellipsoïdale) est relativement constant et vaut environ 2,3. Lorsqu'on considère les différents modèles évoqués ci-dessus, on trouve qu'aussi bien un mouillage qu'un allongement de la particule dépendant de la taille peut rendre compte du rapport $\bar{S}_{\text{dim}}/\bar{S}_{\text{mono}}$ observé.

7.3.4 Proportion de dimères

On peut estimer grâce à la densité observée la proportion de dimères et de monomères d'un échantillon (dans l'hypothèse d'un dépôt 2D aléatoire). Si on pose $\eta = \rho\pi\bar{D}^2$, ρ étant la densité de particules sur l'échantillon, on peut écrire (tant que η est petit) :

$$x_{\text{mono}} = 1 - \frac{\eta}{2} - \frac{\eta^2}{12} \quad \text{et} \quad x_{\text{dim}} = \frac{\eta}{2} - \frac{\eta^2}{4} \quad \text{et} \quad x_{\text{tri}} = \frac{\eta^2}{3} \quad (7.19)$$

On remarque que les populations de n-mères évoluent comme η à la puissance $n - 1$: ceci explique qu'on peut souvent négliger les trimères et les particules plus grosses.

Si on effectue ces calculs pour nos échantillons, on voit qu'on évalue assez bien la proportion de dimères. Par exemple pour le premier échantillon du tableau à la tension de 150 V, le pourcentage de monomères déduit de l'ajustement est de 96%. La formule ci-dessus nous donne $x_{\text{mono}} \simeq 98\%$, $x_{\text{dim}} \simeq 2\%$ et $x_{\text{tri}} \simeq 0\%$ avec un diamètre moyen équivalent de 2,37 nm et une densité observée de 1619 agrégats/ μm^2 . Le modèle de dépôt aléatoire est donc très satisfaisant, ce qui implique que les agrégats ne diffusent pas (ou très peu) sur la surface.

Il nous faut prendre en compte aussi la probabilité qu'un agrégat doublement chargé soit dévié par le quadrupole électrostatique. Cet effet devrait se manifester par l'apparition sur les histogrammes d'un maximum secondaire autour de la valeur (si on considère les particules comme sphériques) : $D_{\text{double charge}} = 2^{\frac{1}{3}}D_{\text{simple charge}}$. Ce pic peut se comparer à un pic de dimère sauf qu'il devrait être tout le temps présent. Sur des échantillons suffisamment dilués nous ne remarquons pas de pics secondaires significatifs : on en déduit donc que ces agrégats sont en quantité négligeable.

7.3.5 Réflexions sur les valeurs de dispersion

Les distributions de taille de nanoparticules triées en taille possèdent généralement une dispersion relative en diamètre d'environ 7-8% d'après les mesures MET. Cette dispersion w_{mesure} provient de deux sources distinctes : la technique de tri des agrégats qui possède une dispersion propre (w_{tri}) et la méthode d'analyse des images qui en introduit une (w_{analyse}).

w_{tri} vient de la fenêtre de sélection du quadrupole électrostatique. Une simulation[120] montre que la sélectivité en énergie cinétique du quadrupole est de l'ordre de 15 à 20%. Ceci implique, en prenant comme hypothèse une vitesse constante et une forme sphérique des agrégats, une sélectivité en diamètre de l'ordre de 5 à 7%. On peut noter que w_{tri}/\bar{D} est indépendant de la taille des particules ; de plus, il faut considérer une distribution statistique de la vitesse des particules autour de la vitesse moyenne. Toutes ces considérations sont développées dans la thèse de Rola Alayan[92]. Nous considérons ici qu'il n'y a pas de variation de tension sur le déviateur ou sur les lentilles électrostatiques au cours du temps, de même que nous ne considérons pas de variation de la vitesse des agrégats due par exemple à une variation de pression dans la source. En effet, lors de la réalisation d'un échantillon épais, nous avons déposé des particules sur une grille MET à intervalles réguliers (toutes les heures approximativement sur un temps de dépôt total de 15 heures). L'analyse de cet échantillon ne montre pas de dispersion supplémentaire par rapport à un échantillon « rapide » (≈ 15 minutes).

w_{analyse} vient de la façon d'extraire des images de microscopie la surface projetée des nanoparticules et a deux sources. La procédure de binarisation peut s'avérer délicate suivant les conditions d'observation. Si le fond (signal du carbone) ne s'enlève pas facilement lors de la binarisation, il peut y avoir un problème d'identification des bords de la particule. Même si le traitement se déroule normalement, un facteur humain apparaît et on parle de dispersion de binarisation des images : w_{bin} . On remarque que cette erreur absolue est plus grande lors du

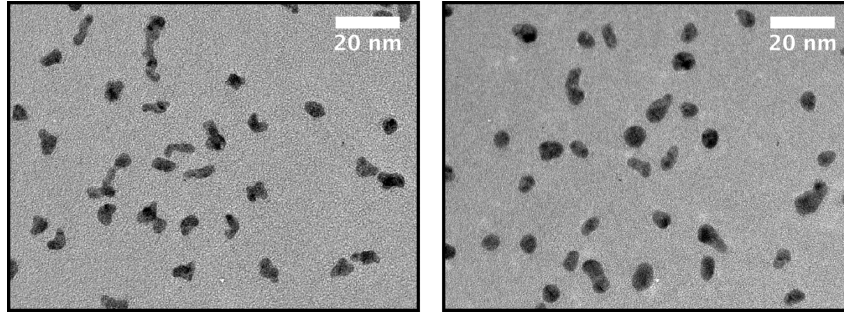


FIGURE 7.8: Effet du recuit sur la forme de gros agrégats. On remarque que les surfaces projetées des nanoparticules deviennent plus circulaires après recuit.

traitement de petites particules car leurs bords sont moins bien définis, par contre pour les gros objets, qui diffractent mieux on « résoud » plus facilement leurs bords. Si on prend une erreur systématique d'un pixel sur la détermination du bord de la particule on voit que $w_{\text{bin}}/\bar{D} \approx 1\%$ pour des particules de 5 nm et 13% pour des particules de 1,4 nm sur lesquels on fait plutôt une erreur de deux pixels. Une autre erreur, notée w_{forme} , discutée plus haut, concerne les hypothèses sur la forme des particules lors du calcul de diamètre équivalent. Comme on peut le voir sur les images des gros agrégats (tension de déviation $>$ à 300 V) et comme décrit plus haut, plus la taille des agrégats augmente moins leur forme est circulaire (si on considère la surface projetée). Ces nanoparticules sont issues de l'agrégation de particules plus petites dans le bloc source et n'ont pas de formes définies (de la « cacahuète » à l'amas ramifié). Cette erreur sur la détermination du diamètre équivalent implique un élargissement de la distribution en taille. Il est clair que pour des agrégats sphériques de petite taille le w_{forme} est négligeable, par contre pour des gros agrégats il devient prépondérant. Par exemple, si on regarde des particules sélectionnées avec une tension de 800 V et donc un diamètre moyen de 5,1 nm leur dispersion mesurée relative est de 8%. Pour le même échantillon recuit, la sphéricité des particules est améliorée, on fait donc moins d'erreur sur la forme, et la dispersion relative mesurée est réduite à 5% (voir figure 7.8).

La dispersion totale, somme quadratique des ces différentes sources d'erreur varie avec la tailles des particules : w_{tri} ne varie pas en relatif, w_{analyse} diminue fortement avec la taille sur des échantillons recuits car w_{bin} diminue et la forme des particules nous permet d'éviter de trop grosses erreurs sur la détermination d'un diamètre équivalent. En revanche, pour des petites tailles, w_{forme} devient négligeable mais w_{bin} est prépondérant. On peut écrire que :

$$w_{\text{mesure}}^2 = w_{\text{tri}}^2 + w_{\text{analyse}}^2 \quad (7.20)$$

qui s'écrit en valeurs relatives :

$$\frac{w_{\text{mesure}}}{\bar{D}} = \frac{w_{\text{tri}}}{\bar{D}} \sqrt{1 + \left(\frac{w_{\text{analyse}}}{w_{\text{tri}}} \right)^2} \quad (7.21)$$

Pour les grosses tailles, si on utilise des échantillons recuits, on a accès quasiment à une mesure directe de w_{tri} car w_{analyse} devient petit devant w_{tri} . La courbe de la figure 7.9 montre que pour des grandes tailles on tend vers une valeur limite de dispersion relative mesurée d'environ 5%. Ceci confirme les calculs de sélectivité en énergie du quadrupole électrostatique. Cette valeur de w_{tri} conjointement avec un w_{bin} de l'ordre de un ou deux pixels (0,1 à 0,2 nm) permet d'expliquer la valeur de w_{mesure} observée pour les petits agrégats. Toujours est-il que la dispersion réelle

intrinsèque du générateur d'agrégats triés en masse est de 5-6% quelle que soit la taille des particules.

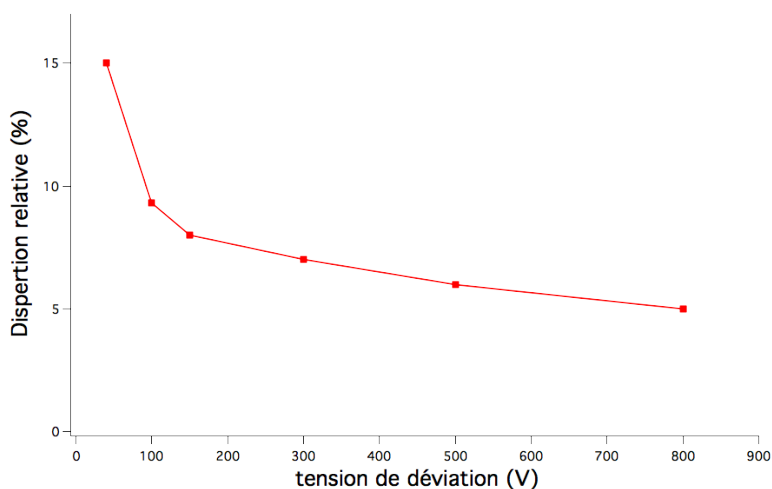


FIGURE 7.9: Dispersion relative de la distribution des surfaces projetées des nanoparticules en fonction de la tension de déviation du sélecteur électrostatique.

Si on considère maintenant la dispersion du pic de dimères, la théorie prédit une valeur proportionnelle à celle des monomères comme $\sigma_{D_{\text{dim}}} \simeq 0,89\sigma_{D_{\text{mono}}}$. Le pic des dimères doit donc en théorie être plus fin que le pic des monomères, ce qui n'est pas le cas ici. On peut expliquer ce phénomène : l'erreur sur la conversion de la surface projetée en diamètre ou volume équivalent (w_{forme}) est plus importante pour les dimères que pour les monomères. La dispersion de forme va ainsi élargir le pic de dimères. De plus, la statistique étant moins bonne (les dimères représentent au maximum 20% de la population d'agrégats sur nos couches), il est difficile d'ajuster précisément un pic de faible intensité.

7.4 Pour aller plus loin : mesures GISAXS

Les échantillons épais sont constitués de couches d'agrégats séparées par de la matrice. Nous ne parlerons pas ici des couches réalisées en co-dépôt qui, si elle sont suffisamment diluées, ne possèdent pas de dimères. L'étude des grilles MET réalisées avant et après chaque échantillon nous permet d'avoir une bonne estimation de la taille moyenne, de la dispersion de taille et de la proportion de dimères. Nous avons ici caractérisé un échantillon épais, constitué d'un empilement de 28 couches d'agrégats (d'épaisseur équivalente comprise entre 0,3 et 0,5 Å) alternées avec des couches de carbone (caractérisées au chapitre 6). Ici les agrégats ne sont pas triés en taille, et présentent donc une distribution de taille lognormale. L'échantillon étant trop épais pour la microscopie électronique en transmission, nous avons utilisé le rayonnement synchrotron et en particulier la technique de diffusion des rayons X à petit angle en incidence rasante. Cette technique nous renseigne essentiellement sur la taille des nanoparticules et sur leur rapport d'aspect c'est-à-dire le rapport entre le diamètre dans le plan et la hauteur de la particule. Elle pourrait nous permettre de caractériser plus en avant nos échantillons : distance au premier voisin, taille des amas d'agrégats etc. Mais la complexité des échantillons les rend peu adaptés à une étude complète (peu de signal car peu de matière, tache d'agrégats sur le substrat petite par rapport au faisceau de rayons-X etc). Néanmoins, L. Bardotti a pu ajuster les courbes,

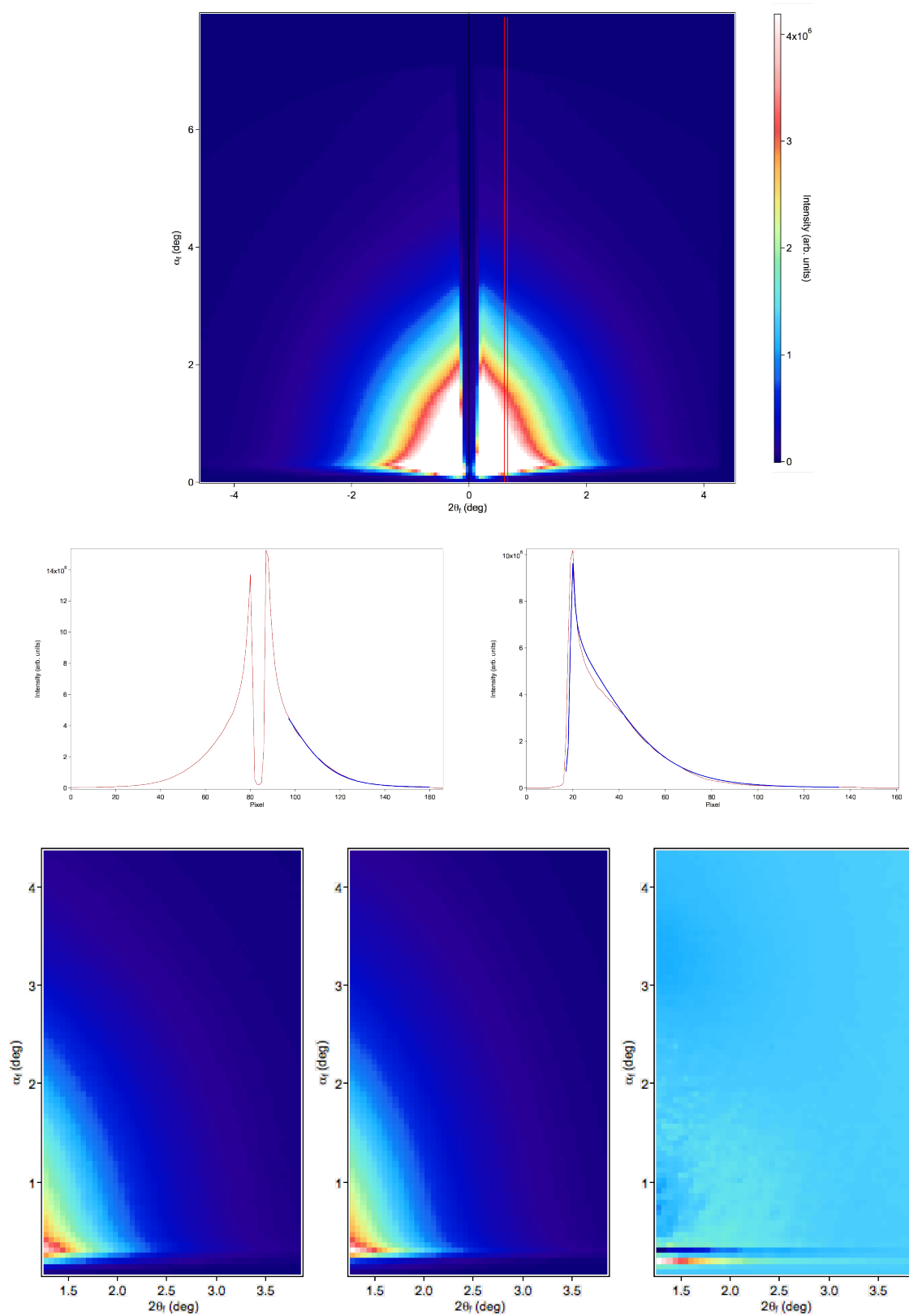


FIGURE 7.10: En haut : spectre de GISAXS d'un échantillon ${}^{\text{NT}}\text{CoPt}_{\text{CT}}^{\text{CRU}}$. Au milieu, ajustement des profils q_{\perp} et q_{\parallel} . En bas ajustement à deux dimensions (de gauche à droite : image expérimentale, ajustement et résidu).

avec l'aide de D. Babonneau, pour en déduire une valeur de diamètre médian, de largeur de la distribution, et du rapport hauteur sur diamètre.

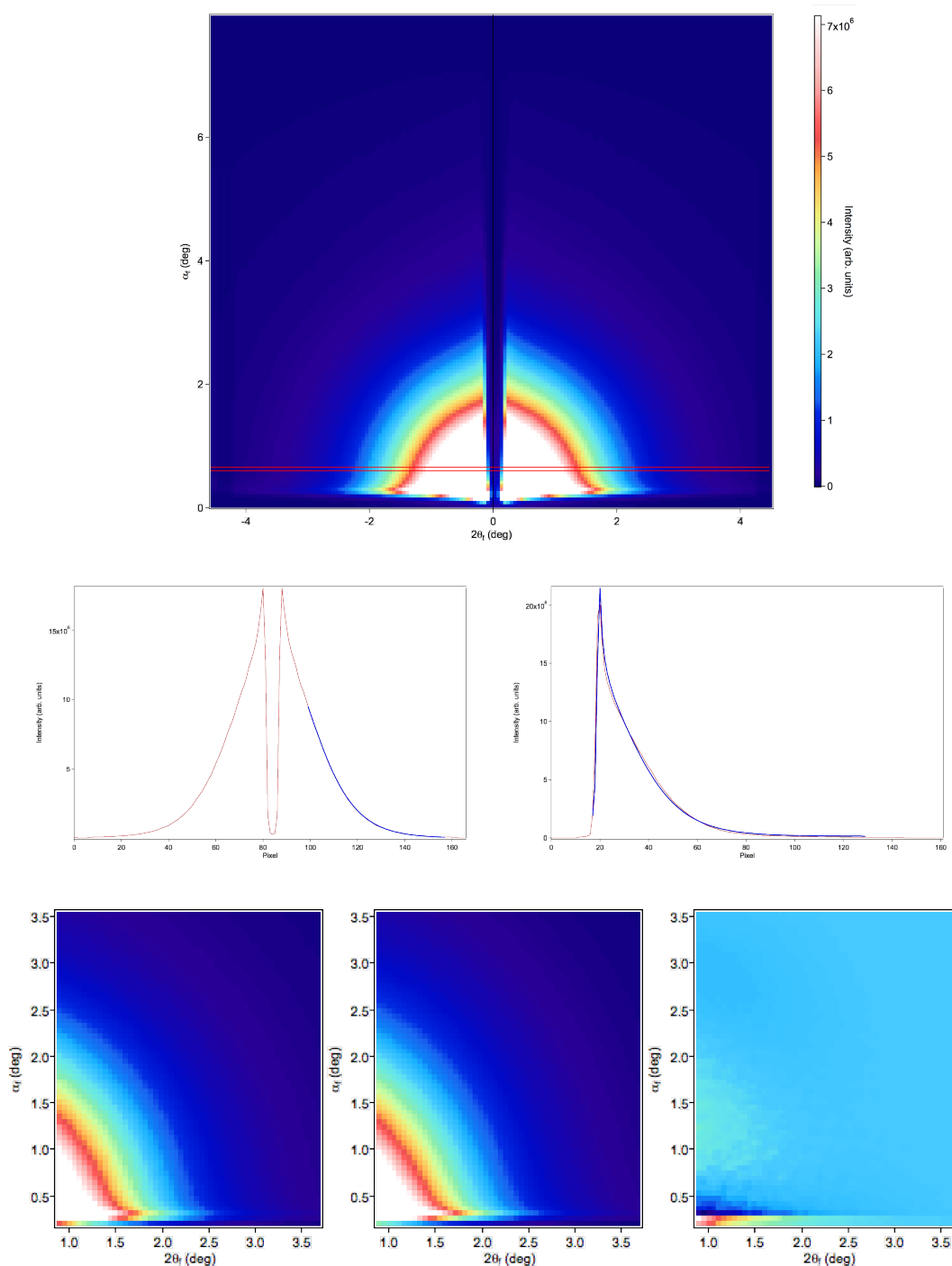


FIGURE 7.11: En haut : spectre de GISAXS d'un échantillon $\text{NTCoPt}_{\text{CT}}^{\text{cuit}}$. Au milieu, ajustement des profils q_{\perp} et q_{\parallel} . En bas ajustement à deux dimensions (de gauche à droite : image expérimentale, ajustement et résidu).

Nous avons étudié deux échantillons : le premier après dépôt (« cru »), le deuxième recuit 2h à 450°C . L'ajustement des spectres de GISAXS (voir figure 7.10) pour l'échantillon $\text{NTCoPt}_{\text{CT}}^{\text{cru}}$

et $\text{NTCoPt}_{\text{CT}}^{\text{recuit}}$ est résumé dans le tableau 7.2 et nous permet de retrouver les données obtenues par MET.

Échantillon	D_{median} (nm)	w	$\frac{H}{D}$
$\text{NTCoPt}_{\text{cru}}^{\text{CT}}$	2,58	0,45	0,65
$\text{NTCoPt}_{\text{recuit}}^{\text{CT}}$	2,6	0,45	0,83

TABLE 7.2: Résultats des ajustements de données GISAXS.

On remarque plusieurs choses : le diamètre médian ne varie pas de façon significative avant et après recuit de l'échantillon, ce qui confirme à nouveau que le carbone est une bonne matrice permettant d'éviter la coalescence entre agrégats. On voit aussi que le rapport hauteur des particules sur leur diamètre augmente. Cela va dans le même sens que nos observations en microscopie conventionnelle : les agrégats après recuit deviennent de plus en plus sphériques. On peut discuter de cette évolution car la valeur avant recuit paraît petite. La valeur déterminée par cet ajustement est indépendante de la taille, or on a montré précédemment qu'il y avait vraisemblablement un effet de la taille sur le mouillage des particules (aplatissement). La valeur de H/D dépend donc *a priori* de la taille comme cela a pu être observé[39, 123]. Comme les particules qui ont un rapport H/D le plus petit doivent être les plus grosses, elles peuvent contribuer à faire diminuer la valeur de H/D global puisqu'elles ont grand pouvoir de diffusion et qu'elles sont en nombre relativement important (distribution lognormale). Il serait intéressant de réaliser le même type de mesures avec des échantillons triés en taille, avec plusieurs tailles et densités pour déterminer l'évolution du rapport H/D et ainsi conclure sur le mouillage des particules⁴.

7.5 Composition des agrégats

A priori la composition des agrégats correspond à celle du barreau vaporisé dans la source d'agrégats. D'après le processus statistique de formation des particules, la dispersion de composition attendue pour un agrégat typique de 800 atomes (environ 3 nm de diamètre) doit être approximativement de 5%, c'est-à-dire que la stœchiométrie des particules devrait se situer (pour un barreau de composition équi-atomique) entre 0,47 et 0,53. Lorsqu'on souhaite caractériser la composition des agrégats de CoPt, deux questions se posent. Quelle est la composition moyenne des agrégats au sein d'un échantillon ? Quelle est la dispersion de composition, c'est-à-dire la variabilité d'une particule à l'autre ?

Nous avons facilement accès à la composition moyenne des particules par Rutherford back scattering (RBS) ou à l'aide de mesures EDX sur une assemblée de particules, mais la quantification de la distribution de composition est moins aisée.

Nous⁵ avons effectué des mesures de RBS sur un échantillon de 28 couches de CoPt intercalées par du carbone. La composition atomique moyenne dans cet échantillon est de 54% de cobalt et 46% de platine. En EDX, sur une assemblée de particules (sans focalisation du faisceau électronique), nous obtenons strictement la même valeur moyenne.

Une mesure de la composition de particules individuelles est difficile. En effet, outre la difficulté de l'exercice dans le cas de particules de 2-3 nm de diamètre, des mesures d'EDX laissent apparaître une évaporation du cobalt sous le faisceau d'électrons : comme nous le verrons plus tard dans le chapitre 8, un temps d'exposition d'à peine dix secondes peut provoquer une

4. De telles mesures ont en réalité été effectuées à l'ESRF sans donner de résultats concluants.

5. B. Canut, INL.

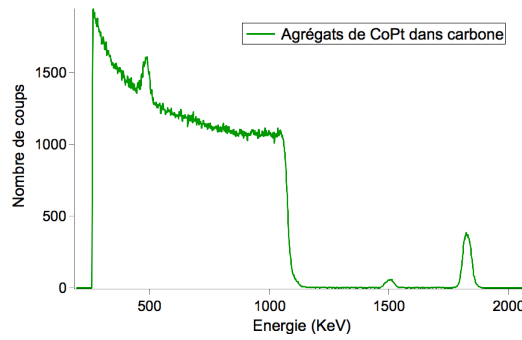


FIGURE 7.12: Mesure RBS d'un échantillon multicouches de CoPt en matrice de carbone.

diminution du rapport atomique Co/Pt de 30%. Il nous faut donc trouver une méthode indirecte permettant de quantifier, ou au pire de détecter la dispersion de composition lorsqu'elle est importante (c'est-à-dire bien plus grande qu'attendue).

Lors des études de caractérisation des particules, les signes d'une grande dispersion de composition pourraient s'observer :

- sur les mesures de diffraction X effectuées sur des échantillon épais : une grande dispersion de composition impliquerait une dispersion importante sur le paramètre de maille des particules ;
- en METHR, où la présence de particules très riches en platine ou cobalt serait visible ;
- sur les mesures magnétiques (cycles haute température) puisqu'une dispersion de composition correspond à une dispersion de l'aimantation des particules.

De plus, si la composition s'écarte trop de $x = 0,5$, le diagramme de phase montre qu'il n'y a en principe pas de possibilité d'obtenir la phase $L1_0$ (phase $L1_2$ ou $A1$ ou biphasage voir chapitre 1). D'après les résultats présentés dans la suite de ce manuscrit, on peut écarter l'hypothèse d'une large dispersion de composition. Néanmoins, la valeur précise de cette dispersion est délicate à évaluer et on considérera, pour simplifier, que les agrégats de CoPt synthétisés au PLYRA ont une stœchiométrie moyenne de $0,5 \pm 0,1$.

Une solution possible pour la mesure de cette dispersion de composition est l'utilisation de la technique HAADF (voir chapitre 3). En effet, cette technique d'imagerie est sensible au numéro atomique de l'espèce chimique des constituants d'une particule : il est donc en principe possible de déterminer, de manière automatique et pour un grand nombre de particules, la composition chimique d'agrégats individuels à partir de l'intensité sur l'image HAADF. Des travaux préliminaires dans ce sens ont été engagés et constituent une perspective intéressante de ce travail de thèse.

Pour conclure sur ce chapitre, une étude complète a permis de maîtriser les condition de dépôt en terme de taille de nanoparticules et de densité (surfactive ou volumique). Ces conditions de dépôt vont servir dans la suite de cette étude à l'élaboration d'échantillons avec différentes tailles et densité pour l'étude de la transition structurale $A1$ vers $L1_0$.

Troisième partie

Structure des agrégats de CoPt

Chapitre 8

Mise en évidence de la phase $L1_0$ et quantification de l'ordre chimique d'une particule unique

8.1 Comment mesurer l'ordre chimique de nanoparticules en MET ?

Le problème de la mise en évidence de structures ordonnées dans des nanoparticules n'est pas nouveau[8–13], et on trouve dans la littérature un grand nombre d'études mettant en jeu différentes approches. Avant de les passer en revue brièvement, nous tenons à préciser une spécification très importante du cas que nous entendons traiter : la taille des nanoparticules est petite, typiquement entre 2 et 5 nm. Nous verrons que cela pose certaines difficultés. D'autre part, il n'est pas seulement question de détecter la mise en ordre, mais, dans la mesure du possible, de mesurer quantitativement le degré d'ordre.

D'une manière générale, la mise en ordre dans un alliage peut aisément s'identifier par :

- l'abaissement de symétrie qui conduit à l'apparition de réflexions supplémentaires en diffraction (raies de surstructure) ;
- une déformation de la maille[124] (« tétragonalisation » de la maille A1 désordonnée lors de la mise en ordre $L1_0$ dans notre cas).

Les techniques essentielles¹ permettant d'étudier ces deux caractéristiques en MET sont :

1. la diffraction électronique classique, *i.e.* en faisceau incident parallèle : la mise en ordre $L1_0$ présentant peu de réflexions de surstructure, il est nécessaire d'observer les agrégats selon des directions cristallographiques particulières permettant d'exciter ces ondes, pour un cubique à faces centrées il faut que h , k et l soient de même parité. Cette technique peut s'appliquer à une région large (diffraction conventionnelle) ou réduite de quelques nanomètres en mode « nano-diffraction » ;
2. la diffraction en faisceau convergent. À ce stade il est utile de préciser rapidement ce que l'on peut entendre par « faisceau convergent », ou CBED[125]. Si le faisceau électronique est suffisamment convergent, des informations cristallographiques supplémentaires apparaissent dans les clichés. Notamment, pour un angle de convergence de l'ordre du degré,

1. S'agissant de nanoparticules, nous écartons de cette discussion les méthodes les plus classiques, de type imagerie conventionnelle des défauts d'ordre éventuels (parois d'antiphase, domaines, structures à longue période) qui ne pourront s'appliquer ici principalement par manque de résolution.

c'est-à-dire voisin des (ou supérieur aux) angles de diffraction de Bragg, des lignes de manque et d'excès d'électrons (« lignes de HOLZ ») apparaissent dans les disques de diffraction, qui peuvent permettre des mesures précises de paramètres cristallins, donc sensibles à la tétragonalisation ;

3. l'imagerie à haute résolution (METHR), visualisant le contraste différent des colonnes atomiques Co et Pt (s'agissant d'un cas de mise en ordre permettant, dans des directions cristallographiques adéquates, de projeter des colonnes de nature chimique entièrement différentes), et *a priori* permettant également des mesures dimensionnelles précises mettant en évidence les distorsions de la maille induites par la mise en ordre ;
4. l'imagerie HAADF en contraste de Z atomique, conduisant à la même différenciation que la METHR.

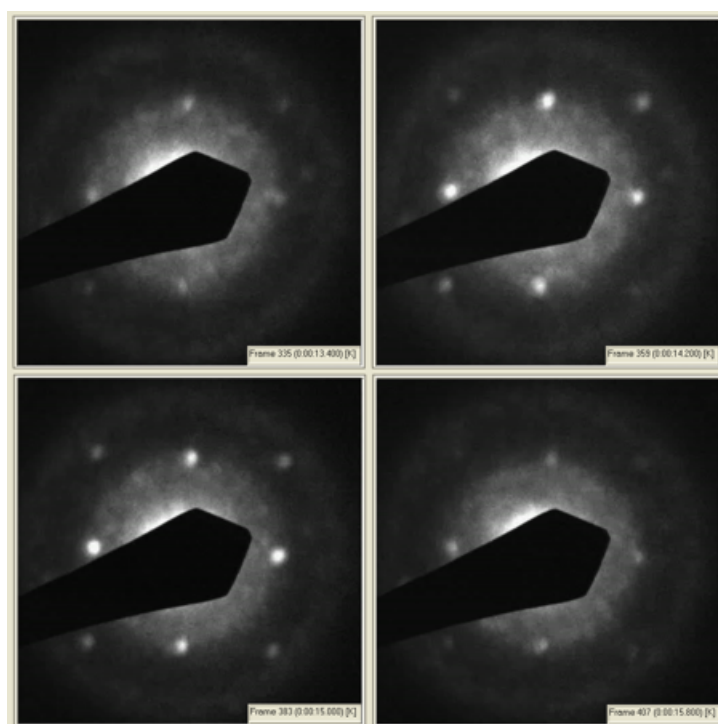


FIGURE 8.1: Trames extraites d'une séquence vidéo enregistrée en mode nano-diffraction sur une nanoparticule CoPt individuelle de moins de 3 nm non recuite (MET 200 kV, JEOL 2010F). L'intervalle de temps entre chaque image est de 0,8 secondes, et l'on constate une variation d'orientation marquée de la particule sous le faisceau électronique.

Ces techniques générales ont toutes été appliquées à des situations de nanoparticules dans différents systèmes. Il y a dans la littérature un grand nombre d'études concernant des nanoparticules d'alliage, nous allons ici en faire une liste non exhaustive : en ce qui concerne le CoPt dans les références : [1, 15–28], pour le FePt : [35–39, 44–58]. Nous avons donc cherché à les mettre en œuvre dans notre étude avec l'ambition de mesurer quantitativement le degré d'ordre chimique (donc pas seulement d'identifier qualitativement la phase ordonnée). En réalité, la spécification essentielle rappelée concernant la petite taille de nos objets s'est avérée une contrainte rédhibitoire pour la plupart d'entre elles : nous allons illustrer cette conclusion dans la section suivante 8.2, avant de nous concentrer sur la seule technique qui nous a paru applicable ici, *i.e.* la METHR (section 8.3). La manière de dépouiller les informations obtenues par

METHR sera présentée dans la section 8.4.

8.2 Échec des techniques usuelles de détection de l'ordre $L1_0$ dans les nanoparticules de CoPt

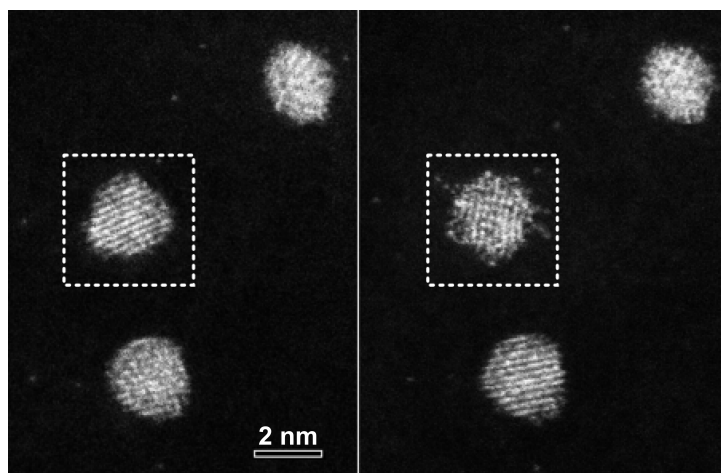


FIGURE 8.2: Image HAADF atomique de nanoparticules CoPt. Le cadre en pointillés repère une zone ayant servi à la mise au point de l'image pendant quelques secondes : on note le dommage important causé par le faisceau intense à la nanoparticule (microscope Titan 300 kV, Minatec-Grenoble).

8.2.1 Diffraction électronique

La méthode la plus simple pour mettre en évidence l'ordre $L1_0$ dans nos particules consiste en l'étude des diagrammes de diffraction en mode conventionnel. Compte-tenu de la taille nanométrique des objets étudiés, la diffraction en faisceau parallèle ne peut en réalité s'appliquer qu'à une collection importante d'agrégats, afin de produire des diagrammes d'anneaux. La difficulté majeure est qu'immanquablement les nanoparticules coalescent lors du recuit de mise ordre si leur densité est importante (comme on le souhaiterait pour obtenir des diagrammes avec un bon rapport signal-sur-bruit). Ainsi, dans nos conditions expérimentales d'observation adéquate de nanoparticules individualisées, nous n'avons pas pu appliquer cette méthode simple. Un exemple de tels clichés est donné dans [18, 19]. La seconde méthode applicable en mode diffraction concerne la nano-diffraction. Nous avons cherché à appliquer cette méthode, mais nous avons rencontré deux types de problèmes :

- d'une part, la stabilité des particules sous le faisceau focalisé, donc nanométrique et intense, s'est avérée insuffisante pour prétendre, *in fine*, mesurer précisément les intensités de taches de diffraction afin de quantifier le degré d'ordre des nanoparticules. Une illustration de cette limitation est donnée dans la figure 8.1. On constate d'une part que la nanoparticule exposée au faisceau bouge très vite, avec sans doute une influence du film-support de carbone, et d'autre part, que les clichés instantanés présentent un rapport signal-sur-bruit assez peu favorable pour permettre une mesure quantitative de l'orientation, et des intensités ;

- d'autre part, les risques d'irradiation des particules dans ces conditions de faisceau focalisé sont grands, ce qui pourrait conduire rapidement à une destruction au moins partielle de la mise en ordre (nous reviendrons sur ce point à la section 8.3).

