HAL
open science

Spectroscopie optique et microscopie électronique environnementale de nanoparticules Ag-In et Ag-Fe en présence de gaz réactifs

Julien Ramade

To cite this version:

Julien Ramade. Spectroscopie optique et microscopie électronique environnementale de nanoparticules Ag-In et Ag-Fe en présence de gaz réactifs. Optique [physics.optics]. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1221 . tel-01445367

HAL Id: tel-01445367

https://theses.hal.science/tel-01445367

Submitted on 24 Jan 2017

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.

N° d'ordre NNT : 2016LYSE1221

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale ED52
Physique et Atrophysique

Spécialité de doctorat : Physique
Discipline : optique, matériaux

Soutenue publiquement le 16/11/2016, par :
Julien RAMADE

Spectroscopie optique et microscopie électronique environnementales de nanoparticules Ag-In et Ag-Fe en présence de gaz réactifs

Devant le jury composé de :

ANDREAZZA Caroline, PR , ICMN	Président(e)
CASANOVE Marie-José, DR, CEMES	Rapporteure
HENRY Claude, DRCE, CINAM	Rapporteur
PLUCHERY Olivier, MCF , INP	Examinateur
COTTANCIN Emmanuel, PR , ILM	Directeur de thèse
LANGLOIS Cyril, MCF, MATEIS	Co-directeur de thèse
PELLARIN Michel , DR, ILM	Invité
PICCOLO Laurent, CR, IRCE,	Invité

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. le Professeur Frédéric FLEURY**
Président du Conseil Académique	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Didier REVEL
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe CHEVALIER
Vice-président de la Commission Recherche	M. Fabrice VALLÉE
Directrice Générale des Services	Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur G.RODE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. X. PERROT
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. le Professeur J-C PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y.VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E.PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

« … all the pieces matter »

Lester Freamon (The Wire)

Remerciements

Une thèse, c'est l'aboutissement de trois ans de travail, de galères, mais surtout de bon moments et de très belles rencontres. Il m'est impossible de remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail. Aussi, je m'excuse d'avance aux personnes oubliées dans ces remerciements.

Je tiens en premier lieu à remercier mon jury de thèse. Claude Henry et Marie-josé CASANOVE, qui m'ont fait l'honneur de rapporter mon travail, ainsi que Caroline ANDREAZZA et Olivier PLUCHERY d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Les mots que vous avez prononcés et les félicitations que vous m'avez attribuées lors de ma soutenance m'ont énormément touché.

Je remercie mes (nombreux) encadrants pour la confiance qu'ils m'ont apportée en me choisissant pour réaliser cette thèse, à commencer par Emmanuel, qui a été d'une très grande disponibilité pour répondre à mes nombreuses questions et qui a su me guider et m'accompagner tout au long de cette thèse.

Je remercie également Cyril, qui m'a initié à la microscopie électronique à transmission. Je garderais un très bon souvenir de ces nombreuses journées passées en salle MET. Je tiens également à remercier Laurent, qui m'a aidé et conseillé pour les nombreuses conférences que j'ai eu la chance de faire durant ma thèse. Je remercie aussi Michel et Marie-Ange pour leur gentillesse ainsi que leur grande contribution à mon travail de thèse. Merci encore pour tout !

Je remercie toute l'équipe AGNANO, Cristophe, Alexis, Matthias, Jean, Christian, Michel, Jean-Louis, ainsi que Sylvain et Julien. Ces trois années ont été formidables, que ce soit scientifiquement et surtout humainement. Les nombreuses discussions que j'ai eu la chance d'avoir avec vous tous vont me manquer !

Un merci aux thésards du labo, Adrien, Elodie, Antoine, Andrea, Aurélie, Anthony, Lucile, Rémi, Alexandre et Anne-Laure pour tous ces bon moments. Un grand merci aussi à Nicolas, Mike et Pablo, mes trois co-bureaux. Un merci en particulier à Nicolas et Adrien, les colocs, ainsi qu'à Angélique et Rosa, tout ce beau monde qui a mis beaucoup de vie dans l'appart' pendant les trois ans !