Compte-tenu de cette expérience en mode nano-diffraction, nous n'avons pas étendu notre approche à la diffraction en faisceau convergent, qui présente l'inconvénient supplémentaire d'augmenter l'intensité de la sonde, ce qui serait encore plus dommageable pour la stabilité des particules et les effets d'irradiations.

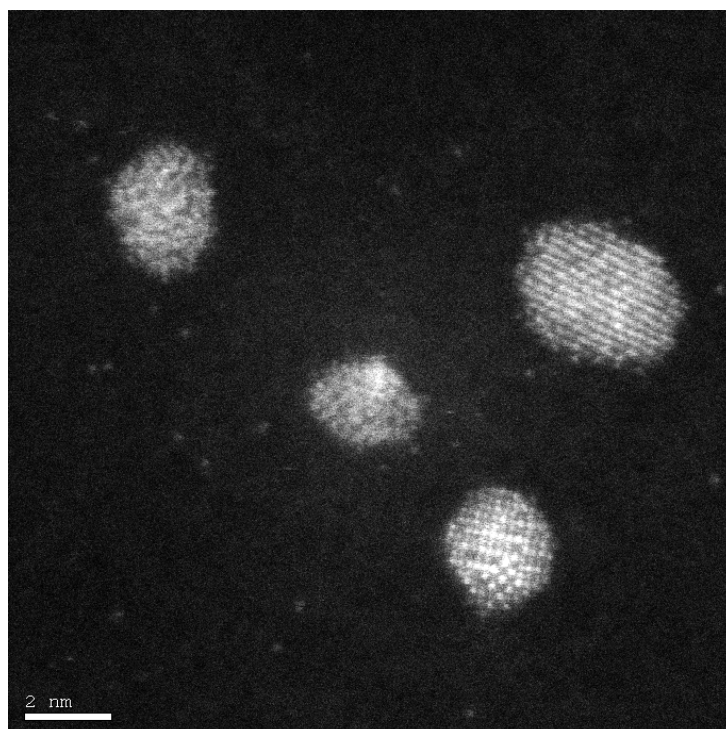


FIGURE 8.3: Image HAADF de nanoparticules CoPt ordonnées (microscope Titan 300 kV, Minatec-Grenoble).

8.2.2 HAADF atomique

La méthode la plus élégante, et sans doute la plus simple du point de vue de son interprétation du fait de la nature incohérente des images produites, est l'imagerie en champ sombre annulaire à grand angle à l'échelle atomique. La disponibilité de microscopes à sonde corrigée (correcteur d'aberration sphérique du système condenseur du microscope) permet aujourd'hui l'obtention aisée de sondes sub-Angström, qui offre donc une résolution atomique des images. Nous avons effectué de telles observations dans le cadre du réseau national METSA². La figure 8.2 montre une observation typique qui illustre un problème majeur lié à l'irradiation très rapide des particules, conduisant à une destruction du réseau cristallin.

Compte-tenu du temps d'accès réduit à cet instrument, il ne nous a pas semblé rentable de poursuivre ces investigations, dans la mesure où, pour des particules ordonnées telles que celles présentées dans la figure 8.3, le doute subsistera quant à l'intégrité des objets observés, donc la

2. Microscopie Electronique en Transmission et Sonde Atomique (www.metsa.cnrs.fr), expériences réalisées sur le microscope Titan (FEI) 300 kV de la plateforme Minatec au CEA de Grenoble, grâce à la participation de Jean Luc Rouvière et Pascale Bayle-Guillemaud.

pertinence des mesures quantitatives pouvant en être déduites. Néanmoins nous avons obtenu quelques images intéressantes montrant un contraste de surstructure sur des petits agrégats de CoPt. Sur la figure : 8.4 on voit une série de particules avec différentes orientations et contrastes. Sur plusieurs d'entre elles on peut voir des défauts cristallographiques comme la présence de variants, mais ceci n'est pas forcément représentatif de nos échantillons au vu du nombre de particules monodomains et facettées. Une étude plus poussée couplée à des simulations d'images d' HAADF atomique pourrait permettre une estimation de l'ordre chimique, cependant ces expériences ayant été réalisées à la fin de cette étude nous ne pousserons pas plus loin son interprétation.

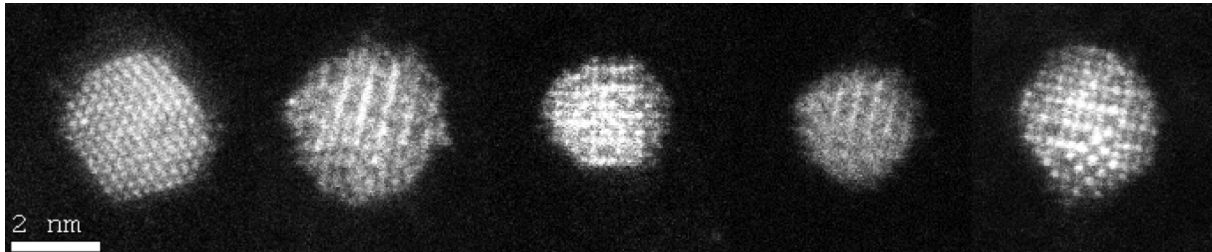


FIGURE 8.4: Image HAADF atomique de nanoparticules CoPt la première montre le facettage les autres un contraste chimique (microscope Titan 300 kV, Minatec-Grenoble, même échelle pour toutes les images).

8.3 Technique retenue pour l'étude quantitative de l'ordre chimique dans les nanoparticules de CoPt

La section précédente a montré que la difficulté majeure d'observation de particules de petite taille était leur stabilité et leur intégrité sous le faisceau électronique. Le mode d'imagerie haute résolution consiste à éclairer une zone de l'échantillon dans de bonnes conditions de cohérence afin de préserver la résolution. Ainsi, ce mode n'impose pas une forte intensité, et semble pouvoir satisfaire à notre cahier des charges. De la même manière que nous avons testé le comportement des nanoparticules en mode nano-diffraction, nous l'avons également évalué en conditions d'imagerie Haute Résolution. La figure 8.6 montre que la stabilité de ces objets est suffisante pour permettre l'enregistrement d'images « correctes ».

Par ailleurs, nous avons également quantifié les effets d'irradiation en suivant l'évolution chimique de nanoparticules individuelles en cours d'analyse EDX. Dans les conditions d'imagerie en Haute Résolution, correspondant à des zones irradiées affectant quelques individus (comptenu de la faible densité de particules déposées sur nos grilles), il n'a pas été possible de mettre en évidence de variations chimiques au cours du temps, et la composition est très proche de celle attendue, *i.e.* $\text{Co}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$ (voir figure 8.5). Par contre, la perte préférentielle de cobalt a clairement été mise en évidence après une dizaine de secondes d'exposition en mode nano-sonde de 3 nm (largeur à mi-hauteur). La figure 8.5 illustre cet effet, qui renforce la conclusion du risque d'artefact à vouloir quantifier des images obtenues dans des conditions de faisceau intense, comme en nano-diffraction (ou faisceau convergent) ou HAADF atomique.

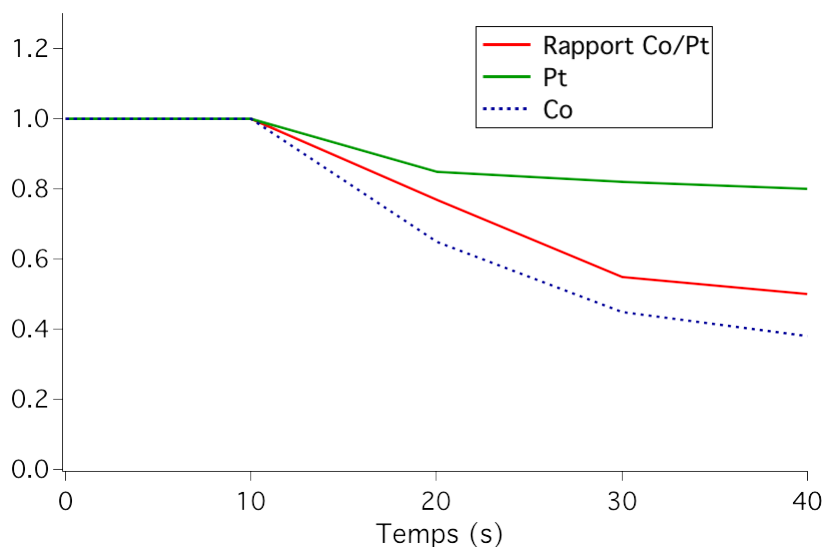


FIGURE 8.5: Évolution de la composition chimique des nanoparticules mesurée en EDX. Spectre EDX sur une grande zone obtenue après 45 secondes d'acquisition, et qui conduit à un rapport atomique Co/Pt quasiment stoechiométrique (0.98; le carbone et le silicium proviennent de la grille). Évolution de la composition chimique d'une nanoparticule de moins de 3 nm en cours d'analyse EDX avec une sonde de 3 nm. Noter qu'après 10 secondes le rapport Co/Pt évolue clairement, en raison d'une évaporation atomique plus prononcée pour le cobalt.

8.4 Méthodologie d'analyse quantitative de l'ordre par METHR

Nous avons utilisé la METHR dans le centre lyonnais de microscopie pour déterminer la structure de nos nanoparticules. Ces observations nous ont donné un grand nombre d'images de très bonne qualité montrant des nanoparticules avec un fort contraste entre plans atomiques. En premier lieu, nous avons voulu savoir si ce contraste reflétait bien un ordre chimique dans la particule, puis s'il était possible de le quantifier. Plusieurs techniques s'offraient à nous, comme l'utilisation des images expérimentales comparées directement à des simulations (avec des algorithmes de comparaison d'images type cross corrélation etc.) ou l'utilisation du diffractogramme de l'image. Le programme de simulation utilisé (JEMS) ne nous renseigne pas sur la façon dont il calibre la table de correspondance entre intensités calculées et niveaux de gris (échelle linéaire, puissance, etc) des images qu'il affiche. Dans un premier temps nous récupérons donc les intensités calculées par JEMS puis nous les normalisons avant affichage. Cette méthode de travail sur l'image directe paraît cependant dangereuse car tous les logiciels de travail sur les images (ImageJ), renormalisent les niveaux de gris pour optimiser l'affichage. Il est donc dangereux de comparer des images venant d'un logiciel (de commande du microscope) à d'autres images « travaillées » par un autre. Nous avons donc décidé de travailler avec le diffractogramme de l'image pour ne pas avoir à comparer des niveaux de gris entre simulation et expérience.

Une première partie du travail s'effectue sur l'image directe qu'il faut reproduire le plus fidèlement c'est à dire : définir les paramètres de prise de vue correspondant à l'image expérimentale, définir la forme de la particule, enfin affiner ces paramètres en comparant les images calculées avec la référence expérimentale. Une fois la particule expérimentale reproduite, il nous reste à quantifier l'information contenue dans les ondes de surstructure du diffractogramme. Une onde (001) apparaît dans le cas d'une particule dans la phase $L1_0$ si la direction d'observation le

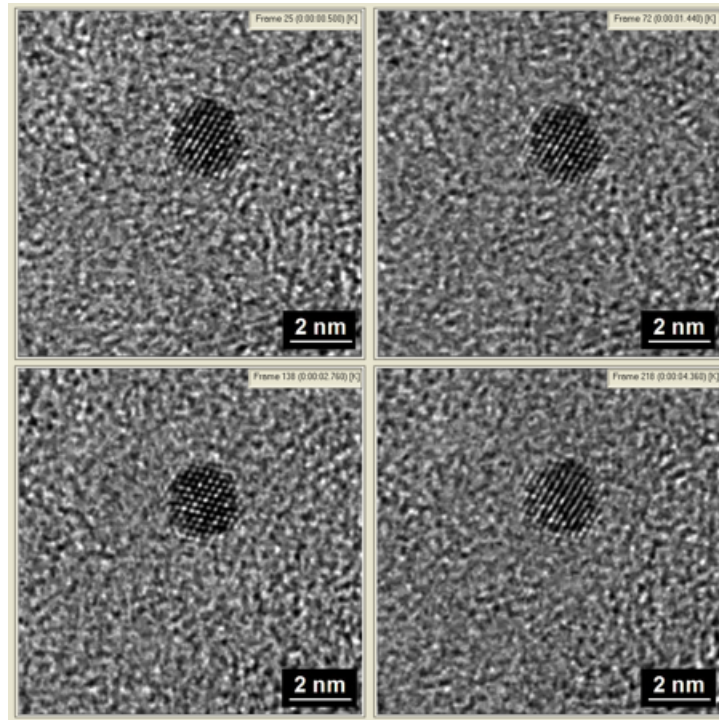


FIGURE 8.6: Trames extraites d'une séquence vidéo enregistrée en mode haute résolution sur une nanoparticule CoPt individuelle de 2 nm non recuite (MET 200 kV, JEOL 2010F). On constate que le contraste de colonnes atomiques est correctement préservé (donc exploitable en termes quantitatifs) sur les 3 premières images, soit un laps de temps de plus de 2 secondes.

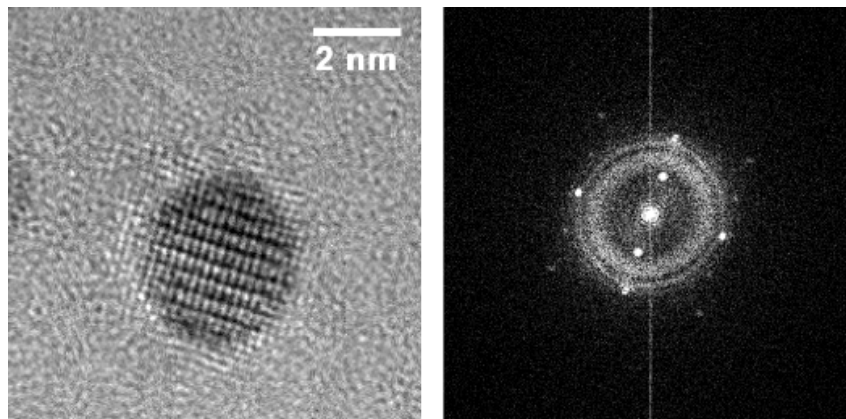


FIGURE 8.7: Image METHR d'un agrégat de CoPt avec son diffractogramme. Cette nanoparticule est dans l'orientation $[001]$, on remarque dans son diffractogramme la présence de l'onde (001) onde de sur-structure signe de la phase $L1_0$ et une onde de structure (002)

permet, l'intensité de cette onde, absente dans la structure désordonnée, va nous renseigner sur le degré d'ordre de la particule. Les images simulées vont nous permettre de tracer une courbe représentant l'intensité de cette onde normalisée par une onde présente dans les deux phases ((002) ou (200) par exemple) en fonction du degré d'ordre, cette courbe va nous servir d'abaque pour nos particules expérimentales. Pour illustrer la validité de cette technique et illustrer ses étapes de calcul, nous allons l'appliquer à l'agrégat de CoPt de la figure 8.7.

Comme pour tout calcul théorique, il nous a été essentiel d'effectuer des calculs préliminaires nous évitant de tomber dans des pièges numériques. Un descriptif de ces calculs est situé dans l'annexe A.1.

8.4.1 Détermination des paramètres d'imagerie

La nanoparticule de CoPt est supportée par un film mince (2 nm) de carbone amorphe. Cette couche de carbone est un objet amorphe suffisamment mince pour valider l'approximation de phase faible (voir section 3.4.1). De plus on considère que l'amplitude diffusée (et donc son potentiel projeté) est constante en fonction de la fréquence (hypothèse de bruit blanc). Les intensités contenues dans le diffractogramme ($D(\nu)$) nous permettent d'accéder directement à la fonction de transfert du microscope : $D(\nu) \propto G(\nu) \sin[\gamma(\nu)]$. Le diffractogramme d'une image METHR d'un amorphe présente une série d'anneaux alternatifs blancs et sombres (voir figure 8.8) qui sont directement les extremas et zéros de la fonction de transfert du microscope. L'ajustement de cette fonction de transfert nous renseigne sur les paramètres d'imagerie³ : défocalisation du microscope, C_s (voir chapitre 3), présence d'astigmatisme etc.

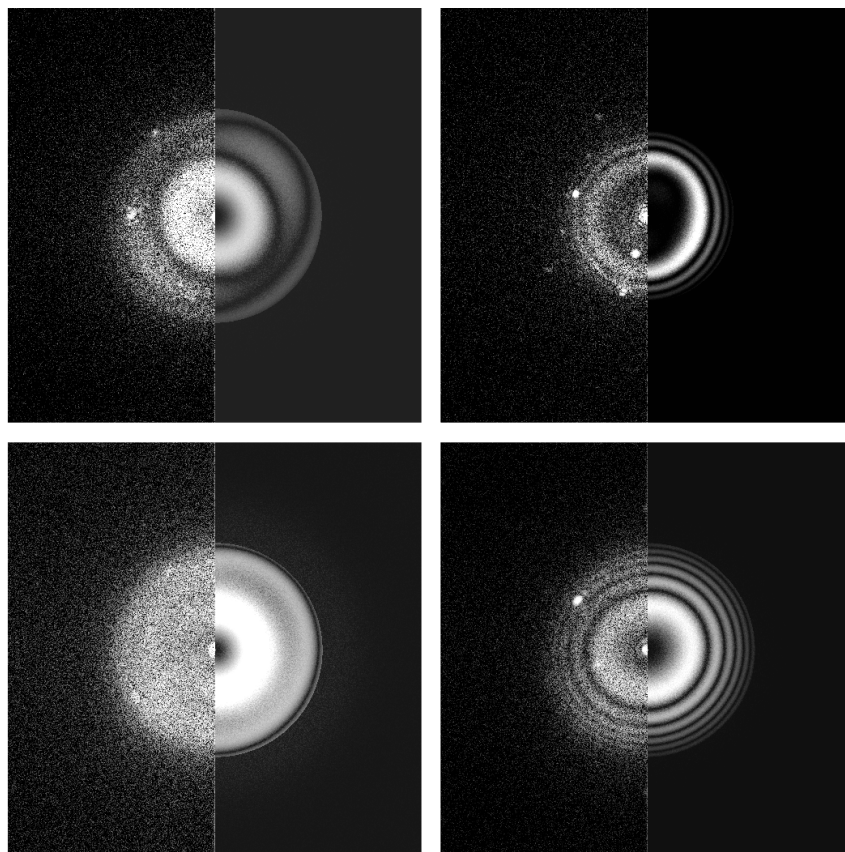


FIGURE 8.8: Montages représentant différents diffractogrammes d'images de nanoparticules (ici on aperçoit surtout les anneaux dus à l'amorphe). La partie de droite de chaque image représente l'ajustement de la fonction de transfert du microscope obtenu après simulation.

L'image de notre particule a été réalisée au CLYM⁴ sur un JEOL 2010 F à 200 kV. Des

3. Programme diffraction workshop Thierry Épicier
4. Centre Lyonnais de microscopies

études préalables ont déterminé les paramètres de ce microscope, ils sont résumés dans le tableau 8.1. Ces paramètres vont servir dans le logiciel JEMS[126] qui est une version JAVA de EMS, logiciel de calcul dynamique permettant un calcul multislice sur une supermaille comme notre nanoparticule.

C_C	C_S	Étalement de focus	Angle d'ouverture	Diaphragme obj
1,65 nm	0,51 nm	7 nm	0,4 mrad	11,1 nm ⁻¹

TABLE 8.1: Caractéristiques du microscope JEOL 2010F.

Tout d'abord nous devons déterminer les paramètres d'imagerie correspondant à la prise de vue de l'image expérimentale, nous nous sommes donc servi de son diffractogramme afin de réaliser un ajustement de la fonction de transfert du microscope, cet ajustement nous donne une défocalisation lors de la prise de vue de -16 nm ainsi que la présence d'un peu d'astigmatisme de second ordre (résultat de l'ajustement dans l'image 8.8 en haut à droite).

8.4.2 Simulation d'un agrégat et estimation visuelle de sa structure

Calculs préliminaires à la simulation d'un agrégat

Une fois que les paramètres d'imagerie sont définis ainsi que les limites physiques du calcul (par les calculs préliminaires), nous pouvons simuler un agrégat correspondant au mieux à l'image expérimentale. Ceci a nécessité le développement d'un programme permettant de créer un fichier d'entrée à JEMS. Il permet entre autre : de reproduire la structure d'un octaèdre tronqué cfc et tétragonal, de choisir le paramètre d'ordre, la taille, la forme, l'orientation la stœchiométrie de cette particule, d'entrer ses paramètres physiques (absorption, Debye-Waller etc) de choisir la densité et l'épaisseur de la couche de carbone amorphe supportant cette particule, de choisir la taille de la super-maille, de choisir la méthode de simulation des configurations correspondant à un paramètre d'ordre donné (soit un tirage au sort des espèces atomiques soit les deux espèces présentes avec un taux d'occupation différent).

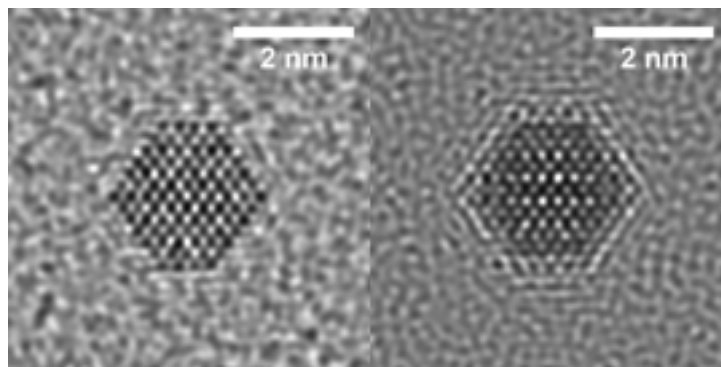


FIGURE 8.9: Simulation de nanoparticules chimiquement ordonnées imagées avec deux valeurs de défocalisation différentes : à gauche $\delta f = -44$ nm à droite $\delta f = -6$ nm.

En premier lieu, des nanoparticules totalement ordonnées ont été simulées pour voir la signature de l'ordre chimique sur l'image. Le contraste observé précédemment sur l'image est dû à l'ordre chimique et il n'est visible que dans certaines directions d'orientation de la particule. Il faut que l'axe de zone de la particule soit orienté selon [010] (comme pour notre particule « test »), soit selon [001] ou [110]. De plus, si une particule est ordonnée et bien orientée, il faut

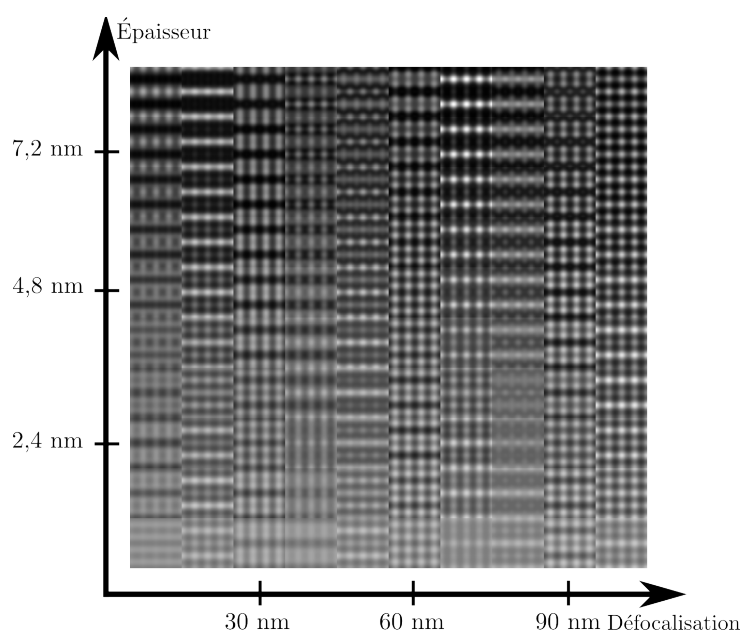


FIGURE 8.10: Simulation de CoPt $L1_0$ massif, carte représentant en ordonnée l'épaisseur de CoPt en abscisse la valeur de la défocalisation. Dans certaines conditions l'ordre chimique n'est pas visible.

se situer dans des conditions de défocalisation laissant apparaître un contraste de surstructure (voir figures 8.10 et 8.9). Ceci implique que le contraste chimique d'une particule orientée ne peut s'observer expérimentalement que si ces deux conditions sont validées. La simulation de nanoparticules totalement désordonnées montre qu'il est impossible d'observer un contraste de surstructure. Ceci est rassurant, car on peut affirmer maintenant que tout contraste de surstructure observé en METHR est dû à un ordre chimique dans la nanoparticule.

Simulation d'un agrégat reproduisant une particule expérimentale

Dans un premier temps, il faut identifier l'orientation de la particule expérimentale (figure 8.11), cela est réalisé en discriminant les ondes présentes dans son diffractogramme. Il faut ensuite simuler cette particule dans les conditions de prise de vue expérimentale, cela nous amène à l'image a) de la figure : 8.12. Il reste ensuite à remonter à la forme de la nanoparticule en ajoutant ou soustrayant des plans sur la structure de base de nos agrégats⁵ ainsi que la tétragonalisation (images d) et e) de la figure 8.12 avec leurs simulations respectives en a) et b)) puis au désalignement de l'axe de zone de la particule par rapport au faisceau d'électrons pour enfin converger vers la forme la plus « ressemblante » ici, image (c).

8.4.3 Quantification du paramètre d'ordre pour une particule

Il nous reste maintenant à développer une technique de mesure de l'ordre chimique de la particule. Une première approche consiste à simuler plusieurs degrés d'ordre et comparer leur aspect visuel (figure 8.13) à la particule expérimentale. On remarque qu'une particule peu ordonnée (un paramètre d'ordre de 0,3) présente déjà un contraste de surstructure. De plus, si on compare visuellement avec notre agrégat expérimental on voit qu'on peut « estimer » la particule comme

5. la forme stable pour une nanoparticule cfc est l'octaèdre tronqué

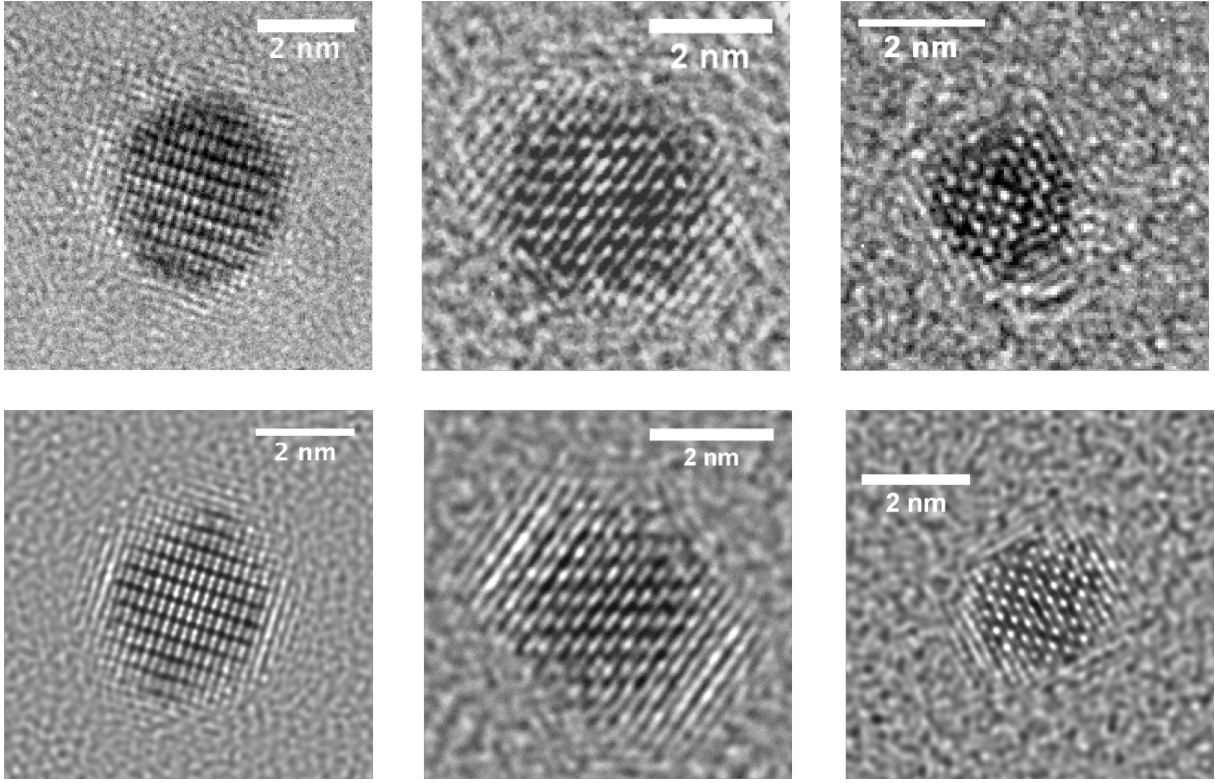


FIGURE 8.11: Ligne du haut images expérimentales, ligne du bas images simulées pour des agrégats $L1_0$ parfaitement ordonnés ($S = 1$). de gauche à droite orientation : $[010]$, $[110]$ et $[001]$.

étant ordonnée avec un paramètre d'ordre se situant entre 0,6 et 1. Cette estimation fonctionne assez bien et permet rapidement de remonter à une gamme de valeur de paramètre d'ordre. Par la suite, nous allons chercher à quantifier plus précisément cette valeur.

La méthode que nous avons développée utilise les informations contenues dans le diffractogramme des images (expérimentales et simulées). Le principe est de mesurer l'intensité des ondes de structure (présentes dans le cristal chimiquement désordonné cfc et dans le cristal ordonné tétragonal) et l'intensité des ondes d'ordre (interdites dans la phase A1). La mesure s'effectue sur l'image expérimentale et sur des images simulées à différents degrés d'ordre (dans des conditions identiques à la prise de vue expérimentale). Les images simulées vont nous permettre d'avoir une abaque de l'intensité de l'onde d'ordre normalisée par une onde de structure en fonction du paramètre d'ordre.

Les intensités dues au carbone amorphe dans l'espace réciproque doivent être enlevées avant de mesurer l'intensité des ondes de l'agrégat. La faible épaisseur de la couche de carbone amorphe en fait un objet cinématique, on suppose donc que l'image est la somme des intensités de l'agrégat et du carbone : $I_m = I_{\text{agrégat}} + I_{\text{carbone}}$. La linéarité de la transformée de Fourier nous permet d'écrire : $\text{TF}(I_m) = \text{TF}(I_{\text{agrégat}}) + \text{TF}(I_{\text{carbone}})$. Une simple soustraction va nous permettre d'enlever la contribution du carbone de nos diffractogrammes. Le procédé de soustraction du fond puis de mesure des intensités est expliqué dans l'annexe A.2.2. Cette méthode de soustraction est validée simplement en simulant les mêmes supermailles sans couche de carbone et en vérifiant que les intensités d'ondes de l'agrégat sont égales. Néanmoins, il faut éviter de sélectionner une particule dont les ondes d'intérêt sont très structurées par le signal du carbone. Pour notre par-

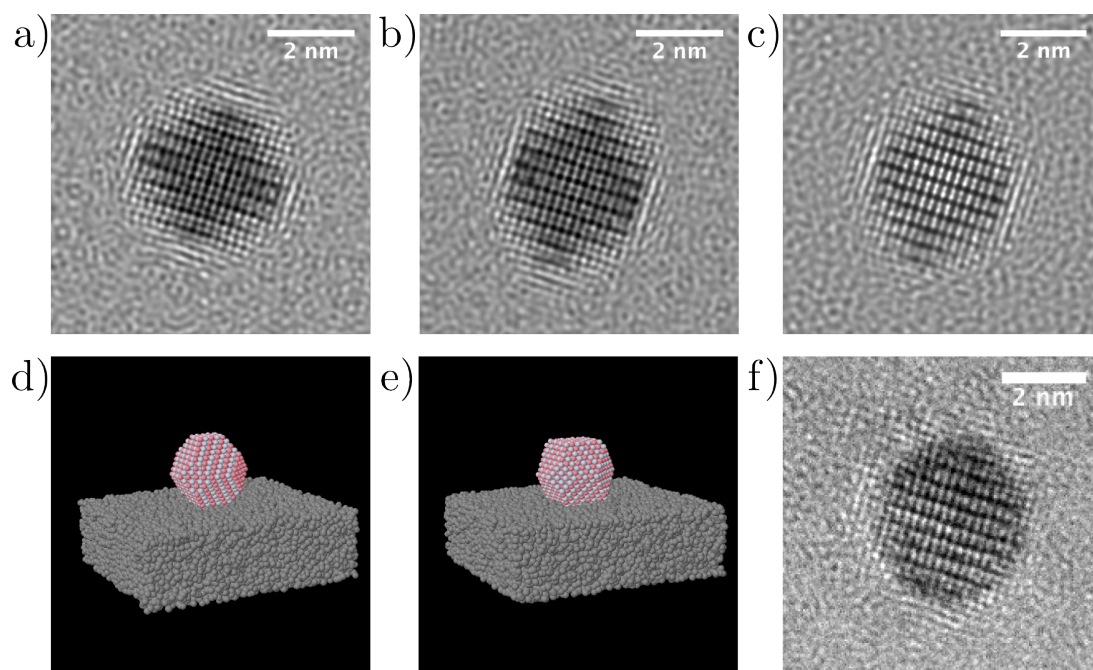


FIGURE 8.12: Figure illustrant la procédure de recherche de forme et d'orientation pour reproduire une nanoparticule. a) particule sphérique (d) fichier d'entrée correspondant), b) forme correspondant à la particule expérimentale (e) fichier d'entrée correspondant); c) avec la forme et la désorientation par rapport à l'axe de zone (f) particule expérimentale.

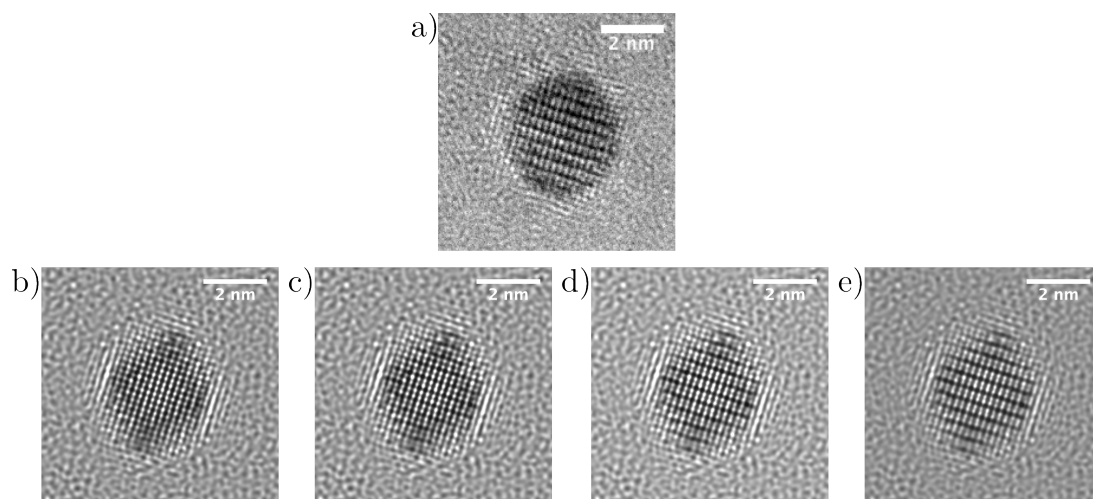


FIGURE 8.13: Estimation visuelle du degré d'ordre d'un agrégat de CoPt par comparaison avec des images simulées : a) : Image expérimentale ; b), c), d) et e) simulations avec comme paramètre d'ordre respectif : 0 ; 0,3 ; 0,6 et 1.

ticule expérimentale, l'onde (002) coïncide avec un zéro de la fonction de transfert du microscope (dû ici à l'astigmatisme), ceci a pour effet « d'éteindre » une partie de cette onde ce qui fausse la mesure d'intensité. Nous allons donc utiliser l'onde (200) dans cette étude.

L'agrégat étant de dimension finie, ses ondes ont une extension spatiale dans l'espace des phases, il faut donc intégrer leur intensité sur un disque pour les mesurer (voir profil d'un pic

figure 8.14). Une fois cette mesure effectuée, un fond est soustrait (moyenne des intensités à grande distance du pic) puis l'intensité sous le pic est intégrée. Au final on trace la valeur du rapport d'intensité d'un pic de surstructure (001 ou 201) sur un pic de structure (comme le 002 ou 200) en fonction du paramètre d'ordre de la particule simulée (voir figure 8.14).

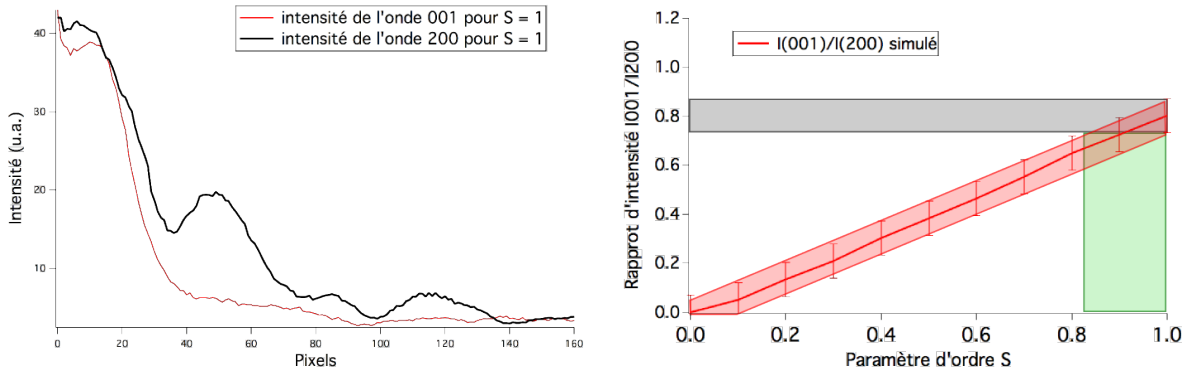


FIGURE 8.14: À gauche profile d'intensité de deux pics ; à droite courbe du rapport d'intensité en fonction de S , on voit en rouge la courbe simulée avec son enveloppe d'incertitude, en grisé la valeur expérimentale exprimée avec son enveloppe d'incertitude et en vert la zone de recouvrement indiquant que cette particule expérimentale possède une valeur de paramètre d'ordre chimique de $0,9 \pm 0,1$.

Le même traitement est réalisé pour l'image expérimentale, sur la courbe de droite de la figure 8.14, la courbe noire représente la valeur du rapport d'intensité pour cette particule avec son enveloppe d'incertitude liée à la mesure des intensités sur le diffractogramme. Cette nanoparticule a un paramètre d'ordre chimique de $0,9 \pm 0,1$.

Il reste ici à évaluer les facteurs d'erreur intervenant durant la simulation et chiffrer l'incertitude sur la mesure en découlant.

La diversité des configurations cristallographiques existantes des agrégats pour une même valeur de S (sauf pour $S = 1$ qui n'en admet que deux) est une source d'erreur. En effet, des arrangements atomiques différents impliquent des intensités d'onde différentes et *a fortiori* des rapports d'intensité différents. Si on trace les rapports d'intensité dus aux diverses configurations (calculs effectués pour le CoPt massif car plus rapide), on remarque que ces valeurs semblent réparties de façon normale autour de la valeur calculée grâce à la technique des atomes fantômes. La forme de la répartition de ces valeurs autour de la valeur moyenne a une forme de gaussienne avec une déviation standard de 0,04. Il est intéressant et non trivial (car la théorie est non linéaire) de noter que la valeur moyenne des ratios d'intensités de pics issus de configurations aléatoires est égale à la valeur du ratio d'intensité de pics issus d'une configuration moyenne. La détermination de cette dispersion nous permet d'estimer l'incertitude équivalente sur la courbe simulée (incertitude prise en compte en rouge sur la figure 8.14).

D'autres facteurs d'erreurs peuvent intervenir comme : une petite variation de la désorientation de la particule par rapport à son axe de zone, une erreur sur la détermination de la valeur de défocalisation (précise à ± 2 nm près), une inversion du type d'atome sur les facettes terminales de la particule, etc. Dans la partie suivante, nous allons discuter quelques uns de ces paramètres. Néanmoins, on estime l'incertitude totale sur la courbe simulée à 10% sur la valeur du paramètre d'ordre.

8.5 Pour aller plus loin

8.5.1 Une approche quantitative est elle possible ?

Dans le paragraphe 8.4 précédent, la comparaison entre image expérimentale et image simulée est visuellement très satisfaisante, mais il convient de rester critique par rapport à cet accord. Une analyse quantitative sérieuse devrait prendre en compte tous les facteurs susceptibles de modifier le contraste de l'image en METHR, afin de prétendre reproduire sans équivoque les images expérimentales pour mesurer leur paramètre d'ordre. Ces facteurs sont nombreux :

- géométrie de l'objet imagé (forme exacte de la particule, épaisseur et homogénéité du substrat) ;
- structure atomique de la particule (composition, relaxation et/ou désordre de surface) ;
- paramètres des calculs dynamiques (facteurs de Debye-Waller, coefficient d'absorption) ;
- paramètres expérimentaux du microscope (coefficients définissant la cohérence partielle, astigmatisme ...).

Il est certainement impossible d'avoir un contrôle et une connaissance exacte de tous ces facteurs. Nous reviendrons néanmoins sur les critères de choix des valeurs que nous avons utilisées (voir section 8.5.2). Dans la suite nous ne regarderons plus les variations d'un rapport entre intensités d'onde mais les variations d'intensité des ondes importantes dans notre cas (001), (200), (002), (201)).

Nous pensons en réalité qu'il est un paramètre extrêmement important qui est sans doute primordial devant ceux que nous venons d'évoquer : l'exactitude de l'alignement de la zone de Laue. L'idée est que le contraste lié à l'ordre chimique d'une particule parfaitement ordonnée mais légèrement désorientée, pourrait être très similaire à celui d'une particule parfaitement alignée mais partiellement désordonnée. Pour nous convaincre de l'importance de ce paramètre par rapport à certains autres évoqués ci-dessus, nous avons procédé à quelques calculs dynamiques dans l'axe de zone [010] d'une particule L1₀, et nous avons analysé l'amplitude de quelques ondes de bas indices : le faisceau transmis (000), les ondes (200) et (002) (correspond aux ondes {200} de la phase désordonnée) et l'onde de surstructure (001). Le calcul « de référence » ($n^{\circ}1$) correspond à un cristal parfaitement ordonné ($S = 1$), sans absorption, avec des facteurs de Debye-Waller pour le Co et le Pt pris respectivement égaux à 0,003 et 0,004 Å². Par rapport à cette référence, nous avons fait varier les paramètres suivants :

- calcul 2 : absorption phénoménologique de 10 % (valeur exagérée pour juger de l'influence de ce paramètre) ;
- calcul 3 : Debye-Waller pris égaux à 0 pour le cobalt et 1 Å² pour le Pt (choix arbitraire irréaliste, pour la même raison que précédemment) ;
- calcul 4 : mêmes conditions que le calcul « de référence » mais incliné de 13,4 mrad (0,77°) par rapport à l'axe de zone [010] (de manière à amener le centre de la zone de Laue sur l'onde (00-2) ; on imaginera sans peine que de telles désorientations puissent exister pour des particules de quelques nanomètres supportées sur un film mince de carbone sans que leur contraste en haute résolution n'apparaisse trop perturbé) ;
- calcul 5 : mêmes conditions que le calcul « de référence » mais pour une particule partiellement ordonnée avec un degré d'ordre $S = 0,4$;
- calcul 6 : mêmes conditions que le calcul « de référence » mais pour une particule non stœchiométrique Co_{0,44}Pt_{0,56} (tous les atomes de cobalt sur leur sous-réseau, taux d'occupation complétés à 1 par les atomes de platine restants).

Les résultats de ces calculs indicatifs sont illustrés par la figure 8.15 et le tableau 8.2.

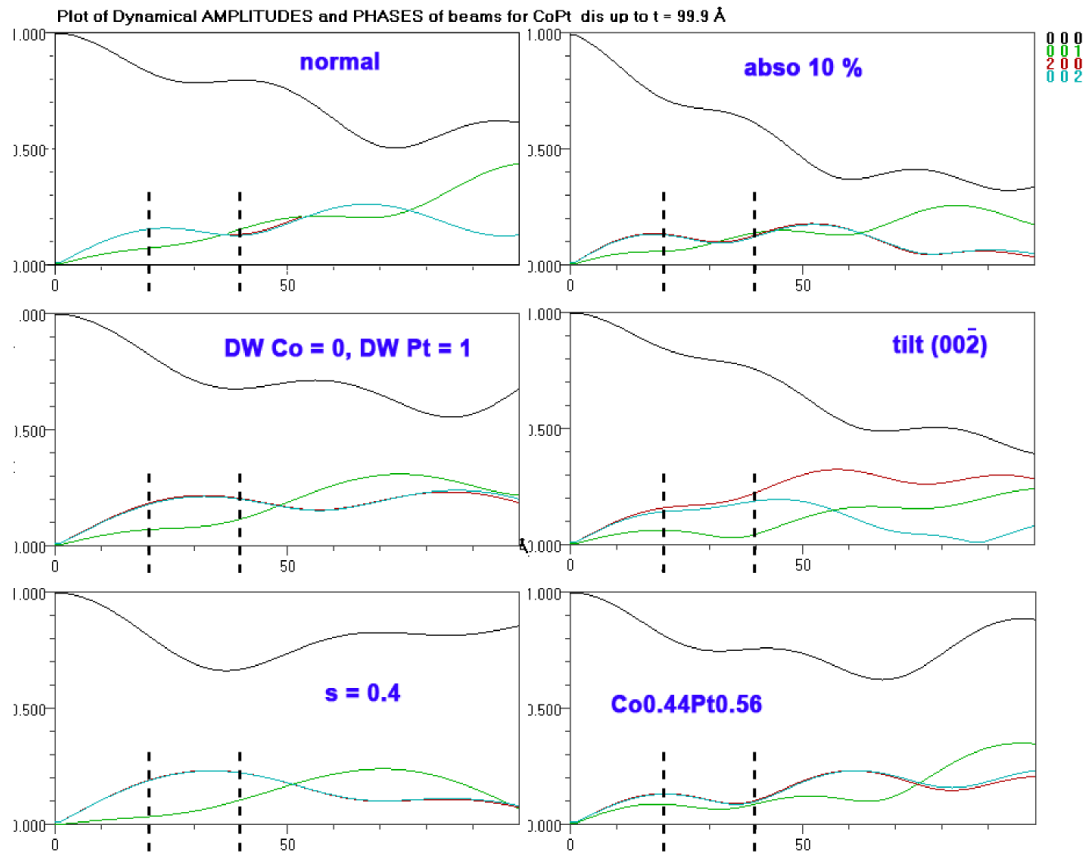


FIGURE 8.15: Courbes de pendellösung montrant les amplitudes dynamiques des ondes (000), (200), (001) et (002) en fonction de l'épaisseur (jusqu'à 100 Å) pour les six calculs mentionnés dans le texte. Les pointillés repèrent la région correspondant aux épaisseurs typiques de nos nanoparticules (entre 2 et 4 nm).

On constate sur la figure 8.15 que tous les paramètres testés ont une influence sur les résultats, mais objectivement le coefficient d'absorption et les facteurs de Debye-Waller influent peu dans la gamme d'épaisseur utile, malgré le fait que les variations que nous avons choisies soient très sur-estimées. La composition chimique influe également, ce qui paraît logique. Néanmoins, nous ne considérerons dans la suite que des particules stœchiométriques. De manière plus quantitative, le tableau 8.2 résume l'intensité de l'onde de surstructure pour l'épaisseur 3 nm dans ces différents calculs. Il apparaît clairement que notre intuition initiale était fondée : les variations importantes, de surcroît exagérées, du facteur d'absorption (calcul 2) et des « Debye-Waller » (calcul 3) affectent peu l'onde de surstructure, alors que la désorientation, pourtant faible, joue énormément (calcul 4). De plus, la particule du calcul 5, partiellement ordonnée avec $S = 0,4$, présente une intensité de surstructure plus forte que celle de la particule parfaitement ordonnée mais inclinée.

La conclusion de ces calculs est donc que le paramètre expérimental qui aura le plus d'importance sur le degré d'ordre apparent des particules, tel qu'il pourra être appréhendé au travers de l'intensité d'une onde de surstructure comme cela vient d'être fait, est le défaut d'alignement du faisceau incident par rapport à l'axe de zone « géométrique ».

Pour répondre de manière précise à la question posée dans le titre de cet alinéa, il conviendrait de mettre en œuvre une approche systématique, consistant à réaliser des calculs exhaustifs en faisant varier l'orientation d'une particule (au moins dans un axe de zone, comme [010] où

Calcul n°	1	2	3	4	5	6
$I_{(001)}$	0,01081	0,00885	0,00742	0,00181	0,00440	0,00581

TABLE 8.2: Résultat de l'intensité du faisceau (001) pour les différents calculs définis dans le texte.

l'ordre est particulièrement visible), et en comparant numériquement les résultats des simulations obtenues pour différents degrés d'ordre à la (ou aux) micrographie(s) expérimentale(s). Ce projet dépasse le cadre de cette thèse, mais nous avons tenu à aborder le sujet, au moins dans l'idée de tester la faisabilité de la méthode, et surtout d'en estimer les limites, afin d'évaluer la précision que l'on peut espérer d'une telle démarche sur la mesure du degré d'ordre.

8.5.2 Démarche adoptée

Compte-tenu du fait que les simulations de super-maillages sont extrêmement coûteuses en temps, nous avons testé la démarche sur des simulations de maille simple. Nous avons de plus utilisé le programme multi-couches 'SHRLI' (Simulation of High Resolution Lattice Images[127]), dans la version adaptée sur PC par T. Épicier dans les années 1990 (W-SIMPLY[128]). La raison de ce choix est que disposant des sources de ces programmes (contrairement au cas de JEMS), nous avons pu écrire des routines permettant de générer les désorientations et de stocker les résultats de manière automatique.

La démarche numérique adoptée est résumée par le tableau 8.3. Les cartographies d'inclinaison (de « tilt ») autour de la zone de Laue sont illustrées par la figure 8.16.

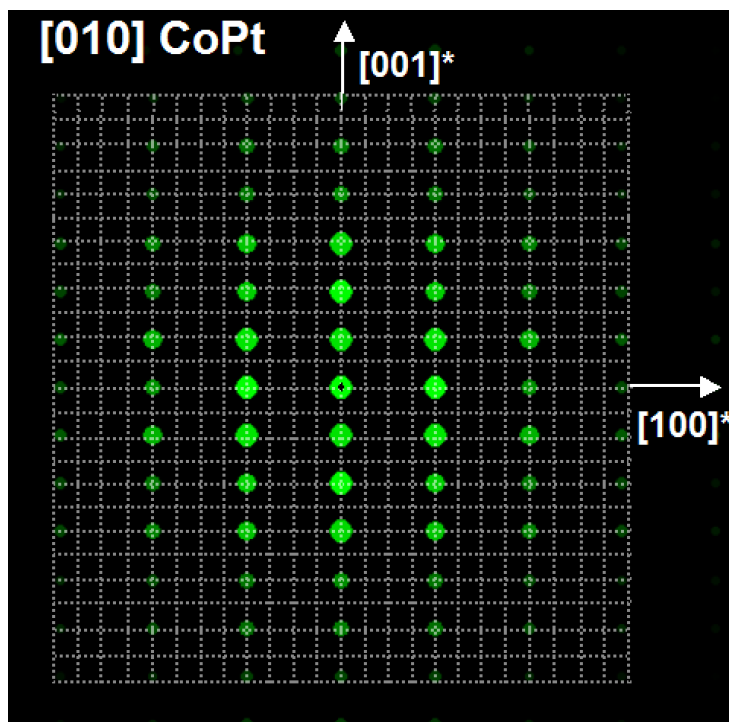


FIGURE 8.16: Illustration du maillage de l'espace exploré en inclinaison autour de l'axe de la zone de Laue dans la direction $[010]$. Le pas de la grille en pointillés représente le pas de « tilt » égal à 3,4 mrad.

Les paramètres de calcul sont :

- Debye-Waller : pour le cobalt : $0,003 \text{ \AA}^2$ pour le platine : $0,004 \text{ \AA}^2$ (voir références : [129, 130]);
- absorption : 2 % (valeur indicative, rappelons que l'absorption est traitée de manière phénoménologique en considérant le potentiel projeté comme un terme complexe plutôt que réel, la partie imaginaire étant prise égale au pourcentage indiqué de la partie réelle; voir par exemple [131]);
- composition chimique stœchiométrique $\text{Co}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$;
- pour le microscope : $C_s = 0,51 \text{ nm}$, étalement de focus $\Delta = 7 \text{ nm}$, angle de divergence $\theta_C = 0,4 \text{ mRad}$ (d'après des mesures sur le microscope 2010F selon l'approche décrite dans [132]).

Étapes	Paramètres en entrée	Données en sortie
1) Génération de structures avec différents degrés d'ordre	$S = 0; 0, 2; 0, 4; 0, 6; 0, 8; 1$	Fichiers des positions atomiques des différentes mailles
Pour chaque maille (degré d'ordre)		
2) Calculs dynamiques d'une carte de « tilts » dans l'axe de zone [010]	Tilts jusqu'à $\pm(006)$ dans une direction et $\pm(600)$ dans l'autre par pas de $3,4 \text{ mRad}$ (576 points de calcul)	Intensité des ondes (000), (200), (001), (002), (201)
Pour chaque point de « tilts » et chaque degré d'ordre		
3) Simulations d'images METHR à différentes défocalisations	Défocalisation de Scherzer (-44 nm) et défocalisation indicative (-16 nm^*)	Intensités des coefficients de Fourier de l'image (mêmes ondes que ci-dessus)

TABLE 8.3: Procédure de calculs dynamiques quantitatifs pour mesurer le degré d'ordre dans la phase CoPt L1_0 . (* valeur considérée car correspondant à l'image traité à la section 8.4).

Aux étapes 2) et 3), les résultats peuvent être analysés en comparant soit les intensités des ondes comme on pourrait les mesurer en mode diffraction (étape 2), soit les intensités des composantes de Fourier des images METHR, telles qu'on peut les estimer après transformée de Fourier des micrographies (ou simulations, étape 3). La stratégie de l'analyse consiste à voir si les résultats sont aisément discernables entre eux. Pour mieux illustrer ces comparaisons, nous avons adopté des représentations graphiques qui reproduisent les intensités des réflexions calculées sur des cartes de « tilt » en fausses couleurs.

8.5.3 Résultats et discussion

La première série de cartes reproduites sur la figure 8.17 correspond à l'intensité de l'onde de surstructure (201) telle que mesurable en mode diffraction. Pour le degré d'ordre 0, l'intensité (201) est évidemment nulle.

La manière d'exploiter cette représentation graphique consiste à considérer que tous les « pixels » de même couleur, dans une certaine tolérance, correspondent à la même intensité, donc sont indiscernables. Ainsi, les 2 carrés noirs, entre autres, sur la cartographie d'ordre partiel $S = 0, 4$ et $S = 0, 8$, de « couleur » identique jaune, représentent des intensités similaires : sur le strict critère de l'intensité diffractée (201), on peut donc conclure qu'une particule d'ordre partiel $S = 0, 4$ en axe de zone [010], et une particule mieux ordonnée ($S = 0, 8$) désorientée en $-(2,0,0)$ et $(0,0,5, 5)$ sont indiscernables. Il est clair que l'on gagnera en précision si l'on analyse

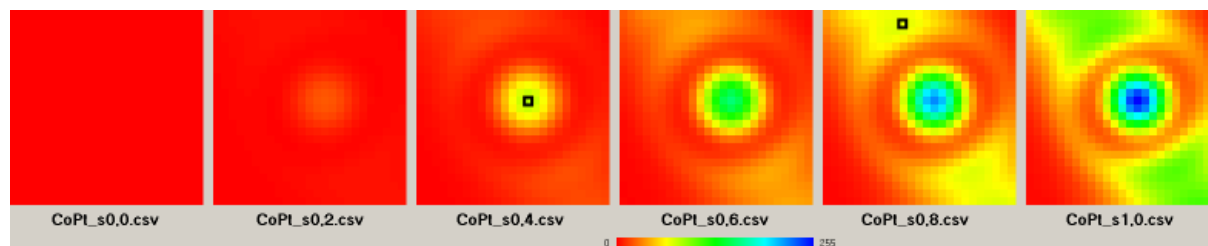


FIGURE 8.17: cartographie de désorientation montrant l'intensité diffractée de l'onde (201) en fonction du degré d'ordre (de 0 à 1 de gauche à droite). Les carrés sont discutés dans le texte.

plusieurs intensités simultanément. Nous ne discuterons pas plus avant des cartographies de « diffraction » puisque nous avons montré à la section 8.2 que la mise en œuvre de la nano-diffraction pour étudier nos particules de petite taille était extrêmement délicate.

La figure 8.18 montre des cartographies similaires à la sortie de l'étape 3 (voir tableau 8.2) et concernant l'onde de surstructure (001).

Sur la figure 8.18-a, on a choisi le cas d'une structure ordonnée à 80 % et observée sous une désorientation (-100), (-003) (carré blanc en a). Les carrés noirs correspondent à tous les points pour lesquels l'intensité (001) est égale à celle du point choisi à 50 % près, et simultanément, les intensités (200) et (201) respectant la même condition. La figure 8.19 montre les cartographies correspondantes pour ces deux autres ondes. La tolérance arbitraire de 50 % peut paraître pessimiste, mais s'agissant d'ondes faibles, on peut anticiper qu'une mesure expérimentale serait plutôt imprécise. Sur la seule image à Scherzer, et malgré un critère multiple portant sur les ondes (001), (200) et (201), on constate, que la précision sur le degré d'ordre identifié est bien plus mauvaise que dans le cas schématiquement illustré par la figure 8.17, puisque les carrés apparaissent de $S = 0,2$ à $S = 1$! On peut bien sûr espérer réduire le nombre de possibilité en comparant les images simulées à l'image expérimentale. La figure b montre l'analyse similaire en mixant les concordances à la défocalisation de Scherzer avec celles correspondant à la seconde défocalisation (défocalisation de -16 nm, ligne inférieure). La précision sur la détermination de S s'est nettement améliorée, puisque les seules réponses possibles sont $S = 0,6$ et $S = 0,8$.

8.5.4 Conclusion sur la méthode

La procédure et les exemples de traitement que nous avons montrés sont encourageants. Des calculs plus complets (non rapportés ici) indiquent qu'en acceptant une tolérance plus faible de l'ordre de 10 % sur les valeurs d'intensités, on peut quasiment dans tous les cas mesurer le paramètre d'ordre à moins de 0,1 près. La difficulté de la mise en place de cette procédure est d'ordre expérimental :

- il faut pouvoir idéalement enregistrer deux (voire plus) images successives d'une même particule à différentes défocalisations en étant assuré de sa stabilité. Nous pensons cette contrainte réalisable au vu de ce qui a été présenté à la section 8.3 (figure 8.6) ;
- plus délicat : il faut mesurer de manière précise les intensités des composantes de Fourier des images en METHR. Nous avons présenté en annexe (Annexe A) une méthode d'intégration des intensités des taches après une transformée de Fourier adaptée des micrographies. Selon la défocalisation optimisée, le bruit des images expérimentales, il resterait à étudier quantitativement la précision que l'on pourrait espérer en pratique. C'est pourquoi il nous semble d'emblée illusoire d'espérer faire mieux que la tolérance de 10 % évoquée plus haut.

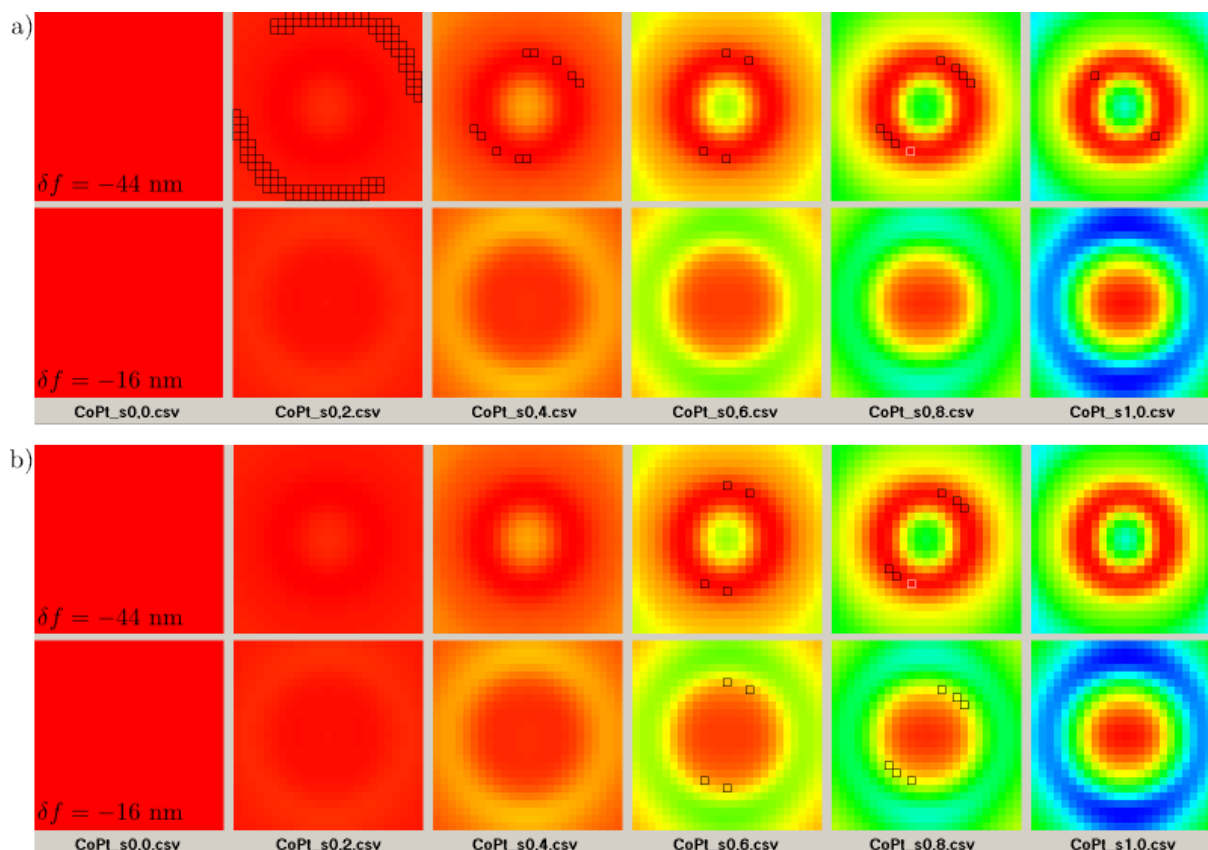


FIGURE 8.18: Cartographie de désorientation montrant l'intensité de la composante de Fourier (001) d'images en METHR pour différents degrés d'ordre. a). Les 2 lignes correspondent aux défocalisations calculées, *i.e.* Scherzer en haut et $\delta f = -16$ nm en bas (la table de couleurs est optimisée de manière indépendante). Le carré blanc repère un « point » de tilt choisi arbitrairement dans la série d'images à Scherzer ; les carrés noirs correspondent aux positions d'intensités identiques à 50 % près. b). Même représentation qu'en a), mais en ne visualisant que les positions d'intensités « identiques » simultanément compatibles pour les 2 défocalisations (voir texte pour détails).

Enfin, nous devons également rappeler la limitation essentielle de l'approche adoptée, qui portait sur des simulations de mailles élémentaires et non des supermailles décrivant mieux les nanoparticules. Si l'on mettait en œuvre de telles simulations, il serait alors intéressant de comparer les résultats numériques et les mesures expérimentales. L'étude réalisée sur une particule montre qu'on réussit à être beaucoup plus discriminant « à l'œil » sur une nanoparticule que sur du massif. En effet la forme de la particule et donc les variations d'épaisseurs font que les intensités vont varier entre les bords et le centre de celle-ci. De plus, pour la particule étudiée précédemment, nous nous trouvions dans une zone d'angle de tilt plutôt éloignée du centre de la zone de Laue, potentiellement plus favorable en terme d'incertitude sur S . Un contrôle du « rendu visuel » des possibilités nous a permis de déterminer la direction et la valeur du désalignement. Ces dernières remarques n'entachent pas la conclusion de ce travail, qui est qu'une détermination du paramètre d'ordre S à moins de 0,1 près est possible par une telle approche.

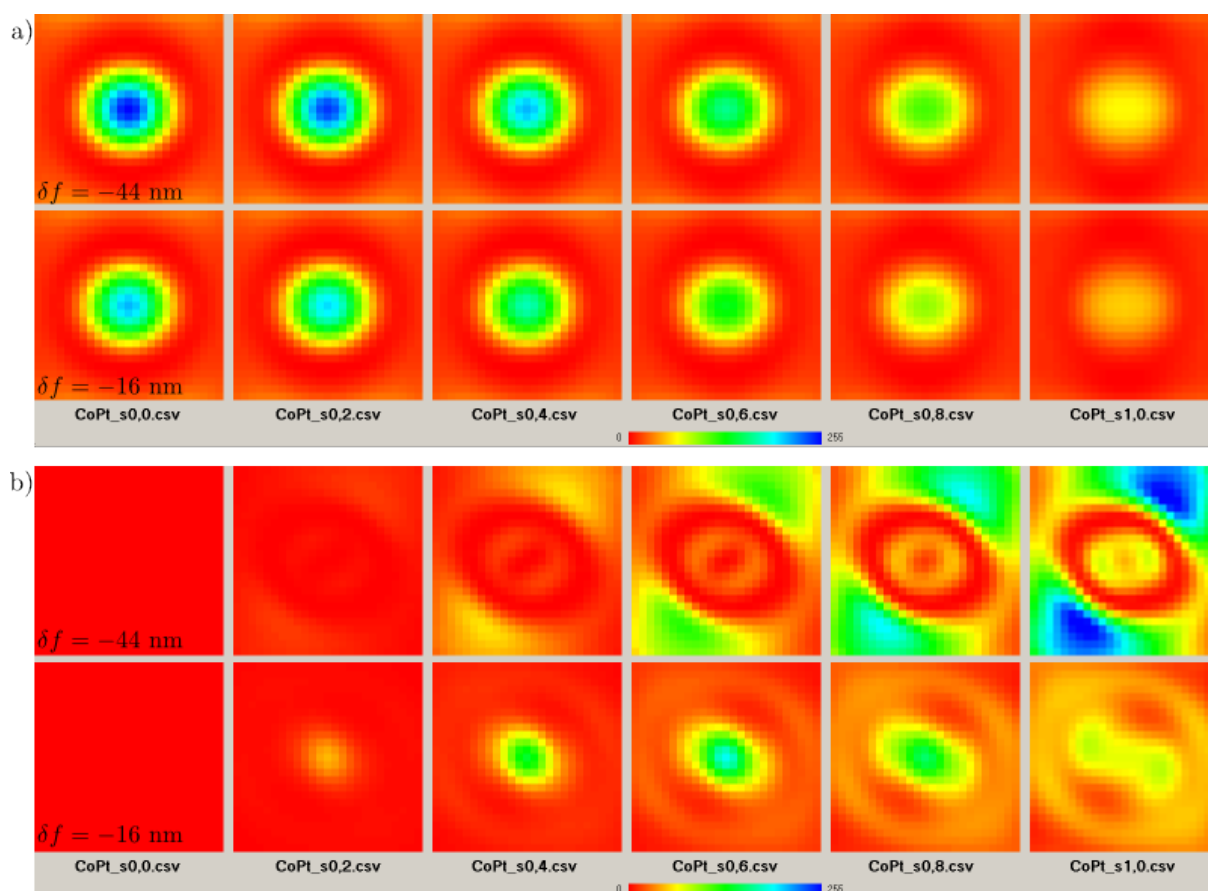


FIGURE 8.19: cartographie de désorientation montrant l'intensité de la composante de Fourier (200) et (201) d'images en METHR pour différents degrés d'ordre et les 2 mêmes défocalisations que pour la figure 8.18 (remarque concernant la figure du haut : les variations d'intensité de cette onde existant dans la phase désordonnée et dans les phases ordonnées sont faibles de $S = 0$ à $S = 1$, mais la table de couleurs est optimisée sur l'intervalle minimum-maximum).

8.6 Conclusion du chapitre

Ce chapitre montre la difficulté de mesurer de façon précise le paramètre d'ordre d'une nanoparticule de quelques nanomètres de diamètre. Même si nous maîtrisons la synthèse de couches protégées de toute pollution ou oxydation et l'élaboration de nanoparticules entre 1,5 nm et 5 nm de diamètre pouvant être recuites sans risque de coalescence, il restait à trouver un technique de quantification de l'ordre chimique au sein de particules individuelles. Cette technique que nous venons de présenter a l'avantage de pouvoir être réalisée après la prise de l'image et le traitement, bien qu'assez long (simulations), paraît fiable. Néanmoins, nous avons pour le moment réalisé ce travail sur des structures parfaites. Des nombreuses observations en METHR ont été réalisées sur ces échantillons et nous avons un bon aperçu du type de défauts que l'on peut trouver dans les particules. La figure 8.20 montre des exemples de particules avec des cristallisations imparfaites, ces observations sont parfois en accord avec des études théoriques[70, 89, 90] sur les structures d'agrégat de cette gamme de taille.