D'une manière générale, je tiens à remercier toutes les personnes de l'ILM que j'ai pu rencontrer pendant ces trois ans, je pense notamment à Val', Jérémie, Véronique, Françoise, Sylvie, Olivier et les (nombreuses) personnes que j'ai oublié.

Je remercie également ma famille qui a toujours cru en moi et m'a toujours soutenu. Votre présence lors de ma soutenance m'a énormément touché. Une pensée toute particulière à mes parents, qui m'ont apporté un soutien sans faille tout au long de mes études et de ma vie. Ce travail leur est dédié. Je n'oublie pas mes deux frères, Hani et Rami, ma belle-soeur Alixe et surtout la p'tite Adèle !

Enfin, je remercie de tout mon coeur Mélina, qui a fait preuve d'une grande patience tout au long de mon Master et de ma thèse, et qui m'a toujours soutenue, surtout dans les moments difficiles.

Table des matières

Remerciements **v**

Introduction **1**

1 Structure et réactivité des nanoparticules métalliques **7**

1.1 Structure des nanoparticules (bi)métalliques 7

1.1.1 Structure des nanoparticules monométalliques 7

Les structures FCC, HC, et CC 8

Les structures compactes multimaclées 11

Structure en couches des nanoparticules 13

Quels paramètres influent sur la structure des nanoparticules ? 14

1.1.2 Structure des nanoparticules bimétalliques 17

Les règles de ségrégation 18

Structures géométriques des nanoparticules bimétalliques 21

Structures hors équilibre 22

Transition de phase et de structure 22

1.2 Réactivité des nanoparticules métalliques 24

1.2.1 Mécanismes liés à la réactivité en surface des nanoparticules métalliques 25

1.2.2 Restructuration des nanoparticules métalliques en environnement réactif 26

1.3 Conclusion 28

2 Réponse optique des d'agrégats métalliques : modélisation et applications **31**

2.1 Fonction diélectrique des métaux nobles : éléments de théorie 32

Structure électronique des métaux nobles 32

Transitions énergétiques dans le domaine optique pour les métaux nobles 33

Fonction diélectrique des métaux simples et nobles 34

Fonction diélectrique des alliages 36
2.2 Réponse optique d'une nanoparticule métallique 39
2.2.1 Système homogène à géométrie sphérique 40
2.2.2 Effets de taille sur la RPS 43
Réduction du libre parcours moyen dans un système confiné 43
Modèle semi-quantique 45
2.2.3 Configuration coeur-coquille 46
2.2.4 Structures asymétriques 47
Effets de géométries : nanoparticules ellipsoïdales 47
Systèmes à deux phases 49
2.2.5 Les nanoalliages M-Ag : choix de l'argent comme matériau plasmonique 50
2.3 Plasmonique environnementale : la RPS comme une sonde de la réactivité des nanostructures 52
2.3.1 Plasmonique directe 53
2.3.2 Plasmonique indirecte 55
2.3.3 Limites de la plasmonique environnementale aux petites tailles 57
2.4 Conclusion 57

3 Techniques expérimentales 59
3.1 Synthèse des agrégats : production d'agrégats en phase gazeuse 59
3.1.1 Production d'agrégats : source à vaporisation laser à flux continu de gaz 59
3.1.2 Sélection en taille : déviateur quadrupolaire électrostatique 61
3.1.3 Mesure de la taille : spectrométrie de masse à temps de vol 62
3.1.4 Chambre de dépôt sous vide secondaire 63
3.1.5 Chambre de dépôt sous ultra-vide 64
3.2 Spectroscopie *in situ* à modulation spatiale 65
3.2.1 Principe de la SMS 65
La SMS pour la détection de nano-objets individuels 65
Extension de la SMS à la mesure optique de couches minces 68
3.2.2 Dispositif expérimental 71
Source lumineuse 71
Optique de collimation et de focalisation 72
Enceinte sous environnement contrôlé 73