En effet, des particules peuvent apparaître multi-maclés comme par exemple des décaèdres, des icosaèdres (que nous observons aussi en GIXRD). On observe aussi des particules qui ne

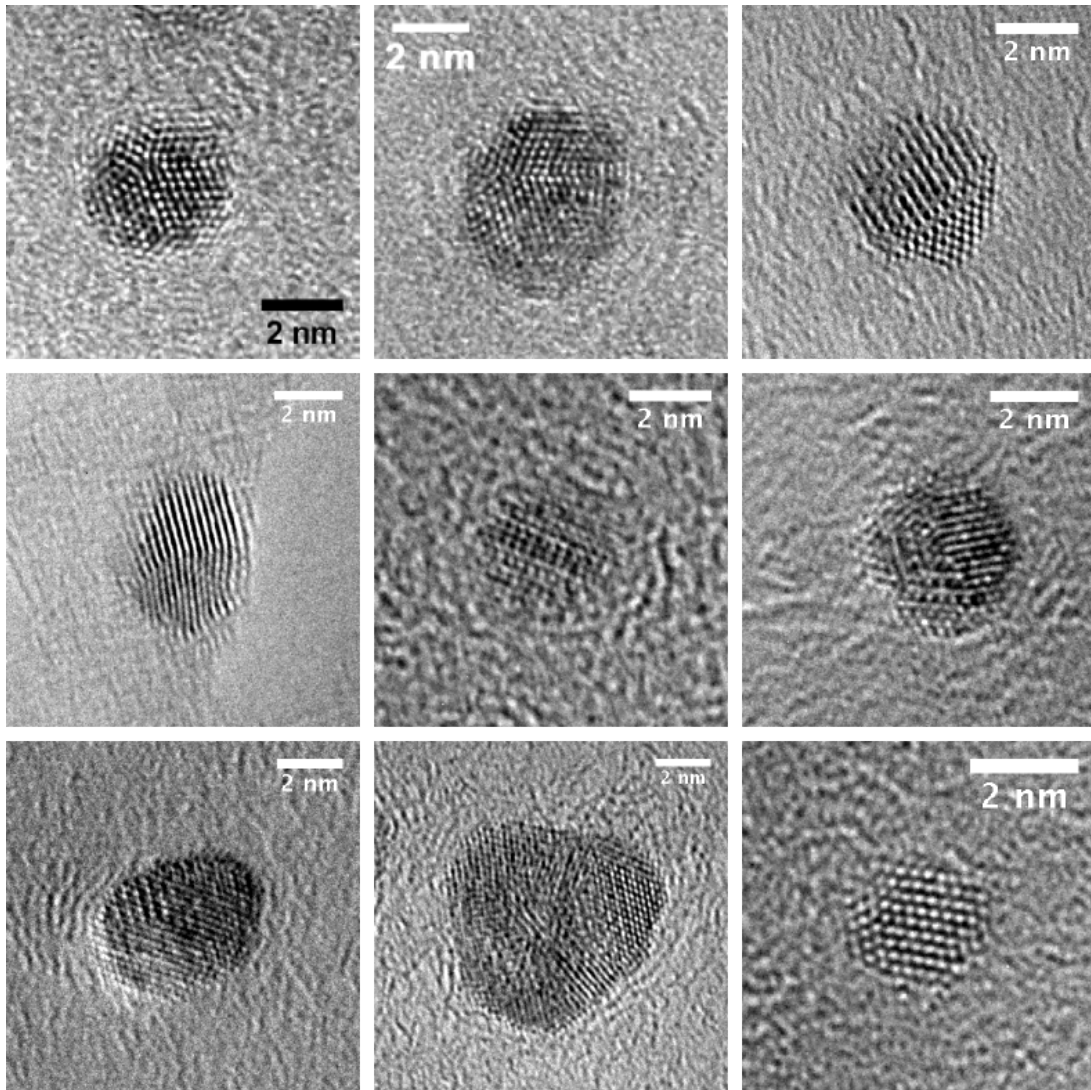


FIGURE 8.20: Exemples d'images METHR de nanoparticules de CoPt présentant des défauts.

sont pas monodomaines, avec des variants, ou d'éventuels mélanges de phases où seule une partie de l'agrégat est $L1_0$. On peut imaginer aussi des effets de ségrégation de surface, où un des éléments chimiques serait plus présent dans les dernières couches de l'agrégat. Des effets de taille finie peuvent aussi intervenir comme prédit par la littérature[133]. En effet, pour des particules de petite taille la relaxation des atomes de surface peut entraîner une ou plusieurs couches désordonnées autour d'un cœur $L1_0$.

Nous avons regardé de plus près la particule référence servant de cobaye pour l'explication de la méthode (section 8.4). Si elle paraît sans défaut majeur au premier abord, en regardant un profil d'intensité de la particule expérimentale, nous avons pu, grâce à des simulations identifier la composition chimique prédominante dans les plans terminaux. On voit sur les courbes de la figure 8.21 qu'en ce qui concerne le bord gauche de la particule (orientation relative à la représentation sur la figure en question) le profil d'intensité de la dernière facette a l'air de correspondre à celui d'une particule se terminant par un plan de platine. Le plan d'après ne correspond pas à l'alternance chimique de la phase $L1_0$: son intensité semble correspondre à

une particule se terminant par un plan cobalt et donc avec un avant dernier plan de platine. On peut supposer que ce plan est riche en platine au lieu d'être un plan pur de cobalt.

Pour la facette de droite, on peut adopter le même raisonnement et on observe trois plans successifs riches en platine. Ceci ne nous permet pas de conclure à un système cœur-coquille car il faudrait explorer les autres facettes terminales, mais montre que malgré un bon accord visuel, il est difficile de connaître de manière exacte la structure d'une particule.

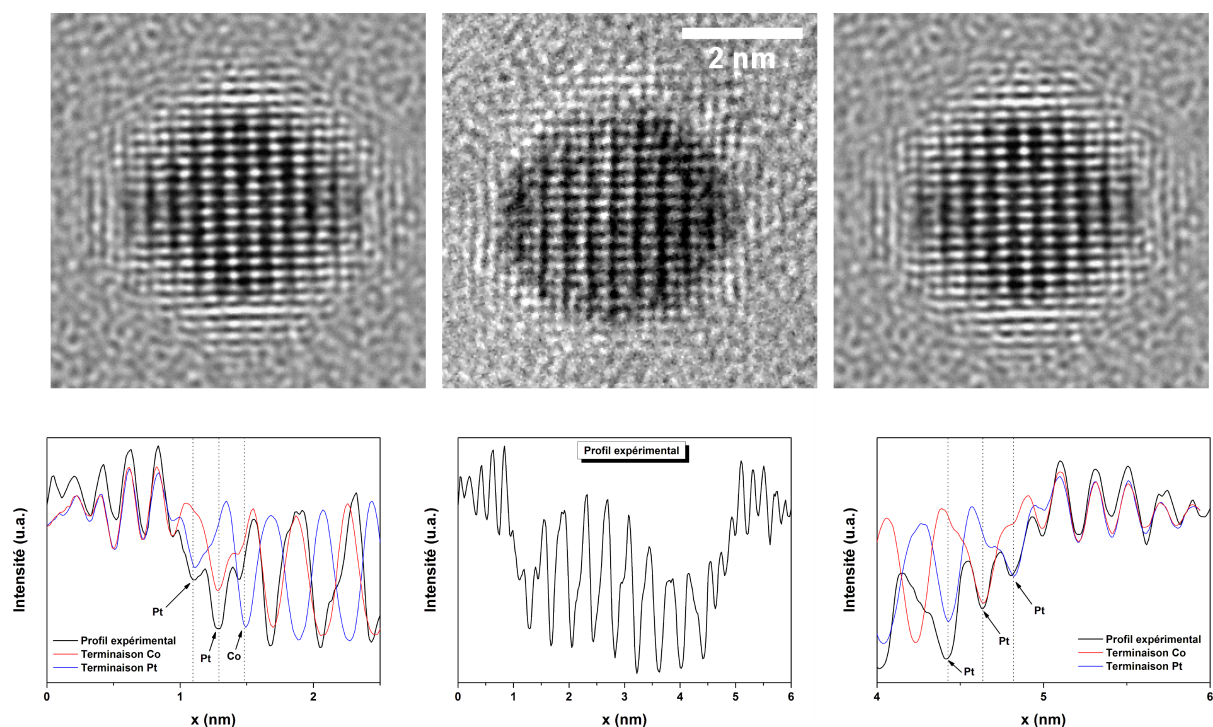


FIGURE 8.21: En haut, de gauche à droite : particule simulée avec comme plans terminaux des plans platine (purs), image expérimentale, particule simulée avec comme plans terminaux des plans cobalt. En bas, de gauche à droite : profil des intensités du bord gauche de la particule, profil d'intensité de la particule expérimentale, profil des intensités du bord droit de la particule.

Chapitre 9

Diffraction de rayons X en incidence rasante sur des couches épaisses d'agrégats de CoPt

Les méthodes précédentes sont des méthodes de caractérisation de « particule unique ». Pour avoir plus de statistique et caractériser un échantillon avec une assemblée de particules nous avons dû utiliser la diffraction de rayons X. Les nanoparticules ont un très faible signal (petite taille, dilution importante et peu de quantité de matière), il a donc été nécessaire d'utiliser les avantages du rayonnement synchrotron pour les caractériser (haut flux, sélectivité chimique etc.). Des échantillons de type 3D (voir section 2.2) sont synthétisés avec comme matrice du carbone amorphe pour éviter toute coalescence et toute pollution des nanoparticules. Dans un premier temps nous avons étudié la structure cristallographique des agrégats grâce à la diffraction de rayons X en incidence rasante.

9.1 Modélisation de l'effet de la taille et du recuit sur une assemblée de nanoparticules de CoPt

Nous avons effectué des mesures sur plusieurs types d'échantillons listés dans le tableau 9.1. Ces échantillons sont tous des assemblées de nanoparticules avec des tailles différentes et ayant subi ou non un recuit. Le but de cette étude est d'appréhender la structure des agrégats, les effets de la taille des particules (effet de taille finie et différence entre plusieurs tailles), les effets du recuit sur leurs structures. Dans un premier temps, nous avons, pour pouvoir comprendre les spectres expérimentaux, simulé des spectres de diffraction de rayons X grâce à la formule de Debye (voir section 4.1.1). Ensuite, nous avons étudié des échantillons non recuits, puis enfin regardé l'impact d'un recuit sur la structure des nanoparticules.

9.1.1 Effet de la mise en ordre chimique sur un spectre de diffraction de nanoparticules

Le premier effet qui nous intéresse est la mise en ordre chimique des agrégats, c'est-à-dire la transition de phase entre une phase chimiquement désordonnée A1 et la phase chimiquement ordonnée L1₀. Nous avons développé un code nous permettant de calculer la position des atomes dans une nanoparticule de CoPt de taille et de paramètre d'ordre défini (structure rigide d'un agrégat cfc ou tétragonal). La figure 9.1 montre la superposition de deux spectres ; le premier

	trié en taille (tension)	diamètre médian	recuit	Type de dépôt
$NT_{CoPt_{CT}}^{cru}$	non	2,58 nm	non	multicouches
$NT_{CoPt_{CT}}^{cuit}$	non	2,67 nm	oui	multicouches
$TM_{1,8}CoPt_{CT}^{cru}$	100 V	1,81 nm	non	multicouches
$TM_{3}CoPt_{CT}^{cru}$	300 V	3 nm	non	multicouches
$TM_{3}CoPt_{CT}^{cuit}$	300 V	3 nm	oui	multicouches
$TM_{3,5}CoPt_{CT}^{cru}$	500 V	3,5 nm	non	multicouches

TABLE 9.1: Tableau des échantillons mesurés en diffraction des rayons X à incidence rasante.

(trait rouge continu) représente le spectre de diffraction d'un agrégat $L1_0$, le deuxième celui d'une nanoparticule $A1$. Les nanoparticules modélisées ont un diamètre de 3,4 nm, une taille accessible sur la source de dernière génération du PLYRA ¹.

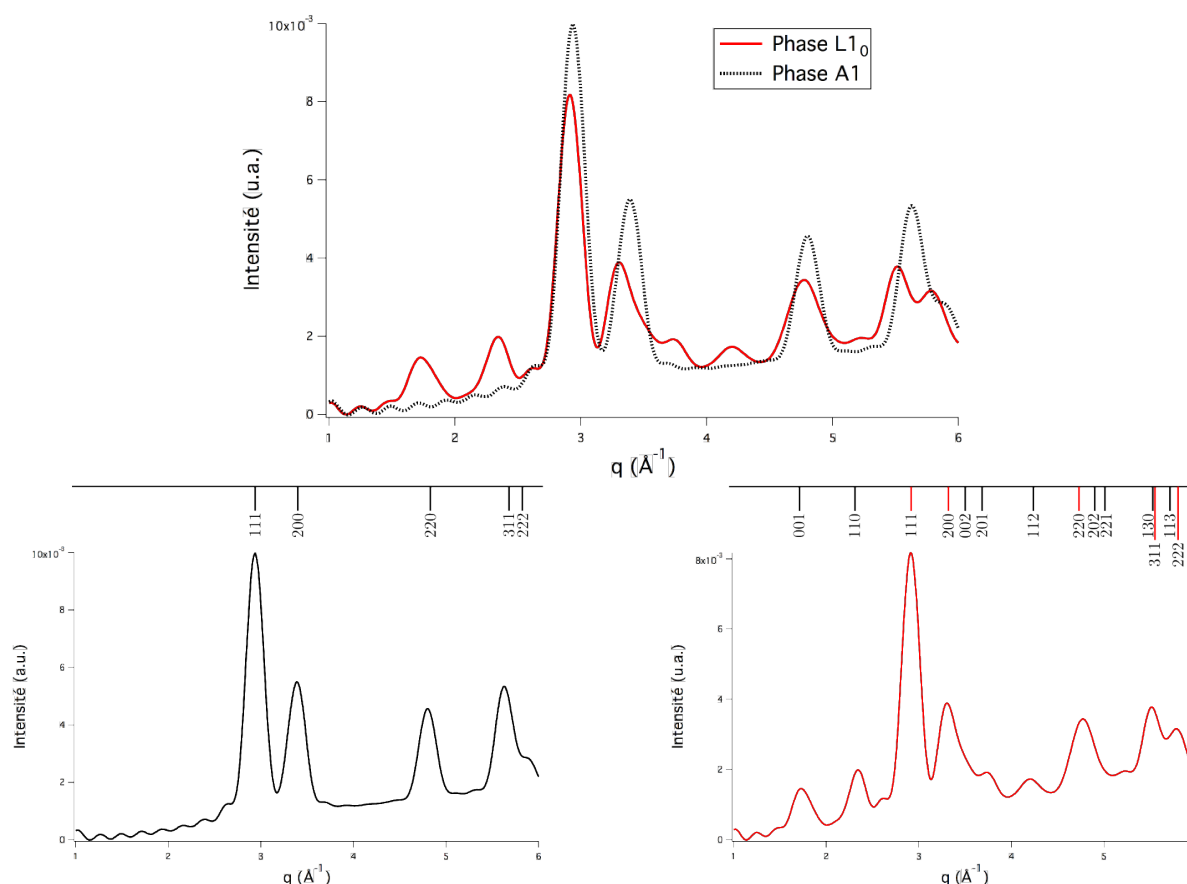


FIGURE 9.1: en haut : Spectres de diffraction de nanoparticules de CoPt de 2,54 nm de diamètre, modélisés grâce à l'équation de Debye dans la phase $A1$ (pointillés noirs) et $L1_0$ (rouge trait plein); en bas, spectre à gauche d'un agrégat de CoPt $A1$ avec indexation des pics et $L1_0$ à droite.

Une particule totalement désordonnée est définie comme dans le chapitre 1. Pour éviter le biais amené par les différentes configurations atomiques qui correspondent à un degré d'ordre nul, nous avons opté pour une représentation fictive des atomes sur le réseau. Nous représentons

1. <http://www-lpmcn.univ-lyon1.fr/plyra/>

l'agrégat comme deux sous-réseaux imbriqués : un pour le cobalt, un pour le platine. Ici un réseau tétragonal est pris en compte et sur chaque site une fraction d'atome de cobalt ainsi qu'une fraction d'atome de platine est présente. La valeur de ces taux d'occupation (fraction) est déterminée par la valeur du paramètre d'ordre voulu. Ce code nous donne accès aux distances inter-atomiques nécessaires au calcul de l'intensité de diffraction par la formule de Debye.

Sur la figure 9.1 on voit apparaître les pics correspondant à la mise en ordre chimique et le déplacement des pics dû à la tétragonalisation de la maille. En effet, la structure A1 correspond à une structure cubique face centrée, qui a un spectre de diffraction laissant apparaître uniquement les raies de même parité. La phase L1₀ est une structure tétragonale avec les mêmes pics de structure que le cfc plus des pics de surstructure interdits dans la phase désordonnée. La modélisation permet de bien voir l'effet de la mise en ordre avec l'apparition des pics de surstructure (001 par exemple) ainsi que la tétragonalisation de la maille avec le rapport $c/a = 0,93$ (valeur déduite des ajustements réalisés par la suite). Les pics 200 et 002 se séparent vers $q = 3,5 \text{ \AA}^{-1}$, ainsi que les pics 220 et 202 vers $q = 4,8 \text{ \AA}^{-1}$. Le but ici est de discuter de l'impact sur un spectre de diffraction de quelques effets inhérents à la taille nanométrique des particules. Ces effets vont nous permettre de comprendre pourquoi on ne s'attend pas à pouvoir ajuster directement les spectres de diffraction expérimentaux d'agrégats avec un modèle calculé pour du CoPt massif.

9.1.2 Spécificités des nanoparticules

L'ajustement de la modélisation du spectre de diffraction d'une nanoparticule grâce à l'équation de Debye nous permet de tirer des informations comme la largeur des pics et leurs intensités. Celles-ci peuvent être comparées aux valeurs théoriques pour un cristal massif de CoPt obtenues grâce à un programme de cristallographie (ici Diamonds) calculant l'intensité des pics de diffraction (pics de Dirac) grâce au facteur de structure et à la multiplicité des raies diffractées. Nous comparons donc ici deux modèles théoriques, le premier prend en compte la forme de la particule, le deuxième réalise le calcul pour un cristal infini. Le tableau 9.2 donne les intensités théoriques pour du CoPt massif et les intensités obtenues en ajustant avec des Lorentziennes les modélisations de Debye pour une nanoparticule.

	Modélisation pour une nanoparticule de 3,4 nm	Calcul pour du CoPt massif
I(001)	17	6
I(110)	17	12
I(111)	100	100
I(200)	31	45
I(002)	15	22
I(201)	17	18
I(112)	20	16
I(220)	22	36
I(202)	28	62
I(221)	10	14
I(130)	11	13
I(311)	60	104

TABLE 9.2: Ajustement du spectre issu des modélisations de Debye mis en comparaison avec les valeurs d'intensité calculées pour une structure de CoPt L1₀ pour un massif normalisées sur le pic (111).

On remarque qu'il y a des différences d'intensité non négligeables entre les deux modèles. Les contributions des pics de structure sont plus faibles dans le cas de la nanoparticule que dans le cas du massif. On voit sur la figure 9.2 cette différence. On remarque qu'ajuster avec un massif le spectre d'une particule ne convient pas si on veut faire des études quantitatives d'intensité de pics. Ceci était prévisible à cause des effets de taille finie de la particule, en effet, celle-ci est facettée et de taille nanométrique.

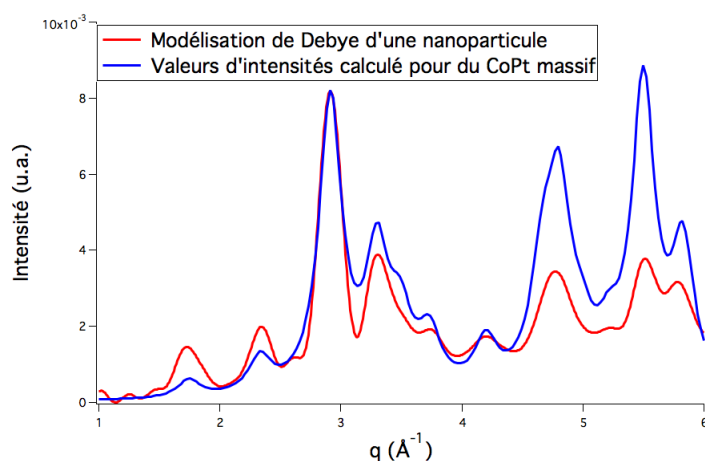


FIGURE 9.2: Comparaison entre un spectre modélisé d'une nanoparticule et spectre calculé pour du massif

Comme les intensités théoriques des pics du CoPt massif ne conviennent pas pour ajuster les spectres expérimentaux, nous allons discuter la possibilité d'utiliser le spectre calculé précédemment grâce à l'équation de Debye d'une nanoparticule parfaitement ordonnée de 3,4 nm de diamètre.

Les échantillons sont constitués d'une population de nanoparticules, c'est-à-dire qu'il y a un grand nombre d'agrégats sondés par les rayons X. Comme on l'a vu en microscopie, l'assemblée d'agrégats possède, une distribution de taille et de forme. Nous allons discuter l'impact de la variabilité des particules sur les spectres modélisés par l'équation de Debye, nous concluons sur la possibilité d'utiliser ces calculs comme référence de mise en ordre chimique.

Le spectre étudié précédemment correspond à la modélisation du spectre d'une nanoparticule de 3,4 nm de diamètre. Dans la section suivante nous regarderons l'impact d'une variation de taille sur le spectre de diffraction calculé, et pour mieux représenter les échantillons expérimentaux, nous regarderons l'impact de distributions de taille leur correspondant.

L'étude de la structure des couches d'agrégats (chapitre 7) a montré qu'il y avait une distribution de forme des particules. Sur la figure 9.3 on voit apparaître un effet dû à la taille finie des agrégats. En effet, si on calcule et trace le spectre d'un cube, d'un octaèdre et d'un octaèdre tronqué des différences apparaissent, il y a donc une influence des troncatures de plans atomiques dues aux facettes. On remarque que le spectre de l'octaèdre est très proche de celui de l'octaèdre tronqué.

On peut regarder l'effet d'une petite dispersion de stœchiométrie autour de la valeur nominale de 50 % de platine et 50% de cobalt. Un tel changement de composition entraîne une variation de l'intensité des pics notamment ceux de surstructure. Dans le tableau 9.3 sont reportées les variations relatives d'intensité dues à un tel changement par rapport aux valeurs obtenues avec un agrégat stœchiométrique (la référence étant une nanoparticule de diamètre 3,4 nm soit 1200 atomes). On remarque que les variations sont importantes : une variation de stœchiométrie agit

comme une variation de paramètre d'ordre.

De plus, une dispersion de degré d'ordre peut exister dans les nanoparticules. Pour une taille donnée, il n'y a pas de raison que deux particules identiques n'aient pas le même paramètre d'ordre, mais comme les échantillons ont une dispersion de taille on regarde l'effet d'une variation de paramètre d'ordre sur l'intensité des pics de diffraction. Le spectre de nanoparticules de 3,4 nm de diamètre avec un paramètre d'ordre de $S = 0,7$, $S = 0,8$, $S = 0,9$ est calculé et ajusté. Les valeurs de paramètres d'ordre précédentes peuvent refléter la mise ordre incomplète d'une particule. Dans le tableau 9.3 nous avons reporté les variations d'intensité des pics de diffraction due à une légère variation du paramètre d'ordre. On remarque que l'influence d'une telle variation intervient majoritairement sur les pics de surstructure. Leur intensité décroît fortement avec une diminution de l'ordre chimique.

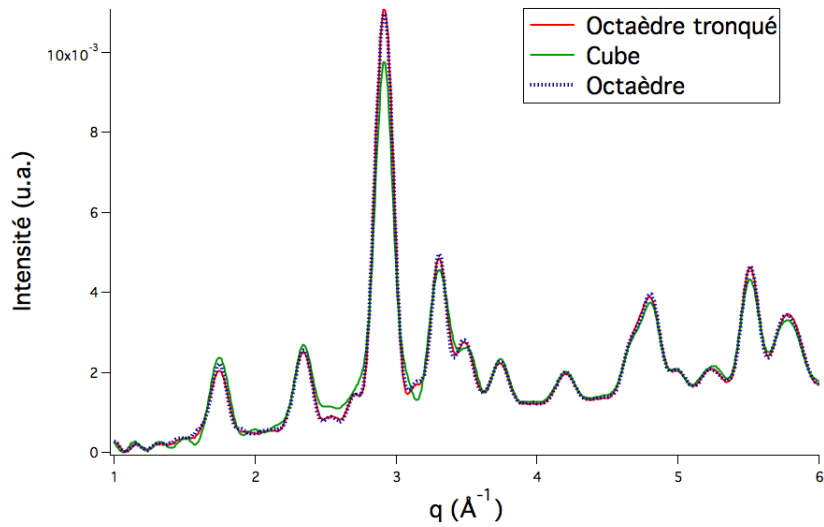


FIGURE 9.3: Spectre diffraction de particules de tailles équivalentes mais de formes différentes.

	Référence	Variation stœchiométrie		Variation paramètre d'ordre		
		45%cobalt	55%cobalt	$S = 0,9$	$S = 0,8$	$S = 0,7$
I(001)	17	-47	-41	-17	-35	-47
I(110)	17	-47	-41	-17	-35	-47
I(111)	100	0	0	0	0	0
I(200)	31	0	0	0	0	0
I(002)	15	0	0	0	0	0
I(201)	17	-35	-29	-11	-23	-35
I(112)	20	-20	-15	-5	-15	-20
I(220)	22	-4	-4	0	-4	-4
I(202)	28	0	0	0	0	0
I(221)	10	-20	-20	-10	-20	-30
I(130)	11	-27	-18	-9	-18	-27
I(311)	60	-3	-3	-1	-3	-3

TABLE 9.3: Variation relative des intensités de spectres de diffraction d'agrégats par rapport à un spectre de référence d'une nanoparticule de diamètre 3,3 nm de stœchiométrie $\simeq 51\%$ de cobalt et de paramètre d'ordre 1

Enfin, les spectres de diffraction sont calculés grâce à un modèle simulant les positions « idéales » des atomes au sein de la nanoparticule, c'est-à-dire sur un réseau tétragonal rigide. Nous ne prenons pas en compte la relaxation de surface qui pourrait apparaître dans cette gamme de taille [133, 134]. De plus, nous ne prenons pas en compte non plus tout « accident » de cristallisation qui pourrait intervenir dans la particule (joint de grain, parois d'antiphase, variants etc.). Nous avons vu dans le chapitre précédent des images METHR de ces phénomènes, il serait intéressant de simuler les spectres de diffraction de telles structures.

Nous voyons dans le tableau que ces effets induisent une variation non négligeable sur l'intensité des pics de diffraction. Ceci nous permet de conclure que l'utilisation de ces modélisations nous permet de comprendre l'évolution du spectre lors de la variation d'un paramètre de synthèse des particules comme notamment un changement de taille, un traitement thermique. L'utilisation de ces spectres comme valeurs de référence pour les rapports d'intensité, pour quantifier par exemple le degré d'ordre chimique paraît hasardeux car ils ne prennent pas en compte tous les types d'agrégats présents dans les échantillons.

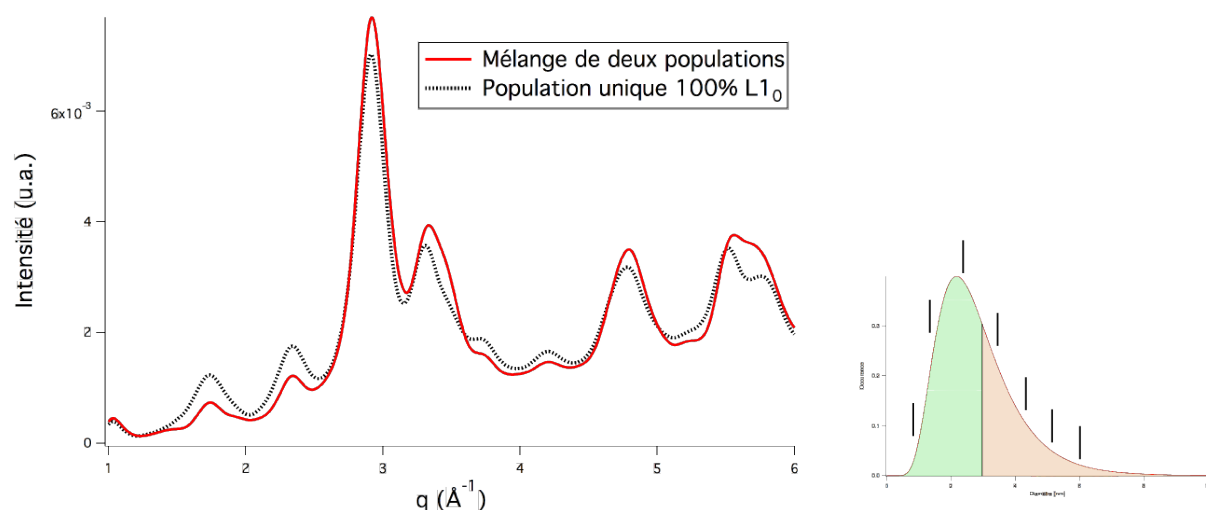


FIGURE 9.4: À gauche spectre de diffraction avec une distribution de taille des agrégats de forme log-normale avec un diamètre médian de 2,6 nm et une dispersion de 0,42 la séparation-ordre désordre se situe vers 3 nm ; À droite représentation de l'historgramme de taille des agrégats pris en compte dans le calcul avec en rouge la zone L1₀ et en vert : A1.

Une référence pour ajuster les échantillons expérimentaux aurait permis par exemple de regarder si la totalité des particules de l'échantillon ont subi une transition de phase A1 → L1₀. On peut imaginer qu'une partie seulement de la distribution de taille des agrégats ait subi une transition de phase. On peut arbitrairement choisir une taille limite de transition A1 → L1₀ : une partie seulement des nanoparticules de la distribution de taille est dans la phase L1₀ l'autre dans la phase A1. Dans la littérature, nous trouvons une transition autour de 2-3 nm [46, 55, 56], nous fixons dans le calcul la transition vers 3 nm pour des raisons pratiques (la taille des agrégats simulés dépend du nombre m de couches pleines d'atomes les constituant). On obtient le spectre modélisé sur la figure 9.4. On observe une variation de la position des pics de diffraction (correspondant surtout à la tétragonalisation), peu de variation d'amplitude des pics de structure et une variation significative des niveaux d'intensité des pics de surstructure. La signature d'une telle structure d'échantillon sur un spectre de diffraction se situe surtout sur les pics (200) et (002). Comme l'échantillon est un mélange de particules tétragonalisées et

d'autres non, la présence de cette double population dans un échantillon aurait comme principal effet sur le spectre un élargissement du pic mixte ((200) et (002)).

9.1.3 Effets de la taille

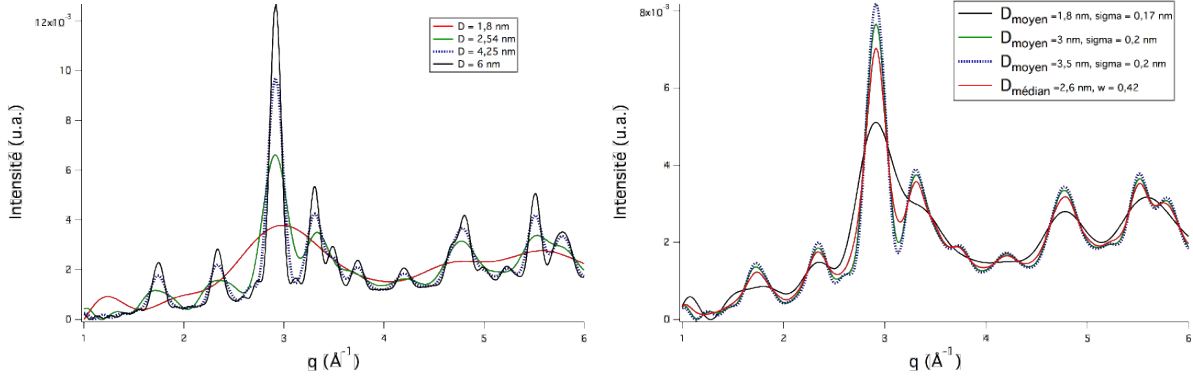


FIGURE 9.5: À gauche : Impact de la taille d'un agrégat L10 sur son spectre de diffraction ; À droite prise en compte des distributions de tailles correspondant aux échantillons pour des nanoparticules ordonnées.

Comme précédemment, nous voulons voir l'influence de la taille des particules sur les spectres, par la suite nous introduirons une distribution de taille dans les modélisations, reproduisant les échantillons expérimentaux. Ces différences de taille apportent des différences dans la largeur des pics. D'après la formule de Debye-Scherrer, si l'on suppose la géométrie du faisceau X suffisamment proche d'un faisceau parallèle (de faible divergence), on peut lier la largeur des pics de diffraction à la largeur des cristallites par :

$$\langle D \rangle = \frac{0,9 \lambda}{\epsilon \cos(\theta)} \quad (9.1)$$

avec λ la longueur d'onde du rayonnement X, ϵ la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction et θ la position de ce pic. Cette formule permet de donner un ordre de grandeur fiable à partir des spectres de diffraction (expérimentaux ou modélisés) mais ne permet pas de calculer précisément la taille des nanoparticules, car elle ne prend pas en compte la modification possible du profil de la raie par la chaîne de mesure ainsi que la distribution en taille et en forme des nanoparticules. La chaîne de mesure introduit une largeur de pic de $\simeq 0,03 \text{ \AA}^{-1}$, cette largeur est presque dix fois plus petite que la largeur des pics simulés.

Nous avons modélisé sur la figure 9.5 des spectres de diffraction de plusieurs agrégats avec des tailles différentes. Sur la même figure à droite, les spectres correspondent à des assemblées d'agrégats de différente taille avec des distributions de taille similaires à celles rencontrées expérimentalement dans les échantillons. Le tableau 9.4 nous permet de voir l'effet de la taille et des distributions de taille sur la largeur des pics de diffraction et sur leur intensité. On remarque des différences de valeurs d'intensités pour les très petites tailles où l'ajustement est délicat. Dans le tableau 9.5 nous détaillons les formes et valeurs des distributions de taille incluses dans les calculs de spectres du tableau 9.4, ainsi qu'une estimation du diamètre effectif grâce à la formule de Debye-Scherrer.

On remarque dans ce tableau plusieurs choses :

- la formule de Scherrer surestime les diamètres des nanoparticules, même sans présence de distribution de taille ;

	L1 ₀						
	Mono taille			distribution de taille			
	1,7 nm	2,55 nm	6 nm	100 V	300 V	500 V	non trié
I(001)	10	17	19	13	18	18	17
I(110)	0	16	21	10	19	20	19
I(111)	100	100	100	100	100	100	100
I(200)	9	29	37	24	34	34	33
I(002)	22	17	17	17	16	16	16
I(201)	4	16	19	12	19	19	18
I(112)	8	20	20	16	22	21	22
I(220)	23	24	21	26	24	24	25
I(202)	25	26	29	22	27	27	25
I(221)	0	12	16	5	15	15	15
I(130)	0	12	13	13	13	13	13
I(311)	74	53	44	57	50	48	51
Largeur (Å ⁻¹)	0,3	0,15	0,06	0,22	0,11	0,1	0,13

TABLE 9.4: Modélisation d'une expérience de diffraction des rayons X à incidence rasante pour des agrégats de CoPt de : 1,81 (100 V), 3 (300 V), 3,5 nm (500 V) et non triés en tailles (éch. B), résultat des ajustement des courbes simulées.

- les variations de diamètre sont bien reproduites par la variation des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction, dans des proportions correctes ;
- pour les spectres d'agrégats mono-disperses, plus la taille est grande plus la différence entre la taille dérivée de la formule de Scherrer et la vraie taille est importante ;
- l'erreur sur la détermination de la taille semble aussi importante pour des distributions gaussiennes que pour des distributions log-normales.

	Mono taille (nm)				distribution de taille			
	1,81	2,55	6	11,9	100 V	300 V	500 V	non trié
Forme distribution					gauss	gauss	gauss	log-norm
D _{médian} (nm)					1,81	3	3,5	2,6
Dispersion (nm)					0,17	0,2	0,2	$w = 0,42$
Largeur (Å ⁻¹)	0,3	0,15	0,06	0,03	0,22	0,11	0,01	0,13
D _{Scherrer} (nm)	1,85	3,86	7,89	18,5	2,61	4,63	4,94	4,05

TABLE 9.5: Descriptif des échantillons expérimentaux dont nous nous sommes inspirés pour les modélisations de spectres de diffraction. Évaluation du diamètre grâce à la formule de Debye-Scherrer.

Nous avons réalisé des mesures de diffraction anormales, c'est-à-dire avec l'énergie des rayons X proche du seuil du platine ici. Pour apprécier l'impact d'une telle mesure sur les spectres de diffraction nous avons modélisé les spectres avec les deux énergies correspondant aux spectres expérimentaux (figure 9.6). On remarque que lorsqu'on se place proche du seuil du platine les contributions des surstructures sont légèrement affaiblies. On peut observer que les modifications sont petites en intensité, ceci explique certainement le fait que nous n'avons pas pu quantifier de telles variations.

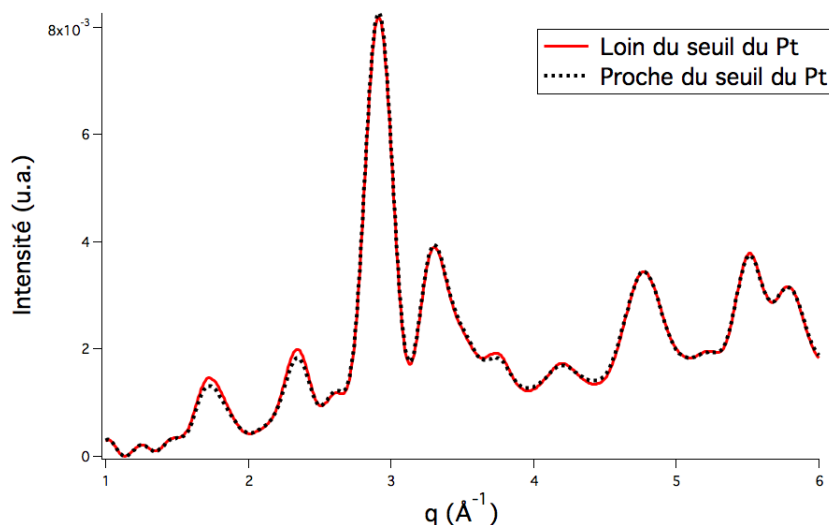


FIGURE 9.6: Diffraction anormal au seuil du platine de nanoparticules de CoPt, modélisation avec l'équation de Debye.

9.2 Agrégats non recuits : étude en taille

Nous allons maintenant traiter les spectres expérimentaux de nanoparticules en matrice de carbone. Les spectres ont été mesurés sur la ligne BM02 de L'ESRF², ligne CRG Française, grâce à l'aide de Jean-Paul Simon, Jean-François Bélar, Helio Tolentino, Aline Ramos et surtout de Maurizio DeSantis. La ligne D2AM (« Diffraction et Diffusion Anomale Multi-longueur d'ondes ») est située sur un élément de courbure de l'ESRF, l'énergie peut être sélectionné entre 5 et 25 keV ; un diffractomètre-7-cercles permet entre autres une mesure en incidence rasante. Nous allons dans un premier temps étudier les spectres d'échantillons de plusieurs tailles crus pour étudier la cristallographie d'agrégats après dépôt. Puis, des échantillons recuits seront analysés pour étudier la mise en ordre chimique sur la structure des particules. Tous ces spectres ont subi un même procédé de traitement : les données brutes ont été corrigées du facteur de Lorentz, de la polarisation et du signal inélastique (effet Compton), non négligeable au vu du faible signal des particules (*cf.* chapitre 4).

Les échantillons crus sont des multicouches de CoPt et carbone amorphe (sortes de « mille-feuilles »). On peut tirer de ces spectres plusieurs informations récapitulées dans le tableau 9.6. L'ajustement des courbes expérimentales avec une structure cfc seule ne suffisait pas, il a fallu introduire un pic correspondant au premier pic d'une structure icosaédrique. Cet ajout permet un meilleur ajustement et est en accord avec l'observation en microscopie électronique en transmission de quelques icosaèdres. Les agrégats présentent deux structures : une structure cubique à faces centrées ainsi qu'une structure icosaédrique ([30, 64]).

Les courbes sont ajustées grâce au logiciel Igor-pro en prenant comme forme de pic des lorentziennes (proche de la forme issue de la mesure expérimentale), le nombre de pics est fixé, ainsi que leurs rapports d'intensité. Les positions équivalentes des pics sont calculées à partir d'une maille cfc et du paramètre de maille ajustable. Les paramètres libres sont donc : le paramètre de maille a , l'intensité du pic 111, la largeur des pics. Un premier ajustement est réalisé avec la structure cfc puis le résidu est ajusté avec une lorentzienne. Ce résidu représente le pic des icosaèdres, on détermine sa position pour avoir accès à un paramètre de maille équivalent (bien

2. European Synchrotron radiation facilities

qu'un icosaèdre soit une structure complexe). Ce pic est inséré dans un deuxième ajustement du spectre complet avec donc : la structure cfc avec 5 pics, et un pic d'icosaèdre possédant la même largeur.

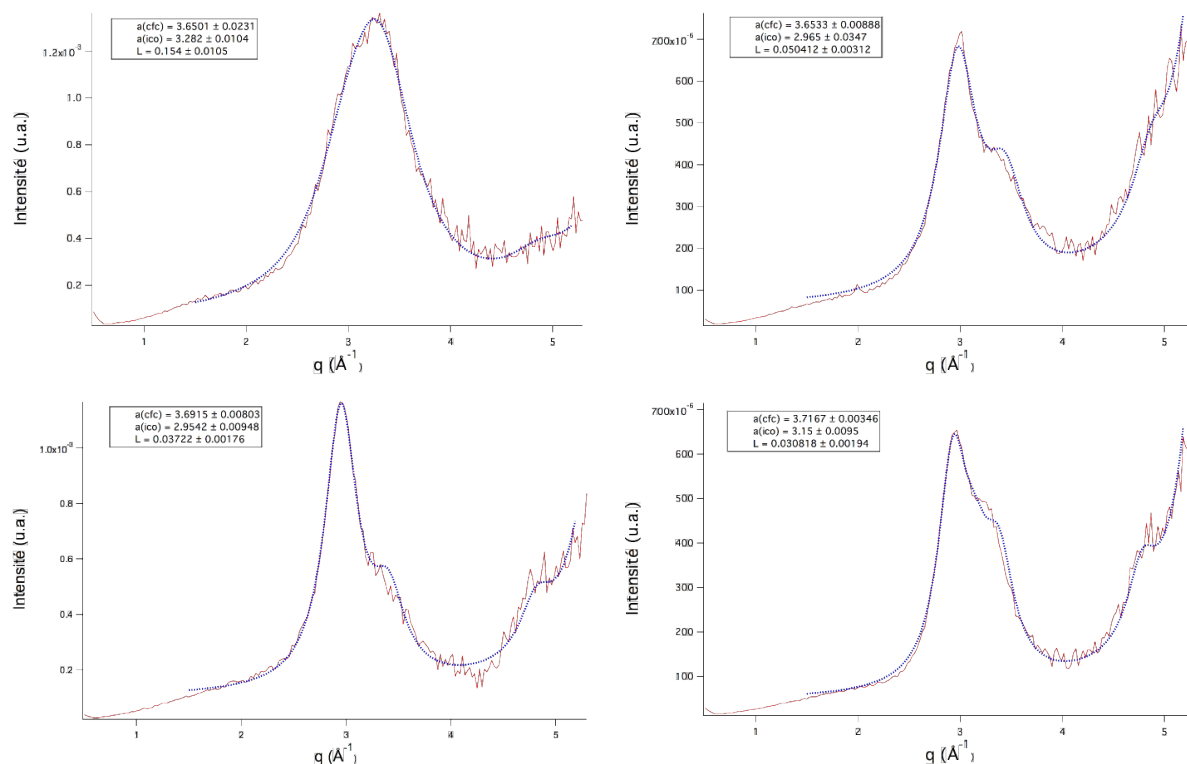


FIGURE 9.7: Spectres de diffraction en incidence rasante : en haut à gauche 100V, à droite 300V, en bas à gauche 500V à droite non trié en taille. Le trait rouge représente la mesure, les pointillés bleus l'ajustement.

	distribution de tailles			
Tensions de tri (V)	100	300	500	non trié
Forme distribution	gauss	gauss	gauss	log-norm
Diamètre médian (nm)	1,81	3	3,5	2,6
Dispersion (nm)	0,17	0,2	0,2	0,42
a(cfc)	3,65	3,65	3,69	3,71
a(ico)	3,28	2,96	2,95	3,15
Largeur (Å^{-1})	0,154	0,050	0,037	0,030
D_{Scherrer} (nm)	1,5	2,62	3,04	3,31

TABLE 9.6: Résultat des ajustements de spectres expérimentaux d'échantillon de CoPt non recuits (phase A1). Évaluation du diamètre grâce à la formule de Debye-Scherrer.

Comme on l'a vu grâce aux simulations, les valeurs de l'ajustement correspondant aux plus petites particules sont peu fiables. En effet, au vu de la largeur du pic, il n'y a pas unicité dans l'ajustement. Les valeurs lues dans le tableau sont à prendre avec précaution, par exemple une variation du paramètre de maille d'icosaèdre entre 100 V et 300 V paraît sur-évaluée. On remarque sur ce tableau que la formule de Debye-Scherrer nous permet d'estimer assez précisément

les tailles des nanoparticules. Si on regarde de plus près la différence entre une distribution gaussienne et une distribution lognormale, on voit que la seconde possède une fraction non négligeable de particules de grande taille. La présence de ces particules très diffractantes a pour effet de réduire la largeur des pics de diffraction et donc de sur-évaluer le diamètre déduit par la formule de Scherrer. Si on compare aux modélisations avec la formule de Debye pour les échantillons triés en taille, on remarque que les largeurs de pics déduites ici des ajustements sont plus proches des observations MET (en terme de D_{Scherrer}).

Dans le tableau 9.6 on observe une évolution logique de la largeur des pics, bien représentée par le diamètre équivalent calculé grâce à l'équation de Debye-Scherrer. Cependant si on calcule l'aire du pic d'icosaèdre et qu'on regarde son évolution en fonction de la taille, nous voyons (100 V exclu) que rapportée à l'intensité du pic (111) du cfc, elle augmente légèrement en même temps que la taille des particules. Cependant nous n'avons pour l'instant pas modélisé de spectres théoriques pour ce genre de structure et donc nous ne connaissons pas l'évaluation de la largeur de leur pic en fonction de la taille. L'évaluation de la largeur du pic d'icosaèdre peut être erronée, la structure icosaédrique est complexe et constituée de macles, sa signature ne doit pas être simplement un pic simple, symétrique, comme nous le modélisons ici. Des calculs supplémentaires de structure et de modélisation de spectres de diffraction en fonction de la taille et de l'ordre chimique d'icosaèdre permettraient de mieux comprendre l'évolution de leurs pics de diffraction.

On voit donc que les échantillons crus sont constitués d'un mélange de nanoparticules cfc dans la phase A1 et d'icosaèdres, en accord avec les observation MET où on n'a pas de contraste d'ordre chimique. Nous allons maintenant étudier l'évolution de deux échantillons après recuit.

9.3 Agrégats recuits : phase L1₀

Les échantillons suivants sont les équivalents de deux échantillons non-recuits étudiés précédemment : un échantillon non trié en taille avec un diamètre médian de 2,6 nm et un autre trié en taille avec une taille moyenne de 3 nm. Le recuit a été effectué sous ultra-vide à une température de $\approx 450^\circ\text{C}$ pendant deux heures. Au vu des calculs réalisés précédemment nous nous limiterons surtout à une discussion portant sur la forme des spectres de diffraction (en effet, on a vu précédemment qu'il était délicat de comparer l'intensité des pics entre une structure modélisée avec l'équation de Debye et des intensités calculées pour le massif). Le traitement de ces spectres (et des précédents) est délicat car le fond est difficile à estimer et diverge pour les grandes valeurs de q . L'énergie à laquelle ont été mesurés ces échantillons était proche des seuils L_{2,3} du platine pour pouvoir effectuer de l'anomal, une mesure à plus haute énergie nous aurait permis de sonder plus loin en q et d'éviter la présence d'un fond complexe. Par la suite nous allons discuter de la position des pics et de la forme globale du spectre.

Sur la figure 9.8 on peut voir deux types d'ajustement. Le premier est un ajustement avec des rapports d'intensité entre les pics fixes, correspondant aux rapports d'intensité du massif. Les valeurs de ces rapports sont issues d'un calcul simple pour un matériau massif. On compare les intensités diffractées expérimentalement avec le massif comme d'usage, mais on a vu dans les sections précédentes qu'une comparaison avec ce modèle était hasardeuse. Une comparaison avec le modèle de Debye ne serait pas plus judicieuse au vu de tous les effets discutés plus tôt. Le deuxième type d'ajustement est un ajustement libre permettant de mesurer les positions et les largeurs des pics. De ces ajustements, nous pouvons faire plusieurs remarques :

- les pics sont plus étroits que dans le cas des échantillons non recuits correspondants. Il y a donc un effet du recuit qui résulte en l'augmentation du domaine cristallin des agrégats. Cette augmentation ne peut correspondre à une augmentation de la taille des

Tensions de tri (V)	distribution de tailles	
	300	non trié
Forme distribution	gauss	log-norm
Diamètre médian (nm)	3	2,6
Dispersion (nm)	0,2	0,42
a	3,77	3,80
c	3,55	2,58
Largeur (\AA^{-1})	0,03	0,026

TABLE 9.7: Résultat des ajustements de spectres expérimentaux d'échantillon de CoPt recuits (phase L1₀).

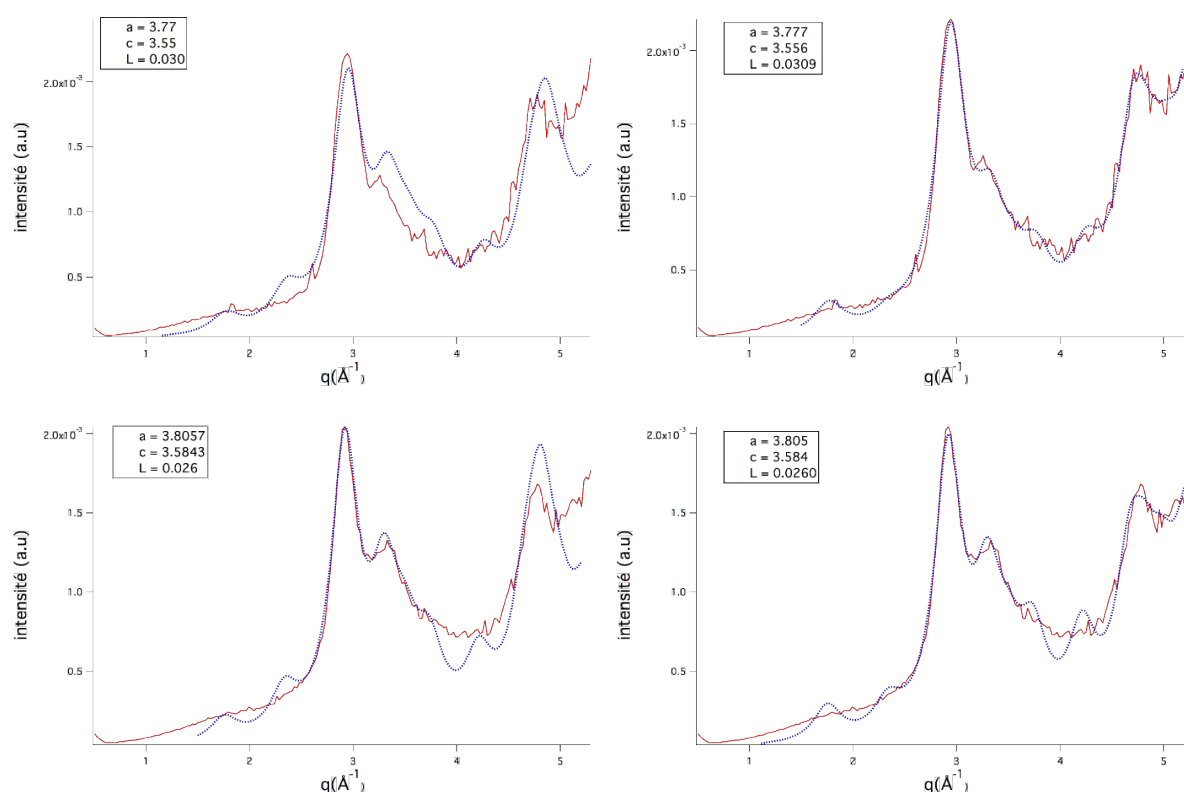


FIGURE 9.8: Spectres de diffraction en incidence rasante d'échantillons de CoPt recuits : en haut à gauche 300V avec paramètre d'ajustement du massif, à droite 300V avec paramètres d'ajustements libres, en bas à gauche : agrégats non triés en taille avec paramètre d'ajustement du massif à droite non trié en taille avec paramètres d'ajustements libres.

particules car la matrice empêche toute coalescence. On peut avancer une augmentation de la cristallinité des particules. On a vu, grâce aux simulations que la formule de Debye-Scherrer sur-estimait le diamètre des particules. Le fait que les échantillons crus montrent des tailles équivalentes plus petites qu'attendu est sûrement dû au fait qu'une partie des particules doit être moins bien cristallisée qu'après recuit ;

- la tétragonalisation est plus forte que pour le CoPt massif. Les nanoparticules présentent un rapport c/a qui est proche de $94\% \pm 1\%$ alors que dans le massif cette valeur est de 97% . Cette forte tétragonalisation est le fait de la petite taille des nanoparticules. Des mesures

de distance inter-atomique en METHR nous ont donné une valeur comprise entre 93% et 95%. On obtient une plus forte tétragonalisation pour des particules dont le diamètre médian est plus petit (échantillon non trié)[89]. Cette forte tétragonalisation, complétée par des observations de microscopie électronique en transmission et les résultats de mesures magnétiques nous permettent de conclure à la mise en ordre des agrégats, même de petite taille.

- On observe une variation de la distance d_{111} qui va à l'encontre du massif. On a ici une augmentation de cette distance, c'est-à-dire que le paramètre a de la maille augmente avec la mise en ordre (on passe de $a = 3,6$ à $a = 3,8$ après recuit). On remarque aussi un très bon accord avec les mesures en METHR : après recuit d_{111} augmentait de $\approx 1,3\%$. Ici l'augmentation de d_{111} est de $\approx 1\%$.
- Les études en diffraction anormale ne nous ont pas permis de compléter cette étude. En effet, le niveau de bruit présent sur les spectres ne nous permet pas de discriminer le signal obtenu aux deux énergies, une étude avec plus de statistique permettrait peut-être une meilleure quantification de l'ordre chimique.

9.4 Conclusion

La diffraction des rayons X en incidence rasante a permis de caractériser les échantillons dans leur ensemble. En effet, comparé à la microscopie électronique en transmission en mode haute résolution, tout échantillon est sondé ici et cela permet d'avoir une bonne statistique (environ 10^{14} agrégats par échantillons). Les résultats discutés dans le chapitre précédent sont validés ici sur l'ensemble de l'échantillon.

- Directement après dépôt on observe un mélange de deux formes d'équilibre pour les agrégats : l'icosaèdre et l'octaèdre tronqué ;
- les particules sont dans la phase chimiquement désordonnée A1 cubique face centrée ;
- après recuit 2h à 450°C , la forme d'équilibre des particules est l'octaèdre tronqué, il n'y a plus de traces détectables d'icosaèdres dans les spectres de diffraction ;
- la phase $L1_0$ est la phase stable après recuit ;
- la cristallographie des agrégats a changé avec la mise en ordre chimique : on observe une augmentation de la distance d_{111} , la maille se tétragonalise fortement (94%).

Une approche plus théorique sur la forme d'équilibre permettrait une compréhension plus poussée des spectres. En effet, la simulation des spectres de diffraction d'assemblée d'agrégats de forme et de structures « exotiques » ainsi que de structure relaxées serait nécessaire à la juste modélisation des échantillons réels.

Quatrième partie

Propriétés magnétiques des agrégats
de CoPt

Chapitre 10

Propriétés magnétiques des agrégats de CoPt et effet de la mise en ordre chimique

Dans ce chapitre (comme dans le précédent) nous allons utiliser la nomenclature suivante : ${}^{\text{NT}}\text{CoPt}_{\text{Ct}}^{\text{cru}}$ et ${}^{\text{TM}}\text{CoPt}_{\text{Cc}}^{\text{cuit}}$ avec :

- NT : pour non trié en masse, c'est-à-dire caractérisé par une distribution de taille de forme lognormale ;
- TM : pour trié en masse, c'est-à-dire caractérisé par une distribution de taille de forme gaussienne ;
- CoPt : matériau constituant les nanoparticules ;
- cru : échantillon non recuit ;
- cuit : échantillon recuit, si la température n'est pas précisée : 450°C pendant 2h ;
- Ct : matrice de carbone synthétisée avec des flashes de carbone (tresses) d'épaisseur $\simeq 1,5$ nm entre chaque couches 2D d'agrégats ;
- Cc : matrice de carbone synthétisée grâce à un évaporateur à électrons, épaisseur variable (généralement 5 nm).

10.1 Effet du recuit sur les propriétés magnétiques d'assemblées de nanoparticules non triées en taille

10.1.1 Analyse « standard »

Nous avons étudié deux échantillons multicouches de nanoparticules de CoPt en matrice de carbone tresses. Ce « mille-feuilles » est composé de dépôts d'agrégats non sélectionnés en taille, avec un diamètre médian de $2,6 \pm 0,1$ nm ($2,67 \pm 0,1$ nm) et une dispersion de 0,4 (0,47) avant recuit ${}^{\text{NT}}\text{CoPt}_{\text{Ct}}^{\text{cru}}$ (et respectivement après recuit de 2h sous vide à 450°C, ${}^{\text{NT}}\text{CoPt}_{\text{Ct}}^{\text{cuit}}$). On remarque dans le tableau 10.1 une distance bord à bord de 2,06 nm (2,22 nm) pour l'échantillon non recuit (respectivement pour l'échantillon recuit), comme expliqué dans la partie 7 la densité du dépôt détermine la distance entre particules et le pourcentage de n -mères.

Des mesures magnétiques à plusieurs températures ont été réalisées sur ces échantillons. Les courbes à haute température ne montrent aucun champ coercitif car les agrégats sont dans un état superparamagnétique. Ces courbes peuvent être ajustées par une fonction de Langevin en prenant en compte l'indication de taille issue de la microscopie en transmission.

Échantillon	${}^{\text{NT}}\text{CoPt}_{\text{Ct}}^{\text{cru}}$	${}^{\text{NT}}\text{CoPt}_{\text{Ct}}^{\text{cuit}}$
Taille moyenne (nm)	2,6	2,63
Dispersion	0,42	0,45
Distance bord à bord (nm)	2,06	2,22
Concentration (%)		2,94
% Monomères		96
% Dimères		3,6
$\mu_0 H_C$ à 10 K (T)	$0,07 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,01$
K_{eff} (kJ/m ³)	193 ± 50	385 ± 50
T_{max} (K)	28 ± 1	50 ± 1
Pt μ_L/μ_S	0,13	0,17
Co μ_L/μ_S	0,071	0,094
Co μ_L ($\mu_B/\text{at.}$)	0,12	0,18
Co μ_S ($\mu_B/\text{at.}$)	1,70	191

TABLE 10.1: Caractéristiques des échantillons non triés en taille et des ajustements correspondants montrant l'effet du recuit.

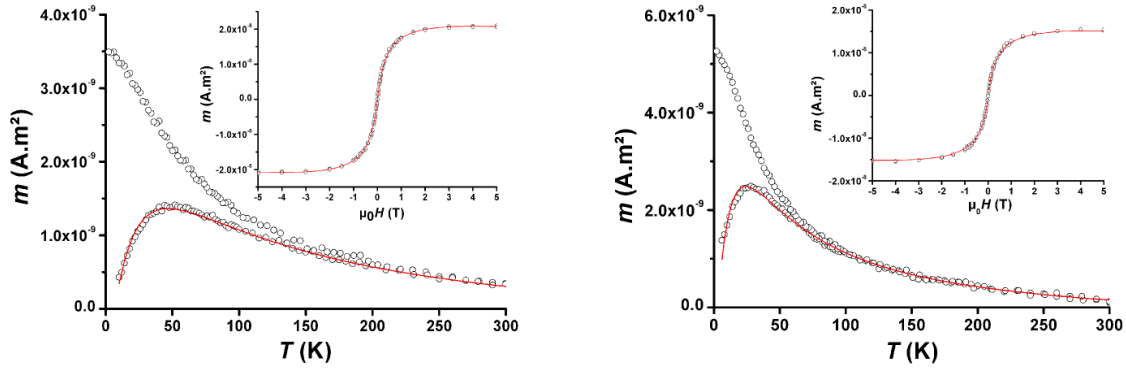


FIGURE 10.1: A gauche échantillon ${}^{\text{NT}}\text{CoPt}_{\text{Ct}}^{\text{cru}}$, avec courbes ZFC - FC - cycle haute température, à droite ${}^{\text{NT}}\text{CoPt}_{\text{Ct}}^{\text{cuit}}$ avec les mêmes mesures. Les points correspondent aux mesures expérimentales les lignes aux ajustements.

On retrouve grâce à cet ajustement (voir tableau 10.1) une taille magnétique proche de celle trouvée en microscopie, même pour l'échantillon recuit, ce qui confirme l'hypothèse faite dans la partie 5. Ceci confirme l'absence de coalescence pendant le recuit. Les cycles d'hystérésis à basse température (10 K) montrent : une augmentation lors du recuit de la valeur de $\mu_0 H_C$ (de 0,07 T à 0,12 T), et que le rapport m_R/m_S reste inférieur à 0,5 en accord avec le modèle de Stoner et Wohlfarth. Les courbes de susceptibilité issues du protocole de mesure ZFC - FC (figure 10.1) montrent une forte augmentation de la température T_{max} ¹ après recuit, cette température double. L'ajustement de ces courbes donne comme valeur de la constante d'anisotropie magnétique : $K_{\text{eff}} = 190 \text{ kJ/m}^3$ avant recuit et $K_{\text{eff}} = 380 \text{ kJ/m}^3$ après recuit. On remarque que la valeur de cette constante double conjointement à T_{max} pour une valeur de diamètre magnétique constant.

1. liée à la transition bloqué - superparamagnétiques des agrégats

Des mesures XMCD aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt² ainsi qu'aux seuils $L_{2,3}$ du platine³ montrent[102, 103] une évolution de la valeur des moments magnétiques de spin et orbital du cobalt : le rapport μ_L/μ_S passe de 0,071 à 0,094 pour le cobalt et de 0,13 à 0,17 pour le platine après recuit, accompagné d'une très forte augmentation (de 12%) du moment de spin du cobalt[117, 135]. Les moments de spin et orbital du cobalt ont été calculés suivant la procédure de Grange *et al.*[11] avec un nombre de trous pour le cobalt égal à 2,628. La très forte valeur de μ_S est cohérente avec le fait que tous les atomes de cobalt sont magnétiquement ordonnés, il n'y a pas de couches magnétiquement mortes. De plus une telle variation du rapport μ_L/μ_S conjointe à une augmentation du moment de spin du cobalt montre que le recuit a un fort impact sur le signal XMCD des nanoparticules de CoPt. On remarque que la valeur de moment de spin des atomes de cobalt de l'échantillon non recuit, est plus élevée que la valeur mesurée par Grange *et al.*[11, 12] sur des couches minces de CoPt recuit. Si on part du principe que leurs couches minces de CoPt sont complétement ordonnées, la valeur obtenue pour nos particules crues est due à un effet de la taille. On peut aussi penser que nos particules juste après synthèse ont déjà un ordre chimique partiel, mais au vu de l'augmentation de moment de spin du cobalt après recuit, ceci voudrait dire qu'une vraie transition de phase $A1 \rightarrow L1_0$ serait accompagnée d'une augmentation encore plus forte. À notre connaissance, il n'existe pas de mesures des moments magnétiques du CoPt désordonné pour le comparer à nos résultats. Les résultats d'XMCD montrent une augmentation du moment orbital du cobalt, qui laisse penser à une augmentation concomitante de l'énergie magnétique d'anisotropie après un recuit.

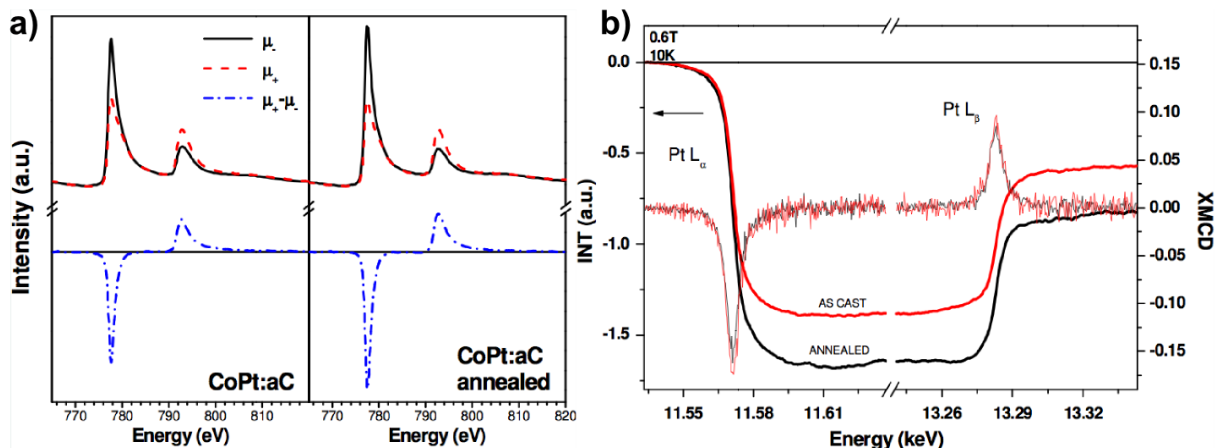


FIGURE 10.2: Spectres XMCD : courbe a) aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt ; et courbe b) aux seuils $L_{2,3}$ du platine de nanoparticules de CoPt.

Les mesures SQUID montrent une augmentation de 100% de l'anisotropie lors du recuit mais dans des proportions très inférieures au CoPt massif[8, 63], la valeur attendue pour du CoPt $L1_0$ est de 5 MJ/m^3 . Par exemple, si une particule de 3 nm de diamètre possédait la même énergie d'anisotropie magnétique (MAE volumique) que le massif, sa température de blocage se situerait aux alentours de 200 K soit dix fois plus haute que pour les particules étudiées ici.

On peut avancer plusieurs pistes de réflexion concernant la valeur obtenue de la MAE :

- la taille magnétique de la particule est plus petite que la valeur escomptée. Pour reproduire une valeur si faible de MAE, il faudrait que le diamètre magnétique de la particule soit de 1,9 nm au lieu de 3 nm (présence d'une couche morte). Ceci est impossible au vu de

2. mesurés à BESSY grâce à l'aide de Philippe Ohresser

3. mesurés à l'ESRF sur ID12 A. Rogalev avec H. Tolentino

- l'ajustement des courbes d'aimantation et des résultats d'XMCD ;
- les particules sont en interaction. La présence d'interaction aurait tendance à élargir la distribution de champs de retournement et à la déplacer vers les hautes valeurs[136], équivalent à une taille de particule plus importante et donc, participerait à une surévaluation de la MAE ;
 - les particules ne sont pas entièrement ordonnées. Or la durée du recuit de 2h à 450°C, semble suffisante pour atteindre un équilibre thermodynamique (c'est-à-dire qu'il est peu probable que deux particules identiques ne soient pas dans la même phase). En faisant l'hypothèse qu'il existe une taille de transition au-dessous de laquelle les agrégats ne sont pas ordonnés et au-dessus de laquelle leur MAE est celle du massif, on ne peut pas ajuster les courbes de ZFC, pour n'importe quelle taille de transition. On a vu en diffraction et en METHR que l'état d'ordre chimique de tels agrégats après recuit se situeraient autour d'une valeur de $S = 0,9 \pm 0,1$, donc proche de 1 ;
 - la diminution de MAE est due à un effet de taille. La taille finie des particules ainsi que l'important rapport surface sur volume pourrait être responsable d'une telle valeur de MAE. En effet des calculs empiriques utilisant le modèle de Néel ont démontré que la MAE de particules dans la phase $L1_0$ diminue avec leur taille[73]. De plus, comme observé en METHR et GIXRD, il existe une proportion des particules présentant d'autres structures que du cfc ou du tfc (agrégats maclées, variants, etc) c'est-à-dire qu'il peut y avoir un effet de la taille sur la structure des particules ;
 - la réduction de la MAE est due à la matrice de carbone. Même si on ne peut exclure définitivement cette hypothèse, en METHR on observe des agrégats dans la phase $L1_0$ avec ou sans carbone, ce qui prouve que la matrice n'empêche pas la mise en ordre chimique. Ceci pourrait être un effet d'anisotropie de surface[88], or il est impossible d'ajuster les courbes avec l'anisotropie attendue pour le massif dans le volume de la particule et une anisotropie de surface. Ceci nous conforte dans le fait que la matrice de carbone n'induit pas d'effet d'interface avec la particule.

10.1.2 Utilisation du « triple ajustement »

Les échantillons précédents ont été analysés grâce à une procédure d'ajustement classique[135]. Nous avons testé l'ajustement appelé : « triple fit » (voir section : 5.2.1 et [114]) sur ces échantillons mais celui-ci ne fonctionne pas. En effet, à partir de ces échantillons constitués d'une superposition de couches d'agrégats et de matrice, on peut calculer une distance dans le plan séparant les agrégats deux à deux (distance bord à bord dans le plan noté d_p) et une distance bord à bord dans l'ensemble de l'échantillon (en prenant en compte toutes les couches d'agrégat noté d_{ech}). La concentration en agrégat est de 3% dans cet échantillon. On a mesuré en réflectométrie l'épaisseur réelle d'une tresse de carbone que l'on a trouvée égale à : $\approx 1,5$ nm. Si on regarde les distances entre nanoparticules dans le plan, on trouve une distance bord à bord entre premiers voisins de 7 nm (10 nm centre à centre). Par contre la distance d_{ech} descend dramatiquement à 2,1 nm, permettant ainsi l'existence d'interactions magnétiques entre particules. On attend ici des interactions dipolaires c'est-à-dire des interactions faibles, ce qui démontre la sensibilité du triple ajustement.

Pour valider les valeurs des mesures magnétiques déduites de l'échantillon cru précédent, un échantillon en co-dépôt avec une concentration de $\approx 1\%$ a été synthétisé⁴. Cet échantillon est constitué de particules de CoPt synthétisées sur une source similaire, avec une distribution de taille légèrement différente. Les mêmes mesures de magnétométrie SQUID ont été réalisées

4. dans le cadre du stage M1 supervisé par J. Tuillon

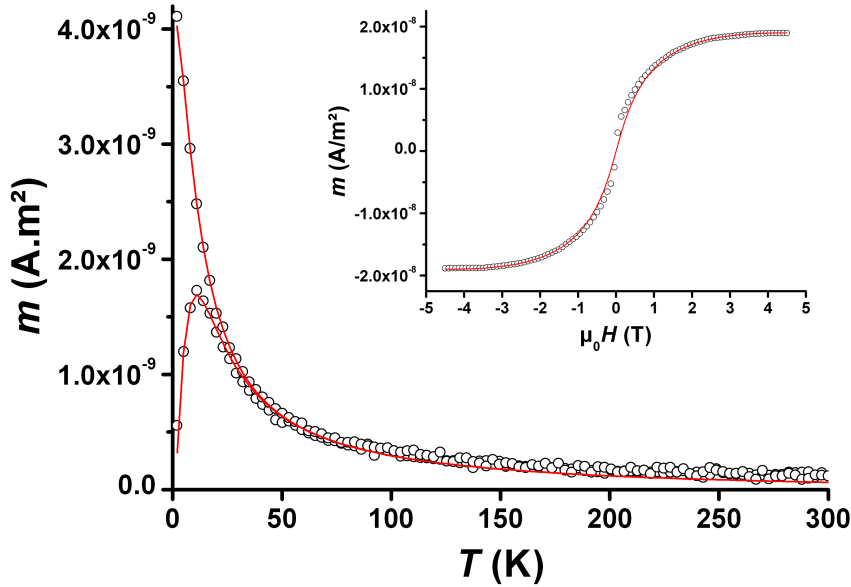


FIGURE 10.3: Échantillon ${}^{\text{NT}}\text{CoPt}_{\text{Cc}}^{\text{cru}}$, avec courbes ZFC - FC - cycle haute température

(voir figure 10.3) que celles sur l'échantillon précédent cru. La dilution de cet échantillon permet d'obtenir une distance bord à bord de $d_{\text{ech}} \simeq 3,2$ nm. L'ajustement de ces courbes grâce au triple fit est réalisable et on retrouve la même valeur pour la constante d'anisotropie K_{eff} que pour l'échantillon cru vu précédemment. On remarque un déplacement minime de la T_{max} de la ZFC par rapport à l'échantillon précédent à relier à une petite différence de diamètre médian des particules.