Système de détection 75
3.2.3 Détermination des courbes de calibration 75
3.2.4 Réalisation d'un spectre d'absorption 78
Repérage de la frontière 78
Réalisation d'un spectre d'absorption 80
3.2.5 Conclusion 83
3.3 Suivi *in situ* de nanoparticules individuelles : MET environnementale 84
3.3.1 Techniques de microscopie environnementale 85
Les cellules TEM 85
MET environnemental 86
3.3.2 MET environnemental TITAN ETEM G2 87
Système d'injection de gaz 87
Aberrations du microscope 89
3.3.3 Imagerie haute résolution 90
Imagerie en haute résolution 91
Fonction de transfert (FTC) du microscope 91
Commentaires sur la fonction enveloppe D 93
La haute résolution en mode environnemental 93
3.3.4 Analyse des images hautes résolution 93
3.3.5 Les autres techniques de caractérisation 96
Microscopie en champ sombre : STEM - HAADF 96
Analyse par dispersion de l'énergie des rayons X (EDX) 96
3.4 Conclusion 98

4 Effets de composition sur la structure et les propriétés optiques de nanoparticules $\mathbf{Ag}_x\mathbf{In}_{1-x}$ 101
4.1 Introduction 101
4.2 Considérations préliminaires sur le système Argent-Indium : configuration chimique et oxydes 102
4.2.1 Règles de ségrégation pour le système Ag-In 102
4.2.2 Structures cristallines des métaux 104
4.2.3 Structures cristallines des phases alliées 104
4.2.4 Les oxydes métalliques 105

4.3 Caractérisation structurale des nanoparticules Ag_xIn_{1-x} 106
4.3.1 Évolution de la structure avec la composition des agrégats 106
Imagerie sur agrégats $Ag_{25}In_{75}$ 109
Imagerie sur agrégats $Ag_{50}In_{50}$ 111
Imagerie sur agrégats $Ag_{75}In_{25}$ 114
Relation entre la configuration chimique et la stoechiométrie des agrégats 116
4.3.2 Résistance à l'oxydation des alliages 117
4.3.3 Conclusion générale des analyses de microscopie électronique 120
4.4 Propriétés optiques d'agrégats Ag_xIn_{1-x} : Résultats préliminaires 121
4.4.1 Réponse optique d'agrégats $Ag_{50}In_{50}$ en silice 121
4.4.2 Réponse optique d'agrégats $Ag_{25}In_{75}$ et $Ag_{75}In_{25}$ 123
4.5 Conclusion 127

5 Etude environnementale en METHR sur l'évolution structurale de nanoparticules $Ag_{25}In_{75}$ en environnement réducteur 129
5.1 Introduction 129
5.2 Protocole expérimental 130
5.3 Résultats 132
5.3.1 Sortie du coeur : transition coeur@coquille –> "Janus" 132
5.3.2 Réduction de l'oxyde d'indium sous le faisceau d'électrons 135
5.3.3 Réduction globale (hors faisceau) de l'oxyde d'indium 137
5.4 Discussion 138
5.4.1 Analyse du processus de réduction 138
Disparition de la coquille 138
Grossissement du coeur lors de la réduction 139
5.4.2 Evolution de la structure chimique avec les conditions environnementales 141
5.4.3 Facettage du "coeur" 142
5.5 Conclusion 143

6 Caractérisation optique et structurale de nanoparticules Ag_xFe_{1-x} : oxydation et réduction du fer en atmosphère réactive 145
6.1 Introduction 145

6.2 Considérations préliminaires sur le système argent-fer : configuration chimique et oxydes 147
6.2.1 Système bimétallique : règles générales pour une ségrégation de phase 147
6.2.2 Propriétés des oxydes métalliques 148
6.3 Résultats 150
6.3.1 Caractérisation structurale de nanoparticules supportées 150
Dépôts sous vide secondaire d'agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ et $Ag_{20}Fe_{80}$ sur carbone amorphe 151
Dépôt sous ultra-vide d'agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ recouverts de silice 158
Conclusion générale des analyses de microscopie électronique 160
6.3.2 Caractérisation optique d'agrégats en matrice 161
Simulations Monte Carlo 161
Spectres d'absorption optique d'agrégats AgFe : prévisions théoriques 162
Spectres d'absorption optique d'agrégats AgFe après élaboration : résultats expérimentaux 164
Evolution de la réponse optique avec l'oxydation du fer 167
Comparaison entre la théorie et les spectres après réduction 170
Evolution de la structure avec l'oxydation et la réduction du fer 171
6.4 Vers la plasmonique indirecte : résultats préliminaires 176
6.4.1 Synthèse des échantillons 177
Elaboration de nano-antennes d'or par nanolithographie : synthèse et caractérisation 177
Dépôt de films nanostructurés 179
6.4.2 Résultats préliminaires 181
Effet de la résine sur la réponse optique des nano-antennes 181
Réponse optique des nano-antennes après co-dépôt d'agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ en matrice de silice 181
6.5 Conclusion 183

Conclusion **186**

A Mesure en transmission : de la loi de Beer-Lambert à la section efficace d'absorption d'un agrégat **193**

B Effet de la température du substrat et des conditions de dépôt sur la réponse optique 197

Introduction

Depuis plusieurs dizaines d'années, les nanoparticules métalliques suscitent un vif intérêt dans la communauté scientifique. Il s'avère en effet qu'à des échelles nanométriques, les propriétés physico-chimiques des métaux (et plus généralement de la matière) sont intermédiaires entre celles de l'atome et du solide massif, et trouvent leur origine dans la forte proportion d'atomes de surface moins coordonnés par rapport au nombre total d'atomes constituant ces assemblages. De fait, les atomes de surface vont grandement contribuer à la cohésion de ces nanostructures. Ces nanoparticules adoptent des structures en couches atomiques ou électroniques qui, dans le cas d'un remplissage complet de la dernière couche, apportent une stabilité et une cohésion accrue, donnant lieu à l'émergence des fameux nombres magiques atomiques ou électroniques. Ce sont précisément ces nouveaux paramètres structuraux (géométrique, électronique) qui vont conférer aux nanoparticules métalliques des propriétés inexistantes ou modifiées par rapport à leur équivalent massif et qui sont déjà utilisées dans de multiples domaines de la physique (nano-optique, nano-électronique, ...), de la chimie (catalyse homogène et hétérogène) ou de la médecine (diagnostic, thérapie). Dans le cas d'alliages bimétalliques, de nouveaux paramètres sont susceptibles de modifier ces propriétés, à savoir la structure chimique et la composition. L'introduction de ces nouveaux paramètres accroît ainsi l'éventail des propriétés et des applications potentielles de telles nanostructures.

En particulier, il s'avère que la réactivité en surface des nanoparticules métalliques est exaltée par rapport au solide massif. De plus, les métaux sont réputés pour leurs propriétés catalytiques (activité, sélectivité et stabilité). La combinaison des propriétés catalytiques et de la réactivité en surface accrue fait des nanoparticules métalliques de très bons candidats pour la catalyse hétérogène, où les réactifs se présentent dans un état différent (typiquement en phase gazeuse) que celui des nanocatalyseurs. De plus, les nouvelles méthodes de synthèse chimique permettent d'apporter un certain contrôle sur la morphologie de ces objets, et notamment d'optimiser la surface active, justifiant ainsi l'utilisation de nanoparticules métalliques dans de nombreux procédés catalytiques, y compris à une échelle industrielle.

Cependant, cette haute réactivité peut en retour induire des modifications structurales. En effet, le métal le plus réactif aura tendance à diffuser en surface, donnant lieu à des réarrangements atomiques ou bien encore des processus d'oxydo-réduction, susceptibles d'altérer leurs propriétés catalytiques. L'étude des nanoparticules métalliques nécessite donc de développer des outils de caractérisation *in situ* permettant de sonder l'évolution de leurs structures et de leurs propriétés dans des conditions environnementales réelles, afin de comprendre les mécanismes liés à leur restructuration. Dans cette optique, les microscopes électroniques à transmission environnementaux (MET-E) de dernière génération et la nanoplasmonique sont deux techniques extrêmement prometteuses dont l'association ouvre de nouvelles perspectives dans le suivi *in situ* et *in operando* de la structure et de la réactivité des nanoalliages catalytiques afin d'accéder à la compréhension détaillée des mécanismes réactionnels en lien avec leur structure.