En conclusion nous avons réussi à synthétiser des échantillons référence permettant d'étudier les propriétés intrinsèques de nanoparticules de CoPt, sous réserve de diluer suffisamment les couches pour éviter les interactions entre particules. Nous allons maintenant nous intéresser aux effets de diminution de la dispersion de taille sur les propriétés magnétiques des nanoparticules. Sans tri en masse, la distribution de taille est lognormale avec une part non négligeable de grosses particules dont le signal peut être prépondérant dans nos mesures.

10.2 Propriétés magnétiques d'échantillons triés en taille

10.2.1 Après dépôt

Nous avons synthétisé un échantillon constitué de couches d'agrégats triés en tailles de 3,1 nm de diamètre moyen et d'une dispersion en taille de 0,22 nm, avec comme matrice des couches d'environ 5 nm de carbone obtenues par évaporation sous ultra-vide. On appelle cet échantillon : ${}^{\text{TM}}\text{CoPt}_{\text{Cc}}^{\text{cru}}$. Nous avons calculé la distance bord à bord dans le plan d_p pour ces agrégats, elle est égale à 5,86 nm et $d_{\text{ech}} \simeq 3,06$ nm. Cette distance (correspondant à une dilution de 1,24 %) devrait permettre d'éviter toute interaction entre particules. Pour le vérifier, nous ajustons ces courbes avec la méthode du triple ajustement très sensible aux interactions. L'ajustement est réalisable et nous trouvons le même ordre de grandeur de K_{eff} que pour l'échantillon non trié en taille (voir tableau 10.1). Les tailles magnétiques déduites du triple ajustement sont parfaitement

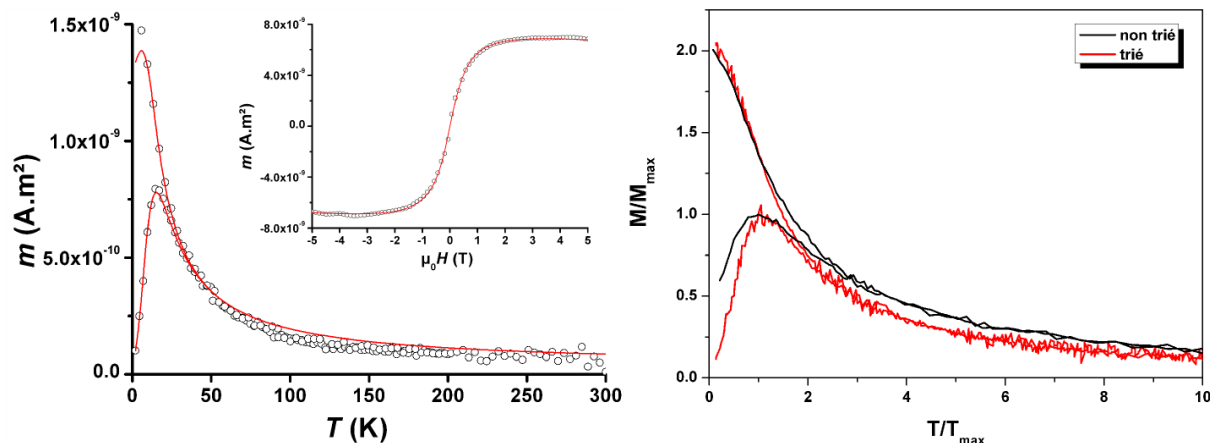


FIGURE 10.4: Á gauche échantillon $^{TM}CoPt_{Ct}^{cru}$, avec courbes ZFC - FC - cycle haute température ; Á droite comparaison des ZFC - FC normalisées entre échantillon non trié : $^{NT}CoPt_{Ct}^{cru}$ et échantillon triés en taille avec une taille moyenne de 3 nm et une dispersion de 0,2 nm : $^{TM}CoPt_{Ct}^{cru}$.

Échantillon	$^{TM}CoPt_{Ct}^{cru}$
Taille moyenne (nm)	3,1
Dispersion (nm)	0,22
Distance bord bord (nm)	3,06
Concentration (%)	1,24
% monomères	94,7
% dimères	4,7
T_{max} (K)	15 ± 1
K_{eff} (kJ/m ³)	210 ± 20
w_K (%)	37

TABLE 10.2: Résultats d'échantillon de CoPt trié en taille et de l'ajustement correspondant.

en accord avec les tailles déduites des images MET.

Nous pouvons comparer les courbes et valeurs des échantillons $^{NT}CoPt_{Ct}^{cru}$ et $^{TM}CoPt_{Ct}^{cru}$, pour voir l'effet de la sélection en taille. Sur les ZFC normalisées, une réduction de la dispersion en taille devrait avoir pour conséquence une réduction de la largeur relative du pic. On observe sur la figure 10.4 cette réduction de la largeur du pic mais pas dans les proportions escomptées. Il apparaît donc que la réduction de la dispersion en taille des nanoparticules d'un facteur huit ne permet pas de réduire la largeur de ce pic dans la même proportion.

Comme vu dans la section : 7, les films d'agrégats sont constitués d'une majorité de monomères mais aussi d'une proportion non négligeable de dimères et trimères. Nous avons voulu connaître l'impact de ces n-mères sur les courbes ZFC. Pour cela, nous avons synthétisé un échantillon d'agrégats de cobalt pur dilués dans une matrice de carbone pour s'affranchir des effets d'alliages présents dans les agrégats de CoPt. Si nous traçons la distribution de taille finale d'un échantillon, nous voyons apparaître un pic de dimère représentant 11% du total d'agrégat et un pic de trimère qui représente 3% (figure 10.5, gauche).

La figure de droite montre qu'on peut utiliser le triple ajustement grâce à la prise en compte de cette distribution d'agrégat. La courbe 10.6 nous montre l'influence des dimères et des trimères

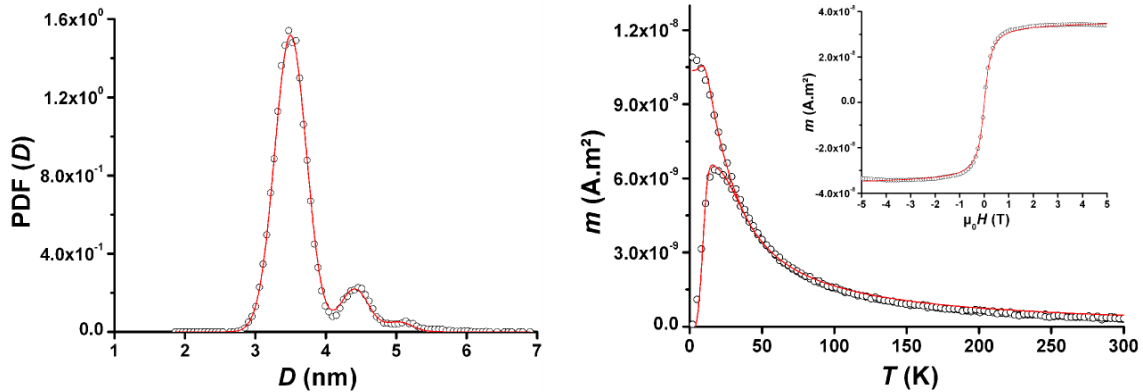


FIGURE 10.5: À gauche distribution des tailles au sein de l'échantillon $^{\text{TM}}\text{Co}_{\text{Ct}}^{\text{cru}}$. À droite courbes ZFC FC et cycle à 300 K d'un échantillon de cobalt trié en taille avec une taille moyenne de 3,5 nm et une dispersion de 0,22 nm $^{\text{TM}}\text{Co}_{\text{Ct}}^{\text{cru}}$.

sur la largeur de la ZFC. La présence de particules de plus grosse taille n'explique cependant pas entièrement la largeur du pic de ZFC sur l'échantillon de CoPt (le pourcentage de n-mères est moindre voir courbe de gauche de la figure 10.7).

Même en considérant une anisotropie de surface[88] de la forme $\Delta E = K_V V + K_S S$, pouvant être liée à la forme des particules[108, 109], cet ajustement est loin d'être satisfaisant (voir figure 10.7 à droite).

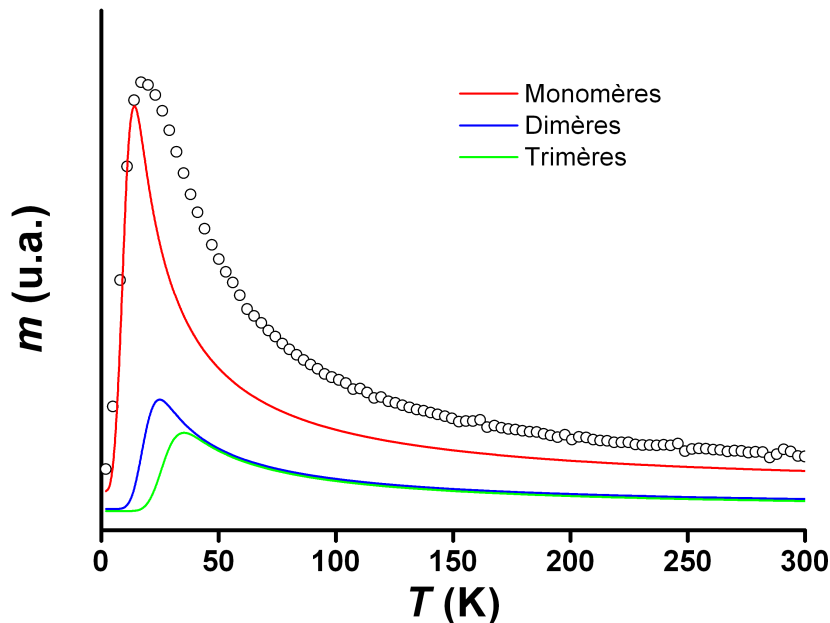


FIGURE 10.6: Effet des dimères et trimères sur la ZFC.

Pour expliquer la largeur du pic de ZFC dans cet échantillon nous pouvons introduire une

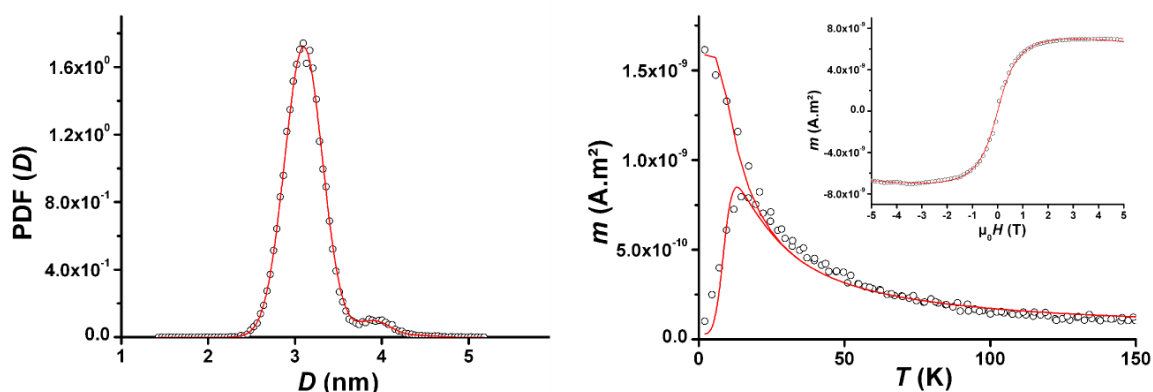


FIGURE 10.7: À gauche distribution des tailles au sein de l'échantillon ${}^{\text{TM}}\text{CoPt}_{\text{Ct}}^{\text{cru}}$. À droite, « triple fit » sur un échantillon de CoPt ${}^{\text{TM}}\text{CoPt}_{\text{Ct}}^{\text{cru}}$ avec la prise en compte d'une anisotropie de surface.

dispersion d'anisotropie supplémentaire, en plus de celle liée directement à la distribution de taille pouvant provenir de :

- une dispersion de forme des particules ;
- une dispersion de composition. On a vu grâce à des mesures d'EDX et de RBS que la composition moyenne de nos particules était proche de $\text{Co}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$. Mais la présence d'une dispersion de stoechiométrie d'un agrégat à l'autre n'est pas exclue ;
- une dispersion d'ordre chimique qui devrait s'amenuiser avec le recuit ;
- une dispersion due à la multiplicité des configurations atomiques. Pour un même ordre chimique, il existe en effet un grand nombre de configurations possibles.

Dans le cas d'une distribution de taille lognormale, ajouter une dispersion de K_{eff} ne modifie pas les courbes de manière visible (voir figure 10.8 gauche). Même si cette dispersion supplémentaire existe dans les échantillons non triés, elle n'est pas visible et donc il n'est pas nécessaire de l'ajouter.

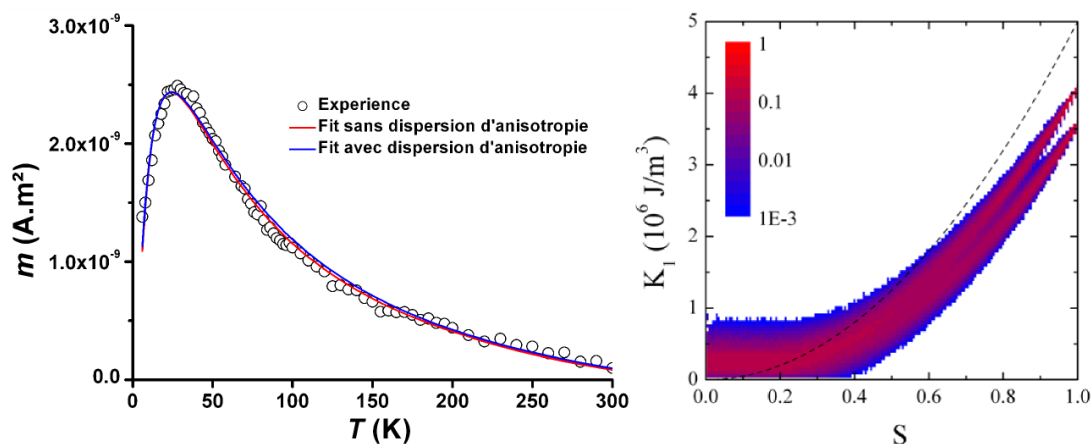


FIGURE 10.8: À gauche : effet d'une dispersion d'anisotropie sur la ZFC d'un échantillon avec une distribution de taille lognormale ; à droite : effet de la variation de S et d'une dispersion de configuration sur la valeur de l'anisotropie K_1 , en pointillé valeurs pour du CoPt massif.

On estime que la présence d'une distribution supplémentaire s'explique majoritairement par l'effet de configuration des particules[73]. On observe sur la figure 10.8 à droite la dispersion d'anisotropie induite par les différentes configurations cristallographiques existantes pour une même valeur de degré d'ordre telle que calculé avec le modèle de Néel.

Le triple ajustement avec la contribution de dispersion d'anisotropie nous fourni comme caractéristique : $K_{\text{eff}} = 210 \pm 20 \text{ kJ/m}^3$. Cette valeur est proche de celle de l'échantillon non trié en taille ($193 \pm 50 \text{ kJ/m}^3$) avec en plus une dispersion d'anisotropie de 37%. Cette distribution d'anisotropie est représentée arbitrairement par une courbe gaussienne indépendante de la taille des particules de largeur relative w_K . Nous allons maintenant recuire cet échantillon pour voir l'évolution de ses propriétés magnétiques.

10.2.2 Après recuit

Échantillon	$\text{TMCoPt}_{\text{Cc}}^{\text{cuit } 450^\circ\text{C}}$	$\text{TMCoPt}_{\text{Cc}}^{\text{cuit } 650^\circ\text{C}}$
Taille moyenne (nm)		3,1
Dispersion (nm)		0,22
Distance bord bord (nm)		3,06
Concentration (%)		1,24
% monomères		94,7
% dimères		4,7
$\mu_0 H_C$ à 2 K (T)	0,2	0,2
T_{max} (K)	20 ± 1	22 ± 1
K_{eff} (kJ/m^3)	280 ± 25	300 ± 30
w_K (%)	25	50

TABLE 10.3: Résultats d'ajustement d'échantillons triés en taille après un recuit.

L'échantillon précédent ($\text{TMCoPt}_{\text{Cc}}^{\text{cru}}$) est maintenant recuit 2h à 450°C dans une chambre ultra-vide.

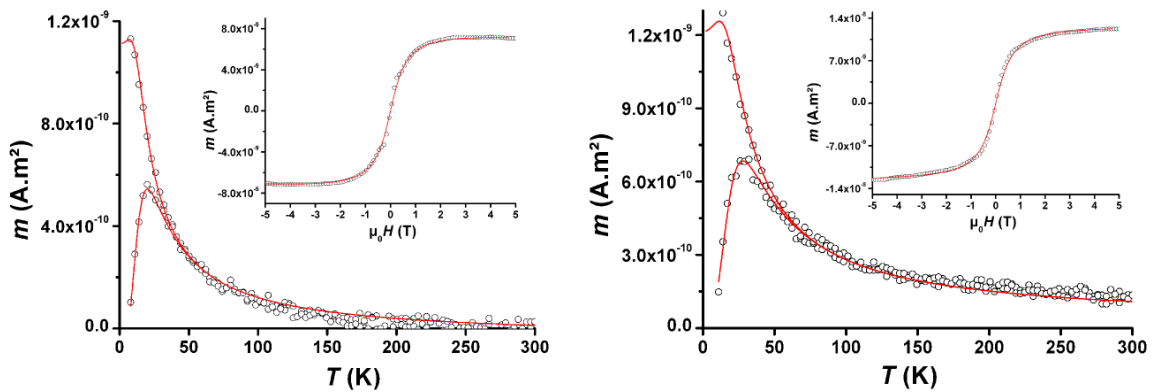


FIGURE 10.9: Effet du recuit sur la ZFC - FC et le cycle haute température d'agrégats de 3 nm. À gauche : recuit 2h à 450°C , à droite : recuit 2h à 650°C .

Les courbes à basse température montrent que la valeur du champ coercitif augmente pour une distribution de taille équivalente après un recuit, ceci dans le même sens que les valeurs de

K_{eff} et T_{max} (voir tableau 10.3). La constante d'anisotropie augmente dans les mêmes proportions que les échantillons non triés en taille. Un recuit de deux heures à 650°C ne change pas la valeur du champ coercitif ainsi que la valeur d'anisotropie. On remarque que la faible valeur de MAE mesurée pour ces échantillons n'est pas liée à une faible mise en ordre des particules, un recuit à plus haute température n'a pas d'influence sur leurs propriétés magnétiques. Ceci est cohérent avec les observations en METHR, où un recuit à 450°C permettait d'observer de nombreuses particules chimiquement ordonnées.

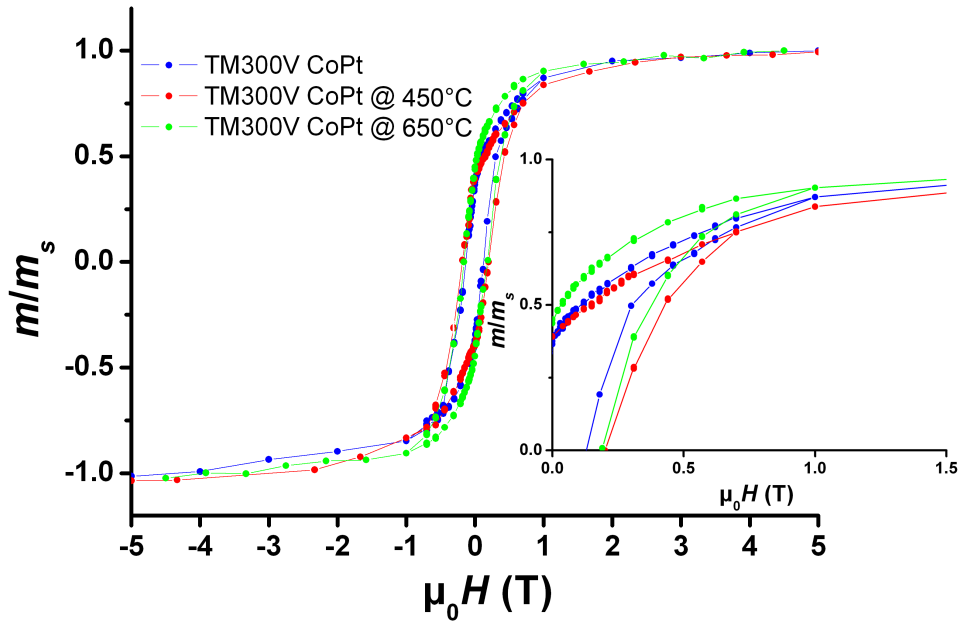


FIGURE 10.10: Effet du recuit sur les cycles basse températures (2 K) d'agrégats de 3 nm.

En conclusion, nous avons réussi à synthétiser des échantillons d'agrégats triés en taille sans interaction qui présentent une évolution franche de leurs propriétés magnétiques dès un recuit à 450°C . Nous allons maintenant regarder l'influence de l'épaisseur de la couche de carbone sur les interactions entre particules ainsi que l'influence de la taille sur les propriétés magnétiques des nanoparticules de CoPt.

10.3 Perspectives

10.3.1 Influence de l'épaisseur de la couche de carbone

Comme nous l'avons décrit dans la section 6, la matrice de carbone peut être synthétisée de deux manières différentes. Nous allons profiter du fait que ces deux méthodes de synthèse pouvaient produire deux épaisseurs différentes de carbone (1,5 nm et 5 nm) pour comprendre l'impact de cet « espaceur » sur les interactions magnétiques grâce à la sensibilité du triple ajustement. Les ajustements des deux types d'échantillons donnent les résultats consignés dans le tableau 10.4.

Le champ coercitif à 2 K est équivalent sur les deux échantillons ainsi que la valeur de T_{max} (voir courbes de droite sur la figure 10.11). L'épaisseur de 1,5 nm des couches de carbone

Échantillon	$\text{TMCoPt}_{\text{Ct}}^{\text{cru}}$	$\text{TMCoPt}_{\text{Cc}}^{\text{cru}}$
	épaisseur du carbone 1,5 nm	épaisseur du carbone 5 nm
Taille moyenne (nm)	3,1	3,1
Dispersion (nm)	0,22	0,22
Distance bord à bord (nm)	1,55	3,06
Concentration (%)	3	1,24
% monomères	94,7	94,7
% dimères	4,7	4,7
$\mu_0 H_C$	0,15	0,15
T_{max} (K)	15 ± 1	15 ± 1
K_{eff} (kJ/m ³)	170 ± 50	210 ± 30
w_K (%)	37	37

TABLE 10.4: Échantillons triés en taille et ajustements correspondants en fonction de l'épaisseur de la couche de carbone.

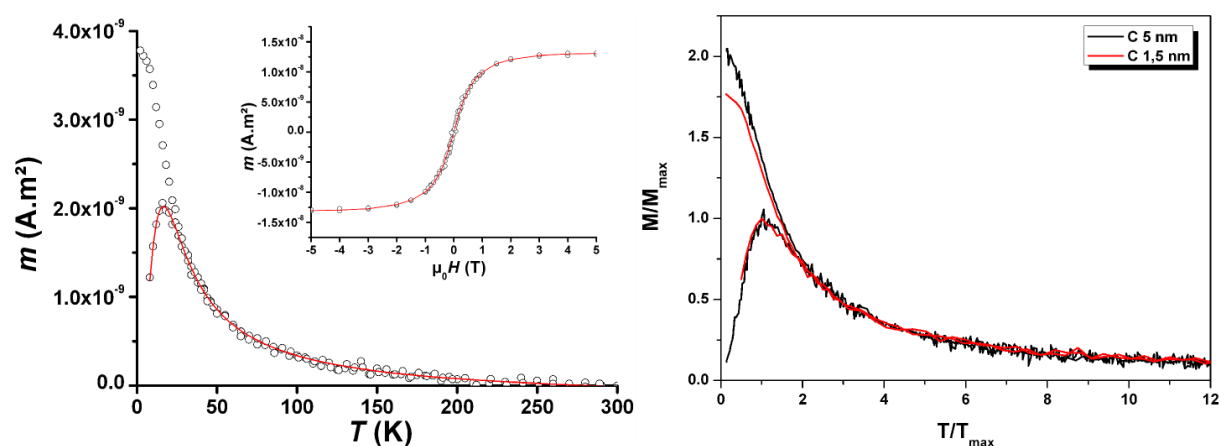


FIGURE 10.11: Effet de l'épaisseur du carbone sur les courbes de ZFC - FC, à gauche ajustement des courbes de ZFC - FC et cycle haute température d'un échantillon avec des couches de carbone de 1,5 nm d'épaisseur ; à droite comparaison entre un échantillon avec une couche de carbone de 1, 5 nm d'épaisseur (tresses) et de 5 nm (canon).

concernant l'échantillon $\text{TMCoPt}_{\text{Ct}}^{\text{cru}}$ implique des distances entre agrégats de $\simeq 1,5$ nm ne permet pas d'ajuster ces courbes avec le triple ajustement. Pour une couche de 5 nm de carbone on arrive à une distance bord à bord de $\simeq 3,06$ nm, cette distance permet d'effectuer un triple ajustement. Néanmoins, une estimation de la valeur de K_{eff} pour les deux échantillons montre qu'elle est sensiblement identique (du moins dans les barres d'erreur). Ceci démontre à nouveau la sensibilité du triple ajustement.

Sur la figure des ZFC normalisées, on remarque que celles-ci se superposent, la différence entre les échantillons est visible uniquement sur la FC. Ceci permet de conclure que malgré de faibles interactions, la ZFC est utilisable pour estimer K_{eff} . Une étude plus systématique des interactions fera l'objet de la thèse d'Arnaud Hillion débutée en octobre 2009.

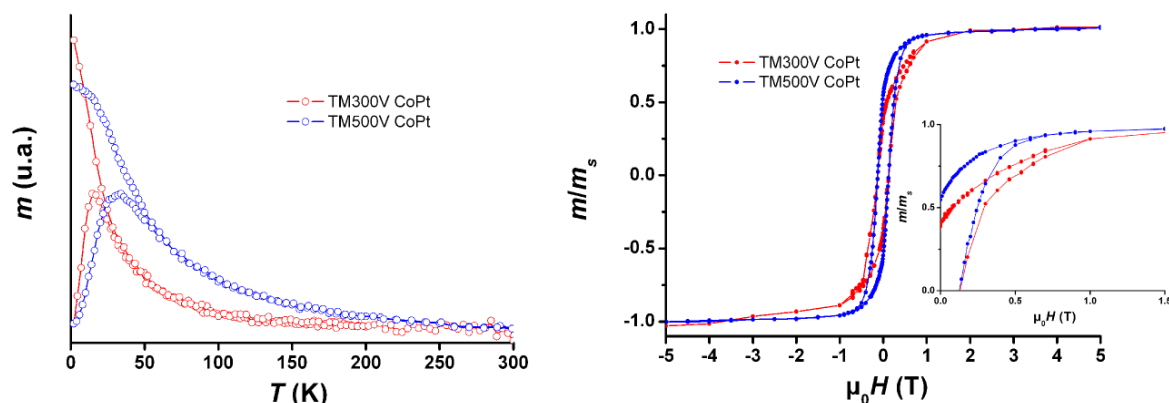


FIGURE 10.12: À gauche courbes de ZFC - FC d'échantillons de nanoparticules de CoPt de 3 nm (300 V) et de 3,5 nm (500 V) de diamètre ; à droite comparaison entre courbe d'aimantation à basse température (2 K) pour les mêmes échantillons.

10.3.2 Influence de la taille

Nous allons maintenant nous intéresser aux effets de taille sur les propriétés magnétiques des agrégats. Nous avons montré dans le chapitre 2 que le nouveau générateur d'agrégats du PLYRA avec tri en masse permet de synthétiser des agrégats avec une taille comprise entre 1,5 nm et 5 nm. Nous avons étudié trois tailles différentes : 1,8 nm, 3 nm et 3,5 nm. Sur la figure 10.12 nous comparons les résultats sur des nanoparticules de taille 3 nm (tension de déviation 300 V) et 3,5 nm (tension de déviation 500 V). On remarque sur les courbes ZFC une différence importante de T_{\max} . Pour les agrégats de 3 nm, elle vaut 15 K et respectivement 34 K pour les 3,5 nm. Malheureusement l'échantillon comportant les plus grosses particules ne permet pas un ajustement avec le triple fit à cause des interactions qui s'expliquent par la faible distance bord à bord de 0,77 nm. Néanmoins, on peut estimer K_{eff} à 280 ± 100 kJ/m³. Cette valeur est sensiblement identique pour les deux échantillons ainsi que la valeur de champ coercitif à 2 K (respectivement $0,15 \pm 0,01$ T pour les 3 nm et $0,13 \pm 0,01$ T pour les 3,5 nm).

Nous avons étudié un échantillon avec des agrégats de très petite taille (1,8 nm de diamètre moyen correspondant à une tension de déviation de 100 V). Nous avons obtenu des courbes d'aimantation de deux manières différentes : d'une part grâce aux mesures sur le synchrotron de BESSY où nous avons enregistré des courbes à basse température (12 K) avant et après recuit (2h à 650°C). D'autre part grâce au magnétomètre à SQUID où nous avons enregistré des courbes d'aimantation à basse température (2 K et 10 K) et des courbes ZFC - FC de l'échantillon recuit. Ces dernières sont trop bruitées en raison de la faible quantité de matière déposée pour pouvoir être interprétées. En revanche les cycles d'aimantation à basses températures sont largement exploitables.

Les cycles XMCD montrent un hystérésis après le recuit, faisant apparaître une augmentation d'anisotropie, certainement liée à la mise en ordre chimique, même à une si petite taille. Sur les cycles enregistrés sur le magnétomètre à SQUID à 10 K, on remarque le même étranglement qu'en XMCD révélateur de la présence de deux populations de particules : des agrégats bloqués et des agrégats encore superparamagnétiques. La courbe à 2 K montre quant à elle une ouverture franche du cycle avec une valeur de champ coercitif de $0,12 \pm 0,01$ T, on remarque que cette valeur est identique aux trois tailles étudiées ici.

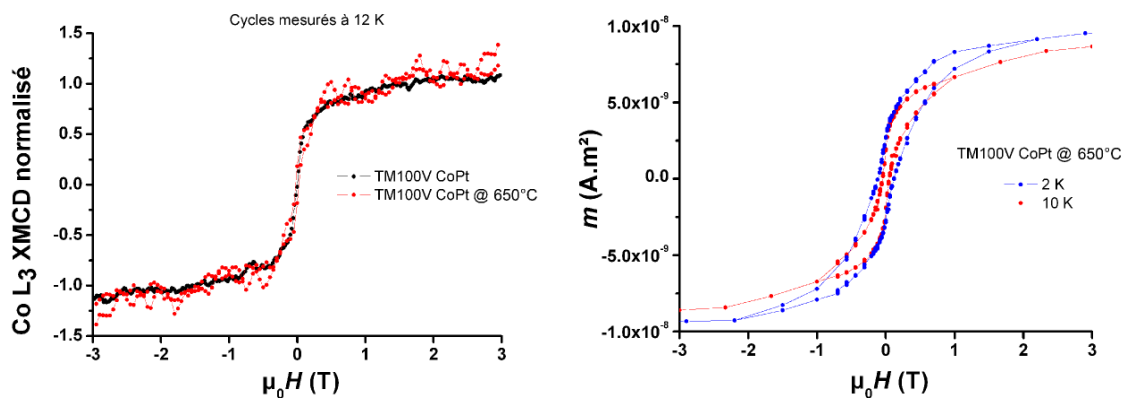


FIGURE 10.13: À gauche courbes d'aimantation d'un échantillon de nanoparticules de CoPt de 1,8 nm de diamètre avant et après recuit mesurées par XMCD ; à droite courbes d'aimantation d'un échantillon de nanoparticules de CoPt après recuit de 1,8 nm de diamètre à 2 K et 10 K mesurées par SQUID.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous nous sommes attachés à caractériser précisément la structure de nanoparticules de CoPt d'environ 3 nm de diamètre, et à la relier à leurs propriétés magnétiques. Ainsi, en associant des techniques comme la microscopie électronique en transmission dans le mode haute résolution (METHR) et la diffraction des rayons X, nous avons observé un changement structural dû au recuit. Des mesures de magnétométrie SQUID et de XMCD ont confirmé ces évolutions. L'ensemble de ces pistes mène systématiquement vers une mise en ordre chimique des nanoparticules de CoPt, même pour de très petites tailles.

Dans un premier temps, nous avons étudié la matrice de carbone dans laquelle étaient protégés les agrégats. Ce carbone de faible rugosité voit sa structure évoluer après un recuit de 2h à 450°C. La spectroscopie Raman détecte une augmentation du pic Raman du graphite, dans le sens d'une graphitisation partielle de la couche de carbone amorphe, ceci corroboré par la baisse de la densité mesurée en réflectivité des rayons X. Des mesures aux seuils d'absorption du cobalt et du platine sur des agrégats recouverts de matrice montrent qu'il n'y a pas d'oxydation. La matrice de carbone protège les agrégats de toute pollution et dans un même temps permet d'éviter la coalescence des particules lors du recuit. Puis une caractérisation de la structure de nos dépôts a été menée en MET conventionnelle et en GISAXS. Suivant le générateur d'agrégats utilisé, les dépôts n'ont pas la même morphologie. Dans le cas d'une source « classique », la distribution en taille des particules est lognormale. L'utilisation d'une source nouvelle génération permet de réduire la largeur de cette distribution en taille d'un facteur huit. Une étude montre que les nanoparticules ont des formes dépendantes de la taille. Pour les grosses particules, la forme est variable et tend vers une ellipse allongée sur le substrat qui devient plus sphérique après recuit. Les petites particules sont sphériques dès la synthèse. Le traitement des images permet d'estimer assez fidèlement la taille des particules et la population de dimères dans l'échantillon.