Les expériences de nanoplasmonique exploitent une propriété liée à la réduction de la taille des métaux, la résonance du plasmon de surface (RPS) localisée. Elle consiste en une oscillation collective des électrons de conduction en réponse à une excitation électromagnétique qui se traduit par un pic d'absorption dans le spectre optique dont la forme (intensité, largeur spectrale) et l'énergie (la position spectrale) vont être régies par la nature et les paramètres structuraux du système. Les métaux nobles tels que l'or ou l'argent, de par leur structure électronique particulière, présentent une RPS assez intense située dans le domaine du visible et en font des matériaux de choix pour des études plasmoniques. Ainsi l'étude de la RPS de systèmes composés d'au moins un matériau plasmonique permet d'extraire de nombreuses informations sur leur structure et leur évolution sous atmosphère réactive.

Pour des matériaux plasmoniques plus gros, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, la résonance induit également une amplification locale du champ électrique en surface, et notamment au voisinage de « points chauds », dont leur localisation dépendent de leur géométrie. Une autre approche possible est d'exploiter la sensibilité de ce champ et de suivre des processus physiques ou chimiques se déroulant au voisinage de la surface des matériaux plasmoniques communément appelées « nanoantennes », qui sont inertes et n'interviennent donc pas dans les réactions suivies. Les variations du champ induites par ces processus sont directement reflétées sur la RPS de ces nanoantennes, notamment sur sa position spectrale. Cette approche, dite indirecte, a d'ores et déjà été développée dans plusieurs équipes qui ont montré la faisabilité et le potentiel de cette approche, notamment dans des

études *in operando*.

L'équipe « Agrégats et nanostructures » de l'Institut Lumière Matière, dans laquelle j'ai réalisé ma thèse, s'est spécialisée dans la mesure et la modélisation de la réponse optique de petits agrégats métalliques ou bimétalliques produits en phase gazeuse par vaporisation laser et co-déposés en matrice transparente. Ces agrégats sont composés d'au moins au métal noble (Ag, Au) pour leurs propriétés plasmoniques. Dernièrement, l'équipe s'est intéressée à la réponse optique de nanoparticules de plus grande taille et a développé la technique de spectroscopie à modulation spatiale (SMS) permettant des mesures optiques sur des nanoparticules individuelles. Le couplage de cette technique avec la microscopie électronique en transmission permet ainsi de caractériser optiquement et morphologiquement la même nanoparticule.

Cette thèse, en partenariat avec le laboratoire MATEIS de l'INSALYON et l'IRCELYON s'inscrit dans le cadre d'un projet financé par la Communauté Académique de Recherche « Energies » (ARC) du conseil régional Rhônes-Alpes. L'objectif de ce projet pluridisciplinaire est avant tout d'ordre fondamental et porte sur l'étude en environnement contrôlé de la réactivité de nanocatalyseurs bimétalliques et l'identification des mécanismes de restructuration qui en résulte par un dispositif de spectroscopie optique. Cette approche globale de suivi de l'évolution de la structure d'une grande population de nanoparticules est associée à des suivis individuels par MET environnementale. La réaction catalytique initialement ciblée, à la fois comme réaction-test et réaction stratégique pour la production d'hydrogène, est le vaporeformage du méthane (CH4+H2O) en gaz de synthèse (H2 + CO et/ou CO2, selon les conditions de température et de pressions partielles utilisées). Nous nous sommes restreints ici à des études en atmosphères réactives moins complexes.

Le travail réalisé au cours de cette thèse a consisté en premier lieu à développer un nouveau dispositif de spectroscopie optique environnementale basée sur la SMS. Ce dispositif a été monté de sorte que les deux approches en plasmonique environnementale soient réalisables, à savoir la plasmonique directe, mesurant la réponse optique des systèmes réactifs, et la plasmonique indirecte où le matériau plasmonique est dissocié du système réactif étudié. Le développement a notamment consisté à mettre en place l'enceinte « réacteur », à caractériser le dispositif optique et à élaborer une interface permettant de contrôler l'instrumentation

présente sur dispositif.

Une fois le dispositif achevé et caractérisé, nous avons étudié deux systèmes bimétalliques à base d'argent sous atmosphère oxydante et réductrice. Nous avons d'abord élargi les études précédemment réalisées par l'équipe sur le système Ag50In50 à d'autres compositions, à savoir Ag25In75 et Ag75In25 en MET et en spectroscopie environnementale. Dans un deuxième temps, nous avons réalisé des suivis in situ de la structure de nanoparticules individuelles en atmosphère réductrice par MET-E, en haute résolution et en temps réel. L'analyse des images et des vidéos haute résolution a fait appel à des méthodes numériques qui ont notamment permis des indexations précises et efficaces des structures cristallines observées.

Nous avons ensuite étudié le système bimétallique Ag-Fe par diverses techniques de MET (STEM-HAADF, METHR, analyse EDX) et spectroscopie environnementale. Ce système sera à terme le catalyseur modèle dans la réaction cible du projet.

Ce manuscrit comporte six chapitres :

Le premier chapitre est dédié à une revue bibliographique sur la structure et les propriétés thermodynamiques des nanoparticules (bi) métalliques, ainsi qu'à leur réactivité et aux mécanismes de restructuration qui peuvent en résulter.

Dans le chapitre 2, nous rappelons tout d'abord les propriétés optiques d'un métal massif et d'un alliage caractérisé par leur fonction diélectrique. La modélisation de la réponse optique d'une nanoparticule dans le cadre de l'approximation dipolaire pour différentes configurations géométriques (sphère, ellipsoïde) et chimiques (coeur@coquille, Janus, alliages,. . .) est ensuite abordée. En conclusion de ce chapitre, nous présentons un état de l'art sur les différentes applications de la plasmonique comme sonde de structure et de réactivité.

Le chapitre 3 est consacré aux techniques expérimentales employées lors de cette thèse, à commencer par la méthode de synthèse d'agrégats triés en taille produits dans une source à vaporisation laser puis co-déposés dans une matrice transparente. La présentation du dispositif de spectroscopie environnementale fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre, avec notamment la procédure que nous avons employée pour caractériser le spot lumineux sur la gamme spectrale d'étude. Enfin, ce chapitre se termine par la présentation du MET-E

que nous avons utilisé et des différentes techniques employées pour la caractérisation structurale des agrégats, sous vide ou en atmosphère réactive.

Les trois chapitres suivant regroupent les résultats obtenus sur les études optiques et structurales des systèmes Ag-In et Ag-Fe.
Le chapitre 4 présente la première partie des résultats que nous avons obtenus sur le système Ag-In. Nous mettons notamment en évidence une évolution de la structure chimique et de la réponse optique des agrégats avec la concentration atomique d'indium.

Le chapitre 5 concerne la deuxième partie de nos études sur ce système et porte sur le suivi de la réduction d'agrégats individuels en MET-E sous différentes conditions de température et de pression d'hydrogène. Nous avons pu notamment mettre en évidence des domaines de structures stables selon la pression d'hydrogène et la température. Les hautes performances rendues possibles par le correcteur d'aberrations sphériques implémenté au niveau des lentilles objectifs nous ont également permis de suivre en temps réel des changements de structures en haute résolution.

Enfin, ce manuscrit s'achève par la caractérisation optique et structurale d'agrégats Ag-Fe en atmosphère oxydante et réductrice réalisées avec notre dispositif de spectroscopie environnementale et diverses techniques de MET. La caractérisation structurale a permis en premier lieu de mettre en évidence la sensibilité extrême du fer à l'oxydation. En effet, les phases observées en MET contenant du fer ne sont indexables qu'en magnétite (Fe3O4) ou en maghémite (γ-Fe2O3) et se trouvent systématiquement en surface des nanoparticules. *A contrario*, l'argent conserve son caractère métallique.
La spectroscopie SMS *in situ* nous a ensuite permis de suivre l'oxydation et la réduction (partielles ou totales) du fer contenu dans les agrégats par des modifications de la réponse optique. La comparaison entre ces spectres et la modélisation de la réponse optique pour de nombreuses configurations, alliées ou ségrégées, permettent ainsi d'exclure la formation d'alliages où les configurations présentant un enrichissement de la surface en fer lorsque les agrégats ont un caractère totalement métallique. La corrélation entre la MET, la plasmonique environnementale et les nombreuses simulations (réponse optique, simulations Monte-Carlo) que nous avons réalisées suggèrent une ségrégation totale du fer et de l'argent avec une surface enrichie en argent, ce qui induit la diffusion du fer du volume à la