Une fois les conditions de dépôt bien contrôlées, il nous fallait déterminer précisément l'effet du recuit sur la structure des particules. Une première étude en METHR nous a permis de vérifier que directement après dépôt, les particules étaient globalement bien cristallisées et facettées avec une minorité de structures multimaclées (icosaèdres, décaèdres, etc.) ou présentant des défauts de cristallisation (type joints de grains). Après recuit, les particules semblent mieux cristallisées. Suivant l'orientation de la particule et les conditions d'observation, nous avons pu identifier la présence d'un contraste sur l'image qui est la preuve d'une mise en ordre chimique. Une technique originale, basée sur des simulations d'images METHR et la comparaison d'intensités d'ondes dues à la structure chimiquement ordonnée, nous a permis de quantifier le paramètre d'ordre d'une particule individuelle avec une erreur d'environ 10%. Il serait intéressant de simuler les défauts mentionnés plus haut pour comprendre leur impact sur l'évaluation du paramètre d'ordre des particules. Une étude complémentaire en diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD) a été menée sur des échantillons en matrice de carbone. Des modélisations utilisant l'équation de Debye menées en parallèle nous permettent de faire plusieurs remarques : les intensités calculées pour du CoPt massif ne peuvent pas ajuster les spectres modélisés pour des nanoparticules, l'effet de taille finie est ici important. En particulier, la forme, la taille, de légères variations de paramètre d'ordre et de stoechiométrie pouvant survenir dans les nanoparticules écartent d'autant plus les deux spectres l'un de l'autre. De plus, nos modélisations de spectres de diffraction ont été calculées à partir d'agrégats parfaits sur des structures ne prenant pas en compte une relaxation de surface ou autres défauts déjà discutés précédemment. On remarque donc qu'il est difficile d'obtenir un étalon de référence pour les intensités des pics expérimentaux. Cependant, les mesures sur les agrégats (triés en taille ou non) montrent qu'avant recuit les particules sont dans la phase cfc, chimiquement désordonnée, avec une présence non négligeable de particules

CONCLUSION

multimaclées, vraisemblablement de type icosaédrique. Après recuit, la population d'icosaèdres devient négligeable et les spectres laissent apparaître une forte tétragonalisation de la maille avec un rapport c/a de 93%, ce qui est en très bon accord avec les mesures de METHR. Cette tétragonalisation, ainsi que la forme des spectres après recuit, montre une transformation de la structure allant dans le sens d'une mise en ordre chimique. On remarque une autre caractéristique des nanoparticules : la distance d_{111} diminue avec le recuit. Cette évolution, confirmée par la METHR, va à l'encontre des résultats rapportés pour le CoPt massif.

Enfin, après avoir montré un changement structural des particules tendant vers une mise en ordre chimique après recuit, nous avons mis en évidence une variation conjointe de leurs propriétés magnétiques. En effet, un recuit sur une assemblée d'agrégats provoque une augmentation du champ coercitif et de la valeur de T_{\max} sur les courbes ZFC, qui sont liés à une augmentation de la constante d'anisotropie K_{eff} . Des mesures XMCD au seuil du cobalt ont montré une augmentation du rapport du moment de spin sur le moment orbital, mais surtout une augmentation très forte du moment de spin du cobalt. Au seuil du platine, l'augmentation est effective mais dans de moindres proportions. Ces variations de propriétés magnétiques vont dans le sens d'une mise en ordre chimique des particules. Une technique de « triple ajustement », développée au sein de l'équipe, montre une très grande sensibilité aux interactions entre agrégats. Cette technique nous a permis de montrer qu'une diminution de la largeur de la distribution de taille des particules d'un facteur huit (tri en masse des agrégats) est accompagnée d'une réduction de la largeur du pic de la courbe ZFC mais dans des proportions moindres. On peut attribuer cette largeur à la présence de n -mères dans l'échantillon, qu'il faut prendre en compte pour l'ajustement, et surtout à une distribution de K_{eff} attribuée à la multiplicité des configurations atomiques dans le cas d'un alliage. Une fois notre technique d'ajustement validée, nous avons étudié l'effet de la température du recuit et montré que la majorité des changements de propriétés magnétiques se déroulaient lors d'un recuit de deux heures à 450°C : un recuit à 650°C ne montre pas d'évolution. Cet ajustement nous a permis de mettre en évidence les interactions intervenant lorsque les agrégats sont trop proches dans les couches et entre les couches (variation de la densité surfacique et de l'épaisseur de la couche de carbone). Enfin, nous avons montré que même des particules de très petite taille subissent un changement de propriétés magnétiques lors d'un recuit.

Pour conclure, nous avons mis en évidence une transformation structurale et magnétique lors du recuit de nanoparticules de CoPt, ceci en évitant tout effet d'interaction, de coalescence ou de pollution. Ces transformations tendent à montrer une mise en ordre chimique vers la phase L1₀ des agrégats de CoPt, même pour de très petites tailles. Néanmoins, les propriétés de nanoparticules de CoPt diffèrent de celles du CoPt massif. En effet, la valeur de la constante d'anisotropie obtenue est sensiblement inférieure à celle du massif. Ce résultat inattendu pourrait constituer un sérieux frein en ce qui concerne les applications escomptées pour le nano-alliage CoPt. Cette très forte diminution d'anisotropie, malgré une bonne mise en ordre des nanoparticules, n'est pas réellement comprise à l'heure actuelle. De plus, la valeur du moment de spin du cobalt connaît une augmentation très importante après un recuit et atteint une valeur bien supérieure à celle de la phase massive. Structuralement parlant, la tétragonalisation de nanoparticules est plus forte que pour le CoPt massif. On peut ajouter que la variation de la distance d_{111} après un recuit est opposée à celle du massif. Pour aller plus loin, il serait intéressant de poursuivre le travail sur la quantification du paramètre d'ordre de particules individuelles, et de regarder l'effet des défauts identifiés en METHR sur la mise en ordre chimique, et donc sur les propriétés magnétiques des nanoparticules de CoPt. L'investigation de particules $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ de différentes

compositions pourrait également s'avérer très profitable pour contrôler les éventuels effets de ségrégation et ainsi modifier la mise en ordre chimique et les propriétés magnétiques. Les effets de taille que nous avons commencé à mettre en évidence peuvent être étudiés pour des tailles allant de 1,5 à 5 nm de diamètre, grâce aux performances du générateur d'agrégat du PLYRA. L'utilisation de différentes matrices pourrait par ailleurs permettre de mieux comprendre et évaluer les interactions entre particules, grâce au procédé de « triple ajustement ».

CONCLUSION

Appendices

Annexe A

Calculs préliminaires au travail de simulation d'images METHR

Cette partie est destinée à développer le détail des calculs nécessaires au bon déroulement de nos simulations. Dans un premier temps, il nous faudra mettre des bornes à nos calculs pour que le résultat ait un sens physique, puis nous détaillerons le traitement de l'image une fois simulée et comment mesurer l'intensité des ondes de son diffractogramme.

A.1 Calculs préliminaires nécessaires dans le cas de nanoparticules

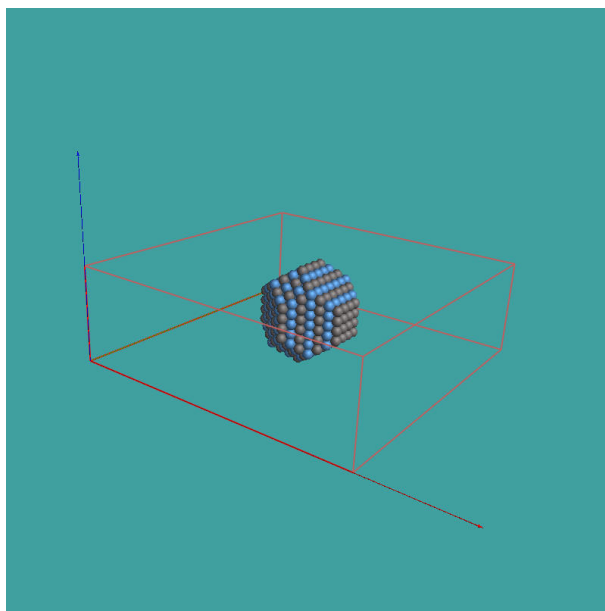


FIGURE A.1: Aspect du fichier d'entrée d'un agrégat de 2,48 nm de diamètre dans une boîte de côté 10 nm.

Au vu du numéro atomique des atomes (surtout le platine) et de l'épaisseur des objets (≈ 3 nm pour une nanoparticule) le choix de la méthode multislice est évident (nous verrons plus tard que la limite dans laquelle un calcul cinématique est possible pour du CoPt est très faible en

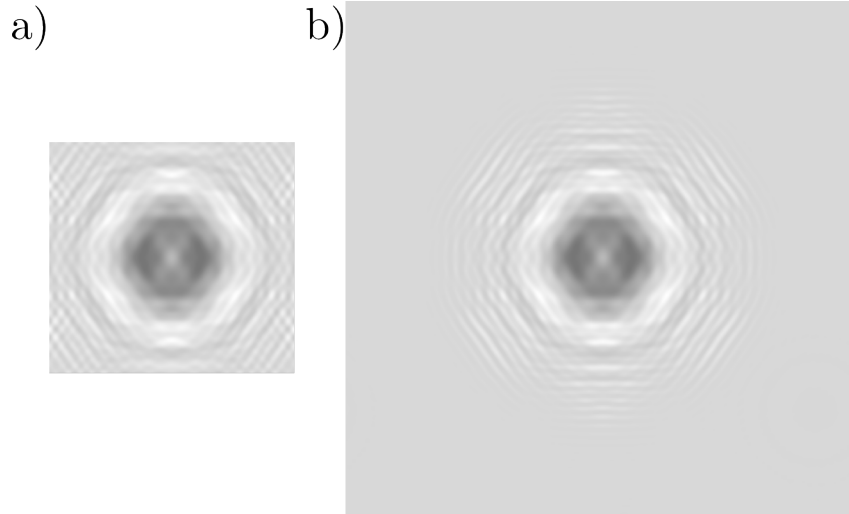


FIGURE A.2: Comparaison à taille d'agrégat équivalente de deux tailles de boîte (5 nm et 11 nm) permettant d'observer les effets de recouvrement de spectres.

termes d'épaisseur). Pour procéder à une telle simulation, il faut prendre certaines précautions qui assurent que le résultat obtenu a un sens physique.

Les images simulées sont issues d'un fichier de positions qui sont fonction de la taille de l'agrégat, de la taille de la boîte dans laquelle il est placé, de la structure considérée (cfc ou tétragonale) de multiples facteurs comme la prise en compte de l'agitation thermique, de l'absorption des atomes, etc.

Le calcul multislice nécessite une transformée de Fourier (précisément une FFT) cela entraîne un échantillonnage de la structure de l'agrégat. Les paramètres ($N \times M$) de cette FFT impliquent que le calcul des faisceaux électroniques s'étend jusqu'à une fréquence spatiale DS_{max} bornée par $DS_{max} = \max(\frac{N}{2a}, \frac{M}{2b})$, avec a et b taille de la boîte qui contient l'agrégat (voir figure A.1). Afin d'éviter des problèmes numériques liés aux recouvrements de spectres (« aliasing »), il est nécessaire que le potentiel projeté soit calculé jusqu'à $DS_{max} = 2\nu_{max} \simeq \frac{2}{r_{ms}}$ avec ν_{max} fréquence spatiale maximale, dépendant de la résolution de premier ordre du microscope (r_{ms}). Ici nous utilisons un JEOL 2010 FEG avec une telle résolution de $\simeq 0,5 \text{ \AA}$, il faut donc calculer le potentiel au minimum jusqu'à 4 \AA . Les dimensions de FFT que nous allons choisir seront dépendantes de la taille de la boîte contenant l'agrégat. Ses dimensions définissent la résolution d'échantillonnage $R = \max(\frac{a}{N}, \frac{b}{M})$. Du fait que $Z > 40$ on prend comme contrainte $R \simeq 0,2 \text{ \AA}$.

Si on prend garde à la figure A.2, on se rend compte de l'effet dévastateur d'une boîte trop petite. Il faut donc choisir une taille de boîte suffisamment grande ainsi qu'une taille de FFT importante pour sonder correctement les fréquences spatiales. Pour un agrégat de $\approx 3 \text{ nm}$ de diamètre, nous prenons typiquement une boîte de 10 nm de côté avec une FFT de 1024×1024 , ceci nous permet de sonder jusqu'à $DS_{max} = 5 \text{ \AA}^{-1}$ avec une résolution de $R \simeq 0,09 \text{ \AA}$.

Nous allons maintenant nous pencher sur l'épaisseur des objets à simuler. Comme vu dans la théorie de la simulation, il est très facile de sortir de l'approximation de phase dès que l'épaisseur de la couche devient trop épaisse. Le calcul du potentiel projeté, face à une couche trop épaisse (d'une épaisseur Δt) peut être mené de différentes façons (voir figure A.4) :

- l'épaisseur de la couche est numériquement « compressée », c'est-à-dire que le programme réduit l'épaisseur de la couche en la divisant d'un facteur n : $\Delta t/n$, en même temps, les atomes contenus dans cette couche (Δt) voient leur occupation divisée par le même

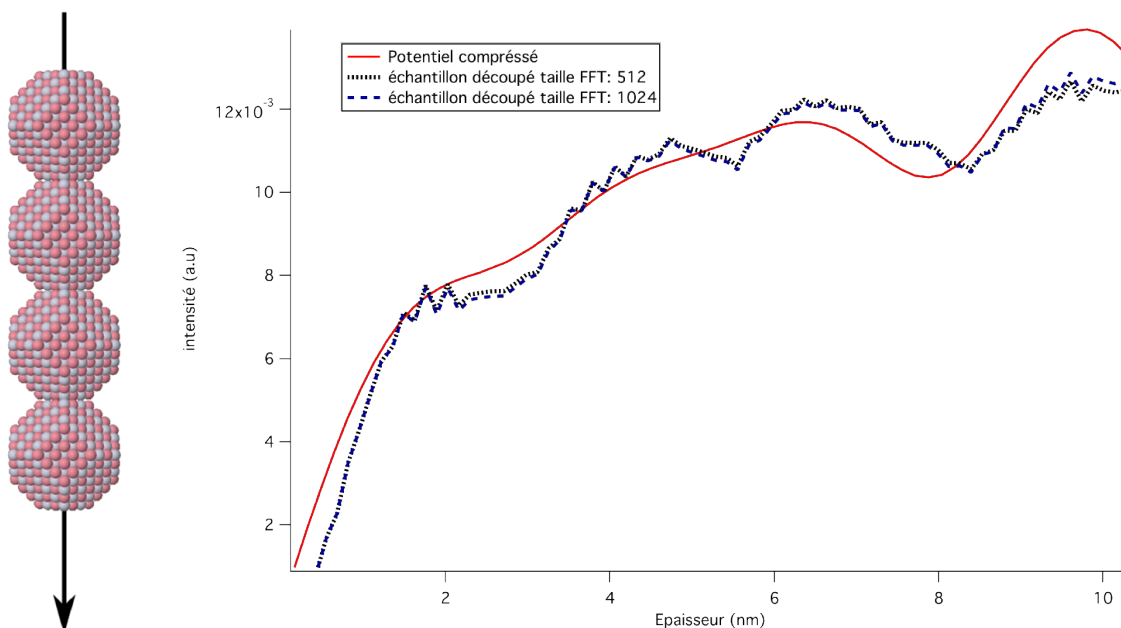


FIGURE A.3: Courbes de pendellösung d’une série de quatre agrégats empilés suivant l’axe d’illumination du microscope (voir encart à gauche). Ces courbes représentent l’intensité du faisceaux (201) le long de l’épaisseur du cristal.

facteur : ceci implique qu’on divise le potentiel projeté de la couche par le facteur n . Cette méthode robuste en pratique facilite le calcul et donne des résultats satisfaisants, mais le côté physique de l’approche reste discutable. Le logiciel JEMS prendra cette option par défaut si on ne prend pas garde à l’épaisseur du cristal en entrée ;

- la couche peut être découpée de sorte qu’elle soit divisé en autant d’éléments que de plans atomiques la constituant. Le cristal est donc défini comme une succession de sous-couches. Il faut se méfier de la manière de découper le cristal initial : toutes les sous mailles doivent produire toutes les ondes géométriquement permises ; de plus, les sous-potentiels correspondants au sous-couches sont mathématiquement supposés périodiques mais seul le potentiel total l’est. Cette méthode plus physique sera celle choisit pour cette étude, nous découperons les fichiers d’entrée représentant le cristal en autant de sous-fichiers qu’il y a de plans atomiques suivant l’axe d’illumination.

Sur les courbes de pendellösung (figure A.3), qui représentent l’intensité d’un faisceau (ici le faisceau (201)) en fonction de l’épaisseur traversée par les électrons, nous voyons l’effet d’un calcul de potentiel comprimé (courbe continue noire) ainsi que l’effet d’un fichier découpé proprement (pointillés bleus et noirs avec comme différence la taille de la FFT). Sur cette courbe, nous voyons que le potentiel comprimé « lisse » les variations d’intensité le long du cristal, on peut remarquer que pour un cristal constitué de quatre agrégats superposés il n’y a pas de différence d’intensité remarquable entre une FFT de 512×512 comparé à une FFT de 1024×1024 . Nous prendrons pour les raisons évoquées plus haut d’échantillonnage une FFT de taille 1024×1024 pour plus de sécurité.

Une fois la taille de boîte et la taille de FFT déterminée, il nous reste à tester la validité d’un calcul multislice pour un agrégat. La somme des intensités de faisceaux (pour tous les faisceaux g) doit être supérieure à 0,9 quelle que soit l’épaisseur empilée pour que le nombre de faisceaux utilisés dans le calcul soit suffisant pour prendre en compte toute l’intensité électronique

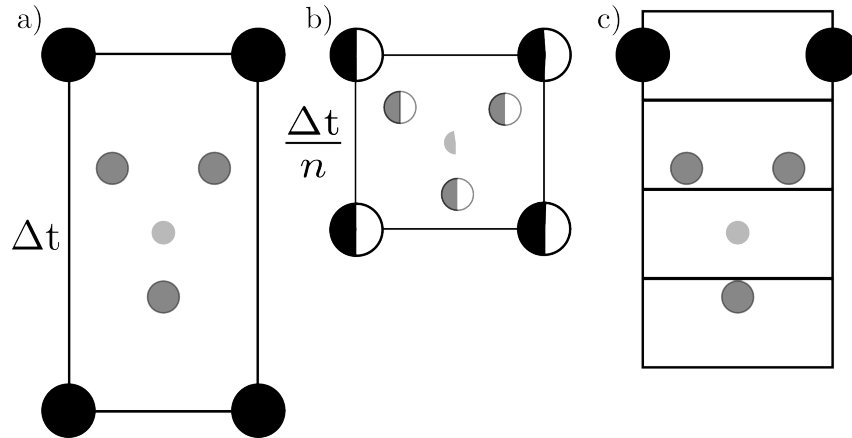


FIGURE A.4: À gauche maille (pour la simplicité supposée orthorhombique) de dimension Δt ; au milieu maille compressée, on voit que la dimension est maintenant $\Delta t/n$ et les occupations des atomes divisés par n aussi; à droite maille découpée avec un plan atomique par tranche.

(transmise et diffractée). Pour une nanoparticule de diamètre 3,4 nm, nous obtenons (calcul effectué sans absorption) pour la somme des intensités : 0,997 ce qui est largement satisfaisant.

A.2 Traitement de l'image simulée et expérimentale

A.2.1 Obtention d'un diffractogramme

Nous avons développé un code permettant de réaliser une FFT de l'image à partir des fichiers d'intensités issus du calcul de JEMS. Pour ne passer par aucun affichage qui risquerait de modifier la valeur des niveaux de gris de façon indéterminée, nous prenons directement les intensités à la sortie du microscope, nous effectuons une FFT (Fast Fourier Transform¹) puis on édite un fichier texte de la transformée de Fourier normalisée par le faisceau transmis. Ce fichier sert d'entrée au programme de soustraction du signal du carbone.

A.2.2 Soustraction du signal du carbone dans un diffractogramme et mesure des intensités des ondes

Nous avons vu que le signal du carbone pouvait être soustrait des diffractogrammes, nous allons développer la méthode utilisée dans ce travail. Pour des images simulées avec toujours la même couche de carbone il est simple de soustraire un diffractogramme de carbone (sans nanoparticule) équivalent, néanmoins cette technique n'est pas satisfaisante pour nos particules expérimentales pour lesquelles nous n'avons qu'une estimation de l'épaisseur et de la densité de la couche de carbone. Il fallait donc travailler directement avec le signal compris dans l'image. Ceci a été fait en soustrayant l'image tournée de quelques degrés (suffisamment pour éviter de soustraire une partie de l'extension des pics) à elle-même. Cependant il est à noter que cette technique ne fonctionne pas pour une image possédant trop d'astigmatisme. Le logiciel « Peak Profile »² procède à la soustraction de deux images, puis détermine l'intensité moyennée en rotation des pics avec des positions prédéfinies (pour éviter tout biais de mesure dû au

1. avec un bout de code issue des « numerical recipes »

2. développé par Thierry Épicier

positionnement « à la main » du centre du pic) et enregistre un fichier avec l'intensité moyennée sur un disque en fonction de la distance au centre de ce disque (en pixels).

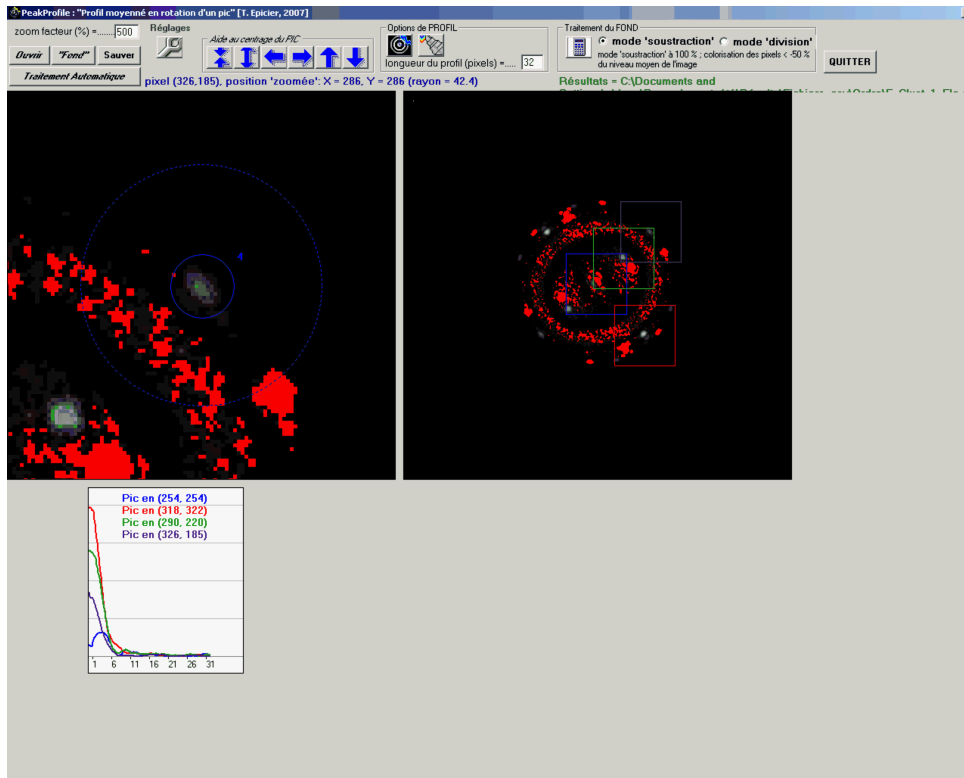


FIGURE A.5: Logiciel permettant de soustraire le fond dû au carbone amorphe et de mesurer les intensités des ondes du diffractogramme.

Annexe B

Images METHR de nanoparticules de CoPt

Cette partie expose une partie des images de microscopie à haute résolution de nanoparticules de CoPt dans la phase $L1_0$ obtenues sur le JEOL 2010F du CLYM grâce à Thierry Épicier et Florent Tournus ainsi que sur le TECNAI corrigé en Cs du CEMES (Toulouse) grâce à M.J. Casanove. Certaines de ces images devraient être analysées (celle issues de séries focales par exemple).

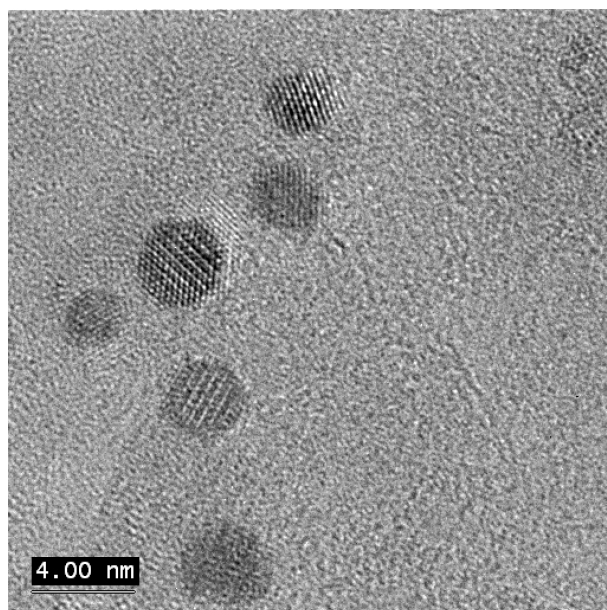


FIGURE B.1: Image d'un échantillon de CoPt recuit 2h à 650°C. On peut observer le contraste représentatif de l'ordre chimique.

La série d'images suivante montre l'évolution image par image, d'une nanoparticule exposée longtemps au faisceau d'électrons du microscope. On remarque une légère réorganisation des atomes de surface.

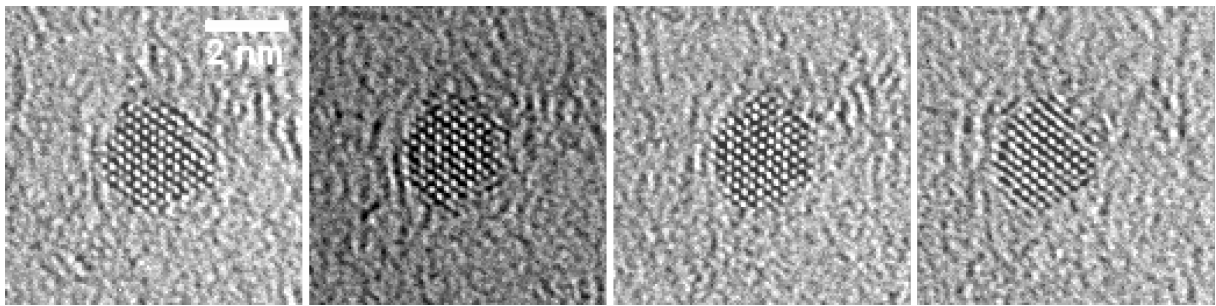


FIGURE B.2: Série focale sur une particule de CoPt ne présentant pas de contraste révélant un ordre chimique. L'échelle est la même pour les quatre images.

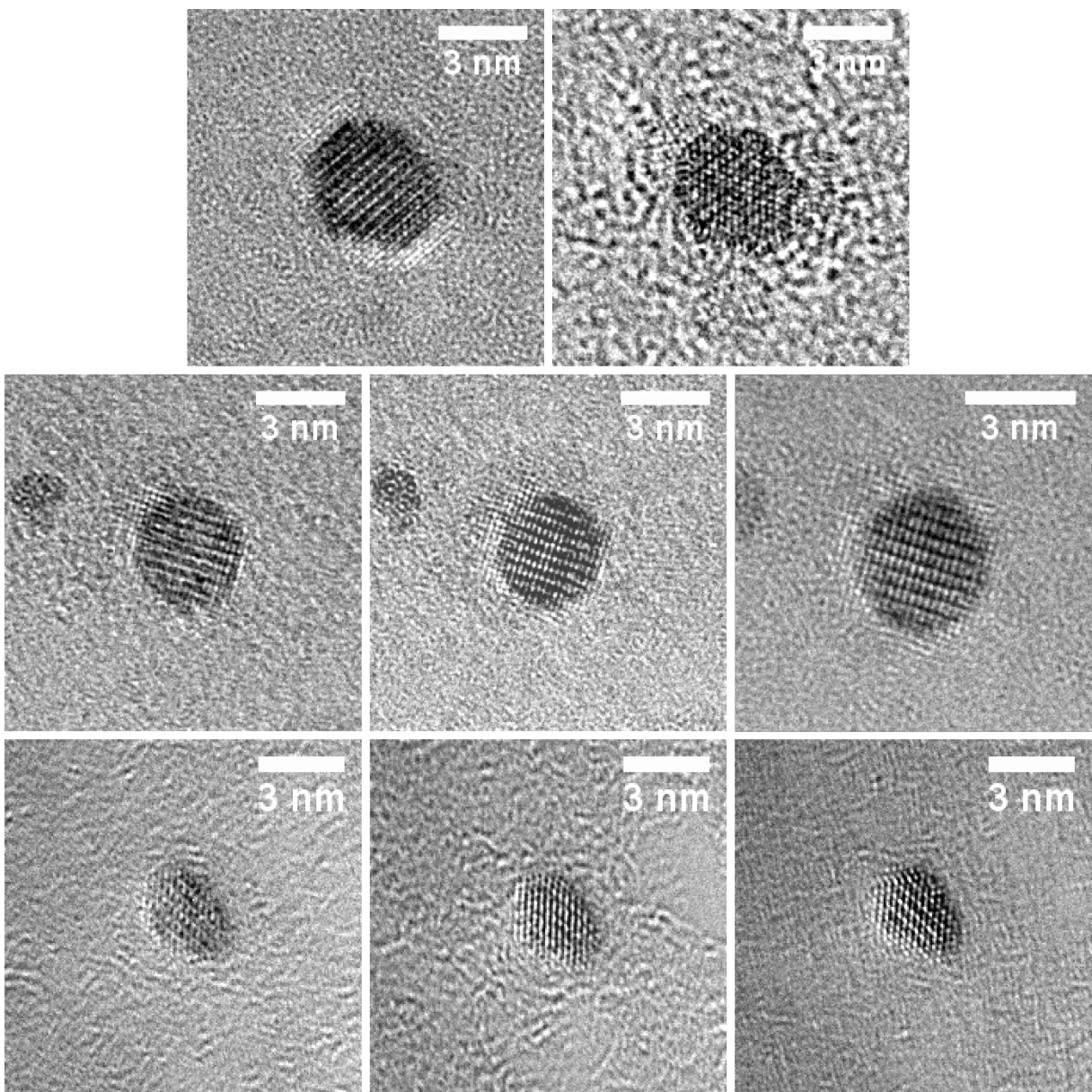


FIGURE B.3: Séries focales ou images successives de nanoparticules révélant un contraste d'ordre chimique.

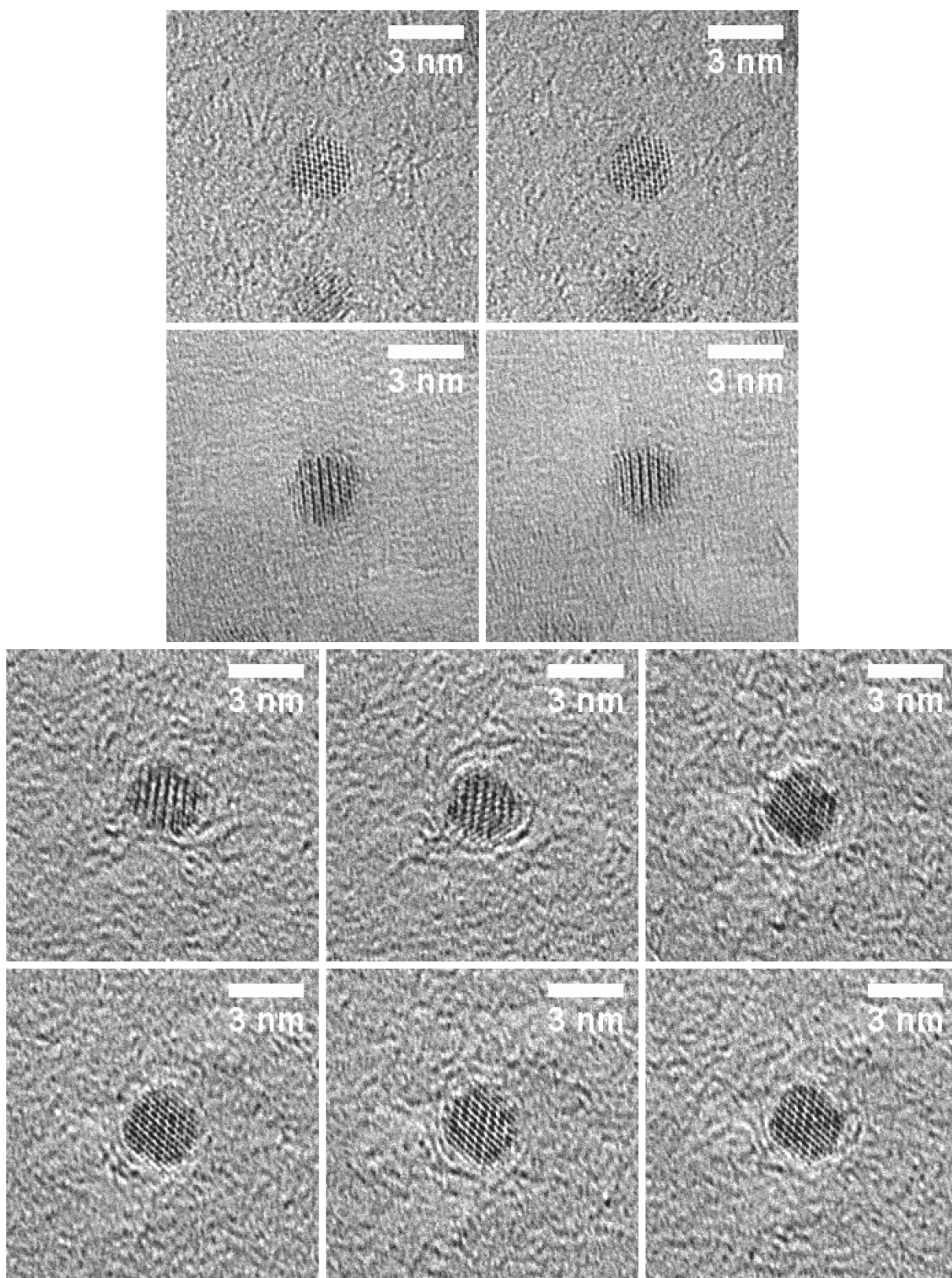


FIGURE B.4: Séries focales ou images successives de nanoparticules révélant un contraste d'ordre chimique.

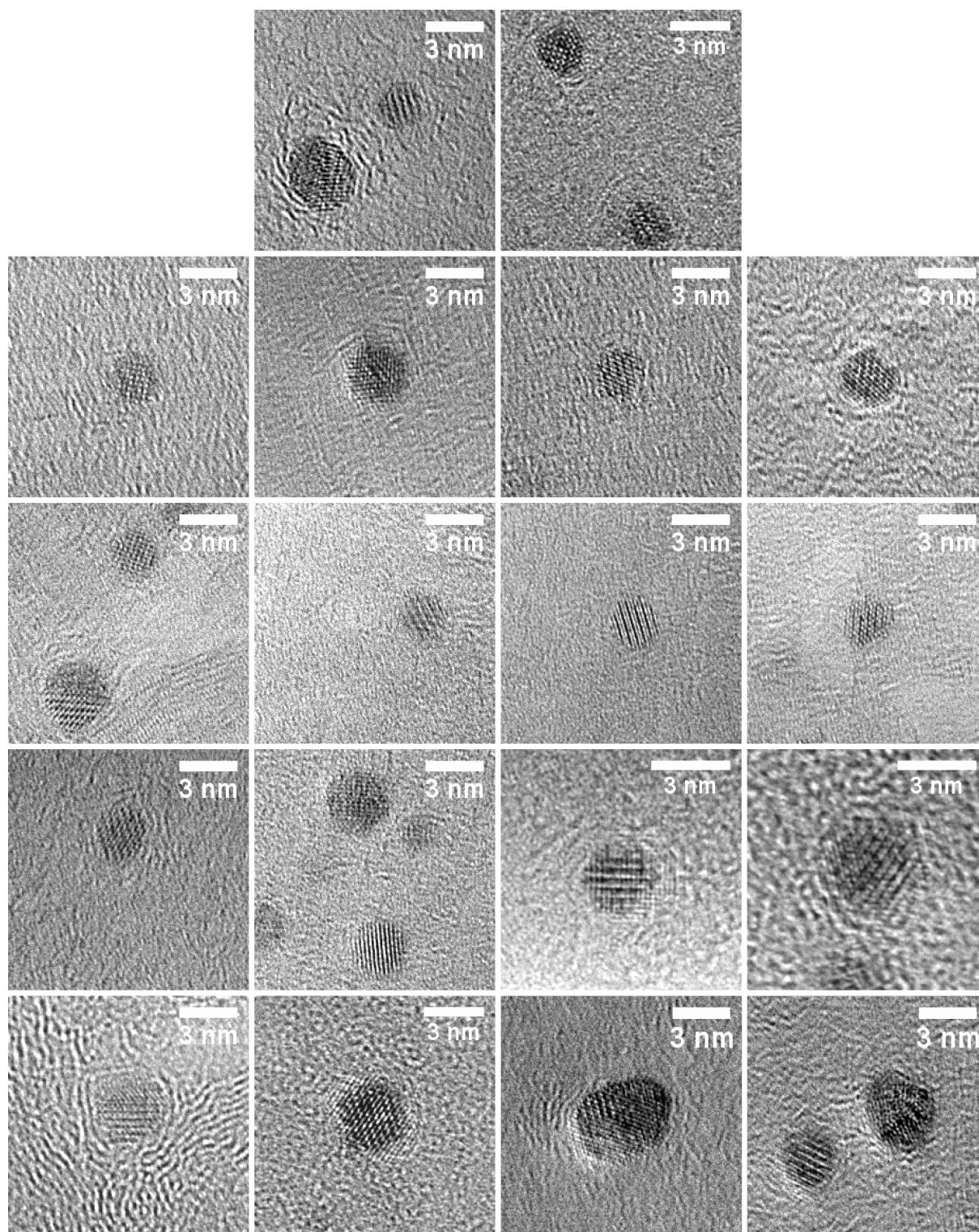


FIGURE B.5: Exemples d'images présentant un contraste d'ordre chimique sur plusieurs échantillons et avec plusieurs tailles.

Bibliographie

- [1] D. Alloyeau, C. Langlois, C. Ricolleau, Y. Le Bouar, and A. Loiseau. A TEM in situ experiment as a guideline for the synthesis of as-grown ordered CoPt nanoparticles. *Nanotechnology*, 18(37) :375301, September 2007.
- [2] C. Petit, S. Rusponi, and H. Brune. Magnetic properties of cobalt and cobalt–platinum nanocrystals investigated by magneto-optical kerr effect. *Journal of Applied Physics*, 95(8) :4251–4260, 2004.
- [3] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, and H. Brune. Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles. *Science*, 300(5622) :1130–1133, May 2003.
- [4] I. M. L. Billas, A. Chatelain, and W. A. de Heer. Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters. *Science*, 265(5179) :1682–1684, September 1994.
- [5] Isabelle M. L. Billas, A. Chatelain, and Walt A. de Heer. Magnetism of Fe, Co and Ni clusters in molecular beams. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 168(1-2) : 64–84, April 1997.
- [6] P. Brissonneau, A. Blanchard, and H Bartholin. Magnetic properties of ordered Pt-Co. *IEEE Transactions On Magnetics*, 2(3) :479–482, September 1966.
- [7] P. Eurin and J. Pauleve. Influence of thermomagnetic treatments on the magnetic properties of Co-Pt 50-50 alloy. *IEEE Transactions On Magnetics*, 5(3) :216–219, September 1969.
- [8] G. Hadjipanayis and P. Gaunt. An electron microscope study of the structure and morphology of a magnetically hard PtCo alloy. *Journal of Applied Physics*, 50(B3) :2358–2360, 1979.
- [9] Bernard Barbara. *Solid State Phase Transformations in Metals and Alloys*. Editions de Physique, 1978.
- [10] Véronique Parasote. *Etude structurale et magnétique de nanocristaux d’alliage Co-Pt massifs et en couches minces : aspects statiques et dynamiques*. PhD thesis, Université Strasbourg 1 - Louis Pasteur, 1998.
- [11] W. Grange, I. Galanakis, M. Alouani, M. Maret, J.-P. Kappler, and A. Rogalev. Experimental and theoretical X-ray magnetic-circular-dichroism study of the magnetic properties of Co₅₀Pt₅₀ thin films. *Phys. Rev. B*, 62(2) :1157–1166, Jul 2000.

- [12] W. Grange, M. Maret, J.-P Kappler, J. Vogel, A. Fontaine, F. Petroff, G. Krill, A. Rogalev, J. Goulon, M. Finazzi, and N. B. Brookes. Magnetocrystalline anisotropy in (111) CoPt_3 thin films probed by X-ray magnetic circular dichroism. *Phys. Rev. B*, 58(10) :6298–6304, Sep 1998.
- [13] Y. Sui, L. Yue, R. Skomski, X. Z. Li, J. Zhou, and D. J. Sellmyer. CoPt hard magnetic nanoparticle films synthesized by high temperature chemical reduction. *Journal of Applied Physics*, 93(10) :7571–7573, 2003.
- [14] C. Leroux. *Etude du diagramme de phase et des transformations ordre-désordre du système Co-Pt par microscopie électronique et résistivité*. PhD thesis, Université Strasbourg 1 - Louis Pasteur, 1989.
- [15] C. Binns, K. N. Trohidou, J. Bansmann, S. H. Baker, J. A. Blackman, J.-P. Bucher, D. Kechrakos, A. Kleibert, S. Louch, K.-H. Meiwes-Broer, G. M. Pastor, A. Perez, and Y. Xie. The behaviour of nanostructured magnetic materials produced by depositing gas-phase nanoparticles. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38(22) :R357–R379, 2005.
- [16] L. Castaldi, K. Giannakopoulos, A. Travlos, D. Niarchos, S. Boukari, and E. Beaupaire. CoPt nanoparticles deposited by electron beam evaporation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290-291(Part 1) :544–546, April 2005.
- [17] C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, and K. Tohji. Polyol-process-derived CoPt nanoparticles : Structural and magnetic properties. *Journal of Applied Physics*, 93(10) : 7583–7585, 2003.
- [18] L. Favre, V. Dupuis, E. Bernstein, P. Melinon, A. Perez, S. Stanesco, T. Epicier, J.-P. Simon, D. Babonneau, J.-M. Tonnerre, and J.-L. Hodeau. Structural and magnetic properties of CoPt mixed clusters. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 74(1) :014439, 2006.
- [19] A. Hannour, L. Bardotti, B. Prevel, E. Bernstein, P. Melinon, A. Perez, J. Gierak, E. Bourhis, and D. Maily. 2D arrays of CoPt nanocluster assemblies. *Surface Science*, 594(1-3) : 1–11, December 2005.
- [20] P. Imperia, P. Andreazza, D. Schmitz, J. Penuelas, and C. Andreazza-Vignolle. XMCD studies of Co and Co-Pt nanoparticles prepared by vapour deposition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2, Part 3) :2417–2419, March 2007.
- [21] J. H. Kim, Jeon Kim, Nuri Oh, Young-Ho Kim, Chang Kyung Kim, Chong Seung Yoon, and Sungho Jin. Monolayer CoPt magnetic nanoparticle array using multiple thin film depositions. *Applied Physics Letters*, 90(2) :023117, 2007.
- [22] M. Mizuno, Y. Sasaki, M. Inoue, C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, D. Hasegawa, T. Ogawa, M. Takahashi, K. Tohji, K. Sato, and S. Hisano. Structural and magnetic properties of monolayer film of CoPt nanoparticles synthesized by polyol process. *Journal of Applied Physics*, 97(10) :10J301, 2005.
- [23] D. M. Newman, M. L. Wears, M. Jollie, and D. Choo. Fabrication and characterization of nano-particulate PtCo media for ultra-high density perpendicular magnetic recording. *Nanotechnology*, 18(20) :205301, May 2007.

-
- [24] T. Seto, K. Koga, H. Akinaga, F. Takano, T. Orii, and M. Hirasawa. Laser ablation synthesis of monodispersed magnetic alloy nanoparticles. *Journal Of Nanoparticle Research*, 8(3-4) :371–378, August 2006.
- [25] S. Stavroyiannis, I. Panagiotopoulos, D. Niarchos, J. A. Christodoulides, Y. Zhang, and G. C. Hadjipanayis. CoPt/Ag nanocomposites for high density recording media. *Applied Physics Letters*, 73(23) :3453–3455, 1998.
- [26] X. Sun, Z. Y. Jia, Y. H. Huang, J. W. Harrell, D. E. Nikles, K. Sun, and L. M. Wang. Synthesis and magnetic properties of CoPt nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 95(11) :6747–6749, 2004.
- [27] Y. Xu, Z. G. Sun, Y. Qiang, and D. J. Sellmyer. Preparation and magnetic properties of CoPt and CoPt :Ag nanocluster films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 266(1-2) :164–170, October 2003.
- [28] A. C. C. Yu, M. Mizuno, Y. Sasaki, H. Kondo, and K. Hiraga. Structural characteristics and magnetic properties of chemically synthesized CoPt nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 81(20) :3768–3770, 2002.
- [29] J. Penuelas, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza, A. Ouerghi, and N. Bouet. Temperature effect on the ordering and morphology of CoPt nanoparticles. *Surface Science*, 602(2) : 545–551, Jan 2008.
- [30] J. Penuelas, P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, H. C. N. Tolentino, M. De Santis, and C. Mottet. Controlling structure and morphology of CoPt nanoparticles through dynamical or static coalescence effects. *Physical Review Letters*, 100(11) :115502, Mar 2008.
- [31] J. Penuelas, A. Ouerghi, C. Andreazza-Vignolle, J. Gierak, E. Bourhis, P. Andreazza, J. Kiermaier, and T. Sauvage. Local tuning of CoPt nanoparticle size and density with a focused ion beam nanowriter. *Nanotechnology*, 20(42), Oct(Epubsep) 2009.
- [32] J. Penuelas, P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, C. Mottet, M. De Santis, and H. C. N. Tolentino. Real-time icosahedral to fcc structure transition during CoPt nanoparticles formation. *European Physical Journal-Specials Topics*, 167 :19–25, Feb 2009.
- [33] D. Alloyeau, C. Ricolleau, T. Oikawa, C. Langlois, Y. Le Bouar, and A. Loiseau. STEM nanodiffraction technique for structural analysis of CoPt nanoparticles. *Ultramicroscopy*, 108(7) :656–662, Jun 2008.
- [34] C. Langlois, D. Alloyeau, Y. Le Bouar, A. Loiseau, T. Oikawa, C. Mottet, and C. Ricolleau. Growth and structural properties of cuag and copt bimetallic nanoparticles, 2008.
- [35] Z.R. Dai, S. Sun, and Z.L. Wang. Phase transformation, coalescence, and twinning of monodisperse FePt nanocrystals. *Nano Letters*, 1(8) :443–447, 2001.
- [36] O. Dmitrieva, M. Spasova, C. Antoniak, M. Acet, G. Dumpich, J. Kastner, M. Farle, K. Fauth, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, and P. Ziemann. Magnetic moment of Fe in oxide-free FePt nanoparticles. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 76(6) :064414, 2007.

- [37] O. Dmitrieva, B. Rellinghaus, J. Kastner, and G. Dumpich. Quantitative structure analysis of L1₀-ordered FePt nanoparticles by HRTEM. *Journal of Crystal Growth*, 303(2) :645–650, May 2007.
- [38] Kevin Elkins, Daren Li, Narayan Poudyal, Vikas Nandwana, Zhiqiang Jin, Kanghua Chen, and J. Ping Liu. Monodisperse face-centred tetragonal FePt nanoparticles with giant coercivity. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38(14) :2306–2309, 2005.
- [39] N. Jaouen, D. Babonneau, J. M. Tonnerre, D. Carbone, F. Wilhelm, A. Rogalev, T. K. Johal, and G. van der Laan. Spin and orbital magnetic moments in carbon-encapsulated Fe₅₀Pt₅₀ nanoparticles. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 76(10) :104421, 2007.
- [40] D. Babonneau, J. Briatico, F. Petroff, T. Cabioch, and A. Naudon. Structural and magnetic properties of Fe_xC_{1-x} nanocomposite thin films. *Journal of Applied Physics*, 87(7) :3432–3443, Apr 2000.
- [41] D. Babonneau, F. Pailloux, G. Abadias, F. Petroff, N. P. Barradas, and E. Alves. Structure and magnetic properties of c/fept granular multilayers prepared by ion-beam sputtering. *Reviews on Advanced Materials Science*, 15(3) :198–207, Nov 2007.
- [42] D. Babonneau, G. Abadias, J. Toudert, T. Girardeau, E. Fonda, J. S. Micha, and F. Petroff. Effects of thermal annealing on C/FePt granular multilayers : in situ and ex situ studies. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(3) :035218, Jan 2008.
- [43] N. P. Barradas, E. Alves, and D. Babonneau. Characterization of FePt nanoparticles in FePt/C multilayers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 219 :919–922, Jun 2004.
- [44] S. Kang, Shifan Shi, Zhiyong Jia, G. B. Thompson, David E. Nikles, J. W. Harrell, Daren Li, Narayan Poudyal, Vikas Nandwana, and J. Ping Liu. Microstructures and magnetic alignment of L1₀ FePt nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 101(9) :09J113, 2007.
- [45] O. Margeat, M. Tran, M. Spasova, and M. Farle. Magnetism and structure of chemically disordered FePt₃ nanocubes. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 75(13) :134410, 2007.
- [46] T. Miyazaki, O. Kitakami, S. Okamoto, Y. Shimada, Z. Akase, Y. Murakami, D. Shindo, Y. K. Takahashi, and K. Hono. Size effect on the ordering of L1₀ FePt nanoparticles. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 72(14) :144419, 2005.
- [47] R. V. Petrova, R. R. Vanfleet, D. Richardson, B. Yao, and K. R. Coffey. Characterization of individual L1₀ FePt nanoparticles. *IEEE Transactions On Magnetics*, 41(10) :3202–3204, October 2005.
- [48] C-B Rong, Narayan Poudyal, Girija S Chaubey, Vikas Nandwana, R. Skomski, Y. Q. Wu, M. J. Kramer, and J. Ping Liu. Structural phase transition and ferromagnetism in monodisperse 3 nm FePt particles. *Journal of Applied Physics*, 102(4) :043913, 2007.
- [49] Bernd Rellinghaus, Sonja Stappert, Mehmed Acet, and Eberhard F. Wassermann. Magnetic properties of FePt nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 266(1-2) :142–154, October 2003.

-
- [50] Rong C-B. Size-dependent chemical and magnetic ordering in L1₀-FePt nanoparticles. *Advanced Materials*, 18(22) :2984–2988, 2006.
- [51] B. Stahl, J. Ellrich, R. Theissmann, M. Ghafari, S. Bhattacharya, H. Hahn, N. S. Gajbhiye, D. Kramer, R. N. Viswanath, J. Weissmüller, and H. Gleiter. Electronic properties of 4-nm FePt particles. *Phys. Rev. B*, 67(1) :014422, Jan 2003.
- [52] Sonja Stappert, Bernd Rellinghaus, Mehmet Acet, and Eberhard F. Wassermann. Gas-phase preparation of L1₀ ordered FePt nanoparticles. *Journal of Crystal Growth*, 252 (1-3) :440–450, May 2003.
- [53] S. Stoyanov, Y. Huang, Y. Zhang, V. Skumryev, G. C. Hadjipanayis, and D. Weller. Fabrication of ordered FePt nanoparticles with a cluster gun. *Journal of Applied Physics*, 93(10) :7190–7192, 2003.
- [54] S. H. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science*, 287(5460) :1989–1992, March 2000.
- [55] Y. K. Takahashi, T. Koyama, M. Ohnuma, T. Ohkubo, and K. Hono. Size dependence of ordering in FePt nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 95(5) :2690–2696, 2004.
- [56] Y. K. Takahashi, T. Ohkubo, M. Ohnuma, and K. Hono. Size effect on the ordering of FePt granular films. *Journal of Applied Physics*, 93(10) :7166–7168, 2003.
- [57] Mihaela Tanase, Noel T. Nuhfer, David E. Laughlin, Timothy J. Klemmer, Chao Liu, Nisha Shukla, Xiaowei Wu, and Dieter Weller. Crystallographic ordering studies of FePt nanoparticles by HREM. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 266(1-2) :215–226, October 2003.
- [58] H.L. Wang, Y. Huang, Y. Zhang, G.C. Hadjipanayis, D. Weller, and A. Simopoulos. Effects of annealing on the magnetic and structural properties of FePt nanoparticles prepared by chemical synthesis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(1) :22–27, March 2007.
- [59] V. Monnier, M. Delalande, P. Bayle-Guillemaud, Y. Samson, and P. Reiss. Synthesis of homogeneous FePt nanoparticles using a nitrite ligand. *Small*, 4(8) :1139–1142, Aug 2008.
- [60] C. Leroux, M. C. Cadeville, V. Pierronbohnes, G. Inden, and F. Hinz. Comparative investigation of structural and transport-properties of L1₀ NiPt and CoPt phases - the role of magnetism. *Journal of physics F-Metal physics*, 18(9) :2033–2051, Sep 1988.
- [61] M. Hansen and K. Anderko. *Constitution of binary alloys*. Hill Book Cy. Inc., 1958.
- [62] C. E. Dahmani. *Interdépendance du magnétisme et de l'ordre spatial dans les alliages Ni-Pt et Co-Pt : Aspects statiques et dynamiques*. PhD thesis, Université Strasbourg 1 - Louis Pasteur, 1989.
- [63] R. A. McCurrie and P. Gaunt. The magnetic properties of platinum cobalt near the equiatomic composition part i. the experimental data. *Philosophical Magazine*, 13(123) : 567–577, 1966.

- [64] J. Penuelas. *Évolution structurale, morphologique et magnétique de nanoparticules de CoPt*. PhD thesis, Université d'Orleans, 2008.
- [65] W. Shockley. Theory of order for the copper gold alloy system. *Journal of Chemical Physics*, 6 :130–144, 1938.
- [66] F. C. Nix and W. Shockley. Order-disorder transformations in alloys. *review of Modern Physics*, 10(1) :1–72, 1938.
- [67] J. M. Cowley. An approximate theory of order in alloys. *Physical Review*, 77(5) :669–675, 1950.
- [68] J. M. Cowley. Short and long range order parameter in disordered solid solutions. *Physical Review*, 120(5) :1648–1657, 1960.
- [69] J. M. Cowley. Short range order and long range order parameters. *Physical Review*, 138 (5A) :1384–1389, 1965.
- [70] Michael Muller, Paul Erhart, and Karsten Albe. Thermodynamics of L1₀ ordering in FePt nanoparticles studied by monte carlo simulations based on an analytic bond-order potential. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 76(15) :155412, 2007.
- [71] D. Alloyeau. *Etude quantitative par microscopie électronique des nanoparticules de CoPt : croissance et effets de taille sur les phénomènes ordre-désordre*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie Paris, 2007.
- [72] J. B. Staunton, S. Ostanin, S. S. A. Razee, B. Gyorffy, L. Szunyogh, B. Ginatempo, and Ezio Bruno. Long-range chemical order effects upon the magnetic anisotropy of FePt alloys from an ab initio electronic structure theory. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16 (48) :S5623–S5631, 2004.
- [73] F. Tournus, S. Rohart, and V. Dupuis. Magnetic anisotropy dispersion in CoPt nanoparticles : An evaluation using the neel model. *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, 44(11) :3201–3204, Nov 2008.
- [74] Chenjie Xu, Keming Xu, Hongwei Gu, Xiaofen Zhong, Zhihong Guo, Rongkun Zheng, Xixiang Zhang, and Bing Xu. Nitrilotriacetic acid-modified magnetic nanoparticles as a general agent to bind histidine-tagged proteins. *Journal of the American Chemical Society*, 126(11) :3392–3393, 02 2004.
- [75] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*, 61(21), 11 1988.
- [76] G. Schmid. Large clusters and colloids. metals in the embryonic state. *Chemical reviews*, 92 :1709, 1992.
- [77] N. Toshima and T Yonezawa. Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. *New J. Chem*, 22 :1179–1201, 1998.
- [78] S. Sun. Preparation of ordered Fe-Pt thin films for perpendicular preparation of ordered Fe-Pt thin films for perpendicular magnetic recording media. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 193 :85, 1999.

-
- [79] H. Haberland, Z. Insepov, and M. Moleser. Molecular-dynamics simulation of thin-film growth by energetic cluster-impact. *Physical Review B*, 51(16) :11061–11067, Apr 1995.
- [80] Walt A. de Heer. The physics of simple metal clusters : experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.*, 65(3) :611–676, Jul 1993.
- [81] A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis, P. Jensen, B. Prevel, J. Tuaille, L. Bardotti, C. Martet, M. Treilleux, M. Broyer, M. Pellarin, J. L. Vaille, B. Palpant, and J. Lerme. Cluster assembled materials : A novel class of nanostructured solids with original structures and properties. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 30(5) :709–721, Mar 1997.
- [82] A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis, B. Prevel, L. Bardotti, J. Tuaille-Combes, B. Masenelli, M. Treilleux, M. Pellarin, J. Lerme, E. Cottancin, M. Broyer, M. Jamet, M. Negrier, F. Tournus, and M. Gaudry. Nanostructured materials from clusters : Synthesis and properties. *Materials Transactions*, 42(8) :1460–1470, August 2001.
- [83] P. Milani and W. A. deHeer. Improved pulsed laser vaporization source for production of intense beams of neutral and ionized clusters. *Review Of Scientific Instruments*, 61(7) : 1835–1838, July 1990.
- [84] P. Melinon, V. Paillard, V. Dupuis, A. Perez, P. Jensen, A. Hoareau, M. Broyer, J. L. Vialle, M. Pellarin, B. Baguenard, and J. Lerme. From free clusters to cluster-assembled materials. *International Journal Of Modern Physics B*, 9(4-5) :339–397, February 1995.
- [85] R. K. Rakshit and R. C. Budhani. Magnetic relaxation and superparamagnetism of non-interacting disordered CoPt nanoparticles. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(9) : 1743–1748, 2006.
- [86] M. Yu, Y. Liu, and D. J. Sellmyer. Nanostructure and magnetic properties of composite CoPt :C films for extremely high-density recording. *Journal of Applied Physics*, 87(9) : 6959–6961, 2000.
- [87] Jiao-Ming Qiu, Yun-Hao Xu, Jack H. Judy, and Jian-Ping Wang. Nanocluster deposition for high density magnetic recording tape media. *Journal of Applied Physics*, 97(10) : 10P704, 2005. 49th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials.
- [88] S. Rohart, C. Raufast, L. Favre, E. Bernstein, E. Bonet, and V. Dupuis. Magnetic anisotropy of $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ clusters embedded in a matrix : Influences of the cluster chemical composition and the matrix nature. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 74(10) :104408, 2006.
- [89] G. Rossi, R. Ferrando, and C. Mottet. Structure and chemical ordering in CoPt nanoalloys. *FARADAY DISCUSSIONS*, 138 :193–210, 2008.
- [90] Markus E. Gruner, Georg Rollmann, Peter Entel, and Michael Farle. Multiply twinned morphologies of FePt and CoPt nanoparticles. *Physical Review Letters*, 100(8) :087203, 2008.
- [91] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, and R. E. Smalley. Laser production of supersonic metal cluster beams. *Journal Of Chemical Physics*, 74(11) :6511–6512, 1981.
- [92] R. Alayan. *Agrégats triés en masse déposés sur une surface : Morphologie des particules et organisation*. PhD thesis, Université Claude Bernard, 2002.

- [93] B. von Issendorff and R. E. Palmer. A new high transmission infinite range mass selector for cluster and nanoparticle beams. *Review Of Scientific Instruments*, 70(12) :4497–4501, Dec 1999.
- [94] O. Scherzer. The theoretical resolution limit of the electron microscope. *Journal of Applied Physics*, 20(1) :20–29, 1949.
- [95] Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, 7 edition, 1998.
- [96] J. M. Cowley and A. F. Moodie. The scattering of electrons by atoms and crystals .1. a new theoretical approach. *Acta Crystallographica*, 10(10) :609–619, 1957.
- [97] P. Goodman and A. F. Moodie. Numerical evaluation of N-beam wave-functions in electron-scattering by multi-slice method. *Acta Crystallographica Section A*, A 30(MAR) : 280–290, 1974.
- [98] O'Keefe M.A., editor. *p556 in*, Baton Rouge, 1979. 37 Ann. Meeting EMSA, G.W. Bailey.
- [99] K. Ishizuka. Contrast transfer of crystal images in TEM. *Ultramicroscopy*, 5(1) :55–65, 1980.
- [100] Cliff G. and Lorimer G. W. The quantitative analysis of thin specimens. *Journal of Microscopy*, 103 :203, 1975.
- [101] D. T. Cromer. Compton scattering factors for aspherical free atoms. *Journal of Chemical Physics*, 50(11) :4857, 1969.
- [102] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan. X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization. *Phys. Rev. Lett.*, 68(12) :1943–1946, Mar 1992.
- [103] Paolo Carra, B. T. Thole, Massimo Altarelli, and Xindong Wang. X-ray circular dichroism and local magnetic fields. *Phys. Rev. Lett.*, 70(5) :694–697, Feb 1993.
- [104] Ch. Brouder. *Magnetism and synchrotron radiation*. les éditions de Physique, 1996.
- [105] R. Skomski. Permanent magnetism. *Series in condensed mater physics IOP*, 1999.
- [106] D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Lee, M. F. Toney, M. Schwickert, J. U. Thiele, and M. F. Doerner. High K-u materials approach to 100 Gbits/in². *IEEE Transactions On Magnetism*, 36(1) :10–15, Jan 2000.
- [107] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 240(826) :599–642, 1948.
- [108] Matthieu Jamet, Wolfgang Wernsdorfer, Christophe Thirion, Veronique Dupuis, Patrice Melinon, Alain Perez, and Dominique Maily. Magnetic anisotropy in single clusters. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 69(2) :024401, 2004.
- [109] Matthieu Jamet. *Caractérisations structurales et magnétiques d'agrégats de cobalt, fer et mixtes cobalt-argent noyés en matrice de niobium. Etude des propriétés magnétiques d'un agrégat unique par magnétométrie à micro-SQUID*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon1, 2001.

-
- [110] D. A. Dimitrov and G. M. Wysin, G. M. Effects of surface anisotropy on hysteresis in fine magnetic particles. *Physical Review B*, 50(5) :3077–3084, Aug 1994.
- [111] R. Skomski. Nanomagnetism. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(20) :R841–R896, May 2003.
- [112] A. Aharoni. *Introduction to the theory of ferromagnetism*. Oxford science publications, 2e edition, 2001.
- [113] R. W. Chantrell, N. Walmsley, J. Gore, and M. Maylin. Calculations of the susceptibility of interacting superparamagnetic particles. *Phys. Rev. B*, 63(2) :024410, Dec 2000.
- [114] Alexandre Tamion, Matthias Hillenkamp, Florent Tournus, Edgar Bonet, and Veronique Dupuis. Accurate determination of the magnetic anisotropy in cluster-assembled nanostructures. *Applied Physics Letters*, 95(6) :062503, 2009.
- [115] V. Dupuis, M. F. Ravet, C. Tete, M. Piecuch, Y. Lepetre, R. Rivoira, and E. Ziegler. Thermal evolution of X/C multilayers (with X=W, Ni, or SiWSi) : A systematic study. *Journal of Applied Physics*, 68(10) :5146–5154, 1990.
- [116] Z. Jiang, V. Dupuis, B. Vidal, M. F. Ravet, and M. Piecuch. Improvement of the thermal stability of W/C multilayers. *Journal of Applied Physics*, 72(3) :931–937, 1992.
- [117] F. Tournus, N. Blanc, A. Tamion, P. Ohresser, A. Perez, and V. Dupuis. XMCD study of copt nanoparticles embedded in MgO and amorphous carbon matrices. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 166 :84–88, Nov 2008.
- [118] Luc Favre. *Propriétés structurales et magnétiques d'agrégats mixtes de Co_xPt_{1-x} et CoAg. Effets de proximité et blocage de Coulomb via un agrégat isolé*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon1, 2004.
- [119] Smoluchowski von M. Stoechiom. verwandtschaftsl. *Z. Phys. Chem.*, 92 :129, 1917.
- [120] R. Alayan, L. Arnaud, A. Bourgey, M. Broyer, E. Cottancin, J. R. Huntzinger, J. Lerme, J. L. Vialle, M. Pellarin, and G. Guiraud. Application of a static quadrupole deviator to the deposition of size-selected cluster ions from a laser vaporization source. *Review Of Scientific Instruments*, 75(7) :2461–2470, July 2004.
- [121] R. Alayan, L. Arnaud, M. Broyer, E. Cottancin, J. Lerme, J. L. Vialle, and M. Pellarin. Morphology and growth of metal clusters in the gas phase : A transition from spherical to ramified structures. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 73 (12) :125444, 2006.
- [122] U. Zimmermann, N. Malinowski, U. Näher, S. Frank, and T. P. Martin. Producing and selecting very large clusters. *Zeitschrift für Physik D-atoms molecules and clusters*, 31 (1-2) :85–93, Aug 1994.
- [123] David Lantiat-Baillargue. *Morphologie et auto-organisation de nanoparticules d'argent dispersées dans des matrices diélectriques : influence sur les propriétés optiques*. PhD thesis, université de poitier, 2006.
- [124] Aussois Les Ulis : France, Ecole d'Hiver du CNRS. *L'ordre et le désordre dans les matériaux*. Editions de Physique, 1984.

- [125] Morniroli J.P. *Diffraction Electronique en Faisceau Convergent à Grand Angles (LAC-BED) : Application aux défauts cristallins*. SF μ paris, 1998.
- [126] P. A. Stadelmann. EMS - a software package for electron-diffraction analysis and HREM image simulation in materials science. *Ultramicroscopy*, 21(2) :131–145, 1987.
- [127] O’Keefe M.A. and Busec P.R. Computation of high-resolution TEM images of minerals. *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.*, 15 :27–46, 1979.
- [128] *11th European Congress on Electron Microscopy EUREM 96*, volume 1, Brussels, 1998. CESM.
- [129] V. F. Sears and S. A. Shelley. Debye-waller factor for elemental crystal. *Acta Crystallographica Section A*, 47 :441–446, Jul 1991.
- [130] J. C. Cezar, N. P. Abreu, and H. C. N. Tolentino. Debye-waller factor study of Co, Cu and CoCu granular alloy. *Physica scripta*, T115 :418–420, 2005.
- [131] Spence. *Experimental high-resolution electron microscopy*. Oxford University Press, 1998.
- [132] H. S. Baik, T. Epicier, and E. Van Cappellen. Quantitative analysis of HRTEM images from amorphous materials. i : About the estimation of C_s and δf from 11 HRTEM diffractograms. *European Physical Journal-Applied Physics*, 4(1) :11–26, Oct 1998.
- [133] A. Kovacs, Kazuhisa Sato, Vlado K. Lazarov, Pedro L. Galindo, Toyohiko J. Konno, and Yoshihiko Hirotsu. Direct observation of a surface induced disordering process in magnetic nanoparticles. *Physical Review Letters*, 103(11) :115703, 2009.
- [134] B. Yang, M. Asta, O. N. Mryasov, T. J. Klemmer, and R. W. Chantrell. The nature of A1-L1₀ ordering transitions in alloy nanoparticles : A monte carlo study. *Acta Materialia*, 54(16) :4201–4211, September 2006.
- [135] F. Tournus, A. Tamion, N. Blanc, A. Hannour, L. Bardotti, B. Prevel, P. Ohresser, E. Bonnet, T. Epicier, and V. Dupuis. Evidence of L1₀ chemical order in CoPt nanoclusters : Direct observation and magnetic signature. *Physical Review B*, 77(14) :144411, Apr 2008.
- [136] O. A. Chubykalo and R. W. Chantrell. Numerical evaluation of multidimensional energy barriers for FePt and Co particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276 (Supplement 1) :E1169–E1171, May 2004.

Thèse de l'Université Claude Bernard-Lyon 1
Discipline : physique

Nom : BLANC nils	Numéro d'ordre : 248-2009
Directeur de thèse : V. Dupuis et T. Épicier	Date de soutenance : 9 décembre 2009

Titre : Caractérisation structurale et magnétique de nanoparticules de CoPt : mise en évidence de la transition de phase A1 vers L1₀

Résumé : Les nanoalliages à base de matériaux ferromagnétiques sont intéressants car ils peuvent être à la base d'une technologie de stockage haute densité innovante. En particulier, l'alliage CoPt présente une phase ordonnée fortement anisotrope. Dans ce travail, des nanoparticules de 1,5 à 5 nm de diamètre ont été synthétisées dans un bâti ultra-vide par « Mass Selected Low Energy Cluster Beam Deposition » puis déposées avec une faible énergie et enrobées dans une matrice de carbone amorphe.

Après une caractérisation des couches d'agrégats en matrice de carbone par microscopie électronique en transmission (MET), la structure des nanoparticules est étudiée par MET en mode haute-résolution et comparée à des simulations d'images. Cette approche originale permet de mettre en évidence la mise en ordre des nanoparticules et de quantifier le paramètre d'ordre d'une particule unique. La diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD) permet, grâce à des modélisations d'arriver à la même conclusion : après un recuit sous ultra-vide de 2 h à 650°C, les nanoparticules d'alliage CoPt en matrice de carbone présentent une transition de phase A1 vers L1₀ sans trace de pollution ni de coalescence.

Une étude magnétique des mêmes échantillons par magnétométrie à SQUID et dichroïsme magnétique des rayons X (XMCD) permet de confirmer que les nanoparticules, après un tel traitement thermique, subissent un changement de propriétés magnétiques allant dans le sens d'une mise en ordre chimique même pour des très petites tailles (de diamètre 1,8 nm).

Mots clés : Nanoparticules, nanoalliage, cobalt-platine, mise en ordre chimique, HRTEM, GISAXS, XRD, SQUID, XMCD.

Title: Structural and magnetic characterization of CoPt nanoparticles: direct observation of the phase transition between the A1 phase and the L1₀ one

Abstract: CoPt nanoalloy are interesting: because of the huge anisotropy of the bulk phase it represents a good candidate for high-density magnetic storage applications. In this work CoPt nanoparticles are synthesized under ultra high vacuum conditions using "Mass Selected Low Energy Cluster Beam Deposition" in the size range of 1.5 to 5 nm in diameter and co-deposited in an amorphous carbon matrix.

After a characterization of the nanoparticle layers in the carbon matrix using conventional transmission electron microscopy (TEM) the nanoparticle structure is studied using high resolution TEM together with image simulation. This novel technique brings to light the phase transition of the alloy between the chemically disordered phase A1 and the ordered one L1₀. In the same time, the long-range chemical order parameter can be measured for an individual nanoparticle. The grazing incidence X ray diffraction spectra together with spectra modelisations provide the same conclusion after an annealing of 2 h at 650°C the nanoparticles undergo a phase transition without any pollution or coalescence.

A magnetic characterization using SQUID magnetometry and X ray magnetic circular dichroism (XMCD) confirms that after annealing the nanoparticles even for small sizes (1.8 nm) display a change in their magnetic properties corroborating the structural measurements.

Keywords : Nanoparticles, nanoalloy, cobalt-platinum, chemical ordering, HRTEM, GISAXS, XRD, SQUID, XMCD.

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures
Université de Lyon, F-69000, France ; Univ. Lyon 1, Laboratoire PMCN ;
CNRS, UMR 5586 ; F-69622 Villeurbanne Cedex