surface au cours de son oxydation en magnétite (Fe3O4), processus réversible lorsque les agrégats sont exposés à une atmosphère réductrice. En fin de chapitre, nous présenterons également les premiers résultats obtenus en plasmonique indirecte. Pour cette approche, nous avons utilisé des réseaux de nanodisques d'or d'un diamètre moyen de 100 nm afin de suivre l'oxydation d'agrégats Ag-Fe.

Chapitre 1

Structure et réactivité des nanoparticules métalliques

Contrairement à la matière macroscopique, les assemblages atomiques de taille nanométrique (typiquement inférieures à 10 nm) présentent une proportion d'atomes en surface très importante. En raison d'une plus faible coordination de ces atomes, le bilan énergétique d'une nanoparticule (que nous appellerons **clusters** ou **agrégats** tout au long de ce manuscrit) va être dominé par son énergie de surface et de nouvelles structures et arrangements vont être adoptés afin de diminuer cette énergie de surface et augmenter son énergie de cohésion globale. Les nanoparticules bimétalliques sont encore plus complexes, de par l'ajout de nouveaux paramètres pouvant influencer ces propriétés, telle que la concentration des deux espèces métalliques ou bien encore l'arrangement chimique adopté (alliage, ségrégation,...), selon la miscibilité des deux espèces. Dans ce chapitre, la première partie est dédiée à une description brève des configurations géométriques et chimiques des nanoparticules mono et bimétalliques et des conséquences sur leurs propriétés thermodynamiques, puis la deuxième partie qui clora ce chapitre sera axé sur la réactivité de ces nanoparticules et des conséquences qu'elle va induire sur leur structure.

1.1 Structure des nanoparticules (bi)métalliques

1.1.1 Structure des nanoparticules monométalliques

A l'échelle macroscopique, les propriétés physiques et chimiques des métaux sont reliées à leur nature ainsi qu'à leur arrangement atomique. La cristallographie permet de décrire ces organisations par la définition d'un motif qui se répète par symétrie de translation. Nous présenterons ici quelques unes des structures rencontrées dans les métaux.

Les structures FCC, HC, et CC

Les structures cubiques faces centrées (CFC, ou *face-centered cubic*, FCC) et hexagonales compactes (HC, ou *hexagonal closed-packed*, HCP) sont des structures cristallines construites sur un modèle d'empilement de sphères dures dont le taux d'occupation des atomes dans le volume est le plus élevé dans les structures existantes, soit 74%. Chaque atome possède 12 premiers voisins.

La structure FCC présente un empilement de trois plans atomiques A,B,C du type ABCABC (figure 1.1.a). Cette structure est adoptée par la plupart des métaux de la colonne VIIIB, IB et IIB (Ni, Cu, Rh Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Mt).

La structure HCP est une structure hexagonale ($a = b \neq c, \alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$) avec un empilement de deux plans atomiques A,B de type ABABAB (figure 1.1.b). Plusieurs métaux adoptent cette structure (Co, Zn, Cd,..).

Une autre structure cristalline adoptée par certains métaux tels que le fer, le chrome ou le manganèse est la structure cubique centrée (CC, ou *body centered-cubic*, BCC). Cette structure est moins compacte que les configurations FCC ou HCP, avec un taux de remplissage de 68%, car chaque atome ne possède que 8 premiers voisins et s'organise selon un empilement de deux plans atomiques ABAB...

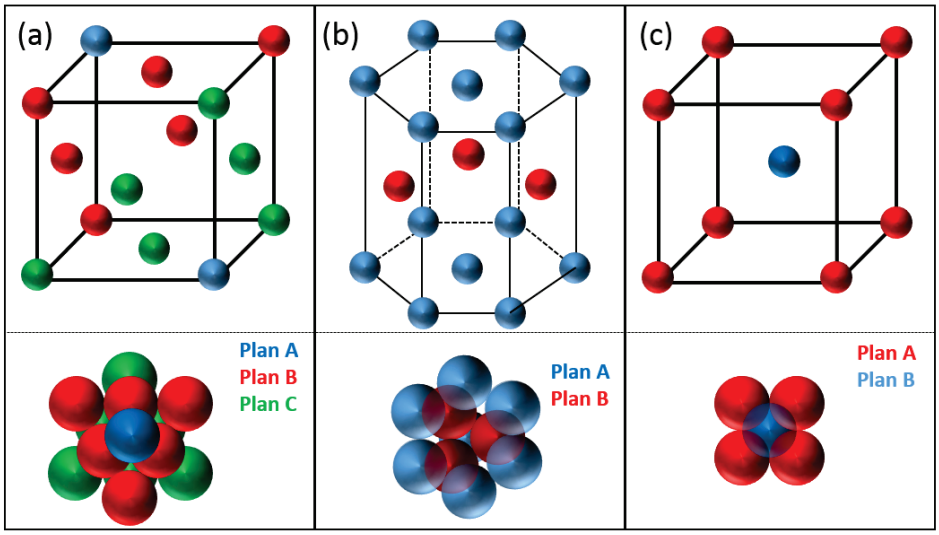


FIGURE 1.1 – schéma illustratif de la maille et du modèle d'empilement correspondant d'une structure (a) CFC, (b) HC et (c) CC, pour des systèmes monométalliques.

A l'échelle nanométrique, dans l'approximation d'une géométrie sphérique (de rayon R), le rapport N_S/N_V entre le nombre d'atomes en surface N_S et en volume N_V, respectivement proportionnels à R^2 et à R^3 va évoluer selon une loi en $1/N$ (avec $N = N_V + N_S$, le nombe

total d'atomes), soit en $1/R$ comme le montre la figure 1.2. La plus faible coordination des

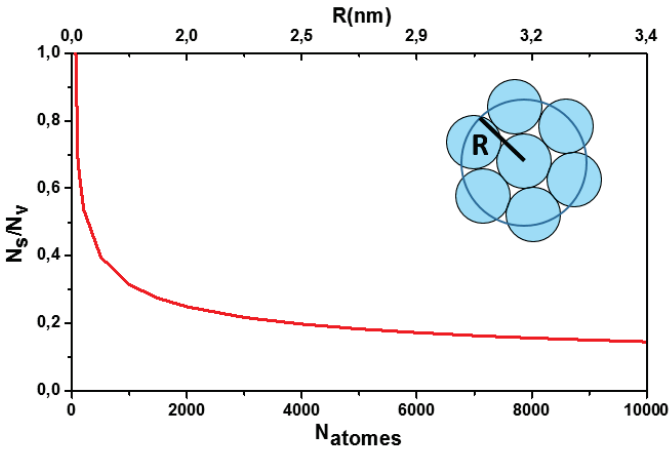


FIGURE 1.2 – Evolution du ratio entre le nombre d'atomes en surface (N_s) et de volume (N_v) en fonction de la taille de la nanoparticule dans l'approximation sphérique (schéma à l'intérieur de la figure). Le rapport suit une loi proportionnelle à 1/R.

atomes de surface, qui ne sont plus en quantité négligeable devant celle des atomes de volume, va être un critère supplémentaire dans l'adoption d'une structure stable différente de celle d'un polyèdre cristallin à l'équilibre thermodynamique. Une grandeur traduit cette contribution, l'énergie libre de surface E_S , exprimée en J, qui est la somme énergétique des liaisons pendantes des atomes en surface. L'énergie libre de surface est le produit de la tension de surface γ (on parle également d'énergie de surface pour les nanoparticules) qui est la quantité d'énergie libre par unité de surface (lié à l'arrangement des atomes) par l'aire de la nanoparticule. L'augmentation de la cohésion d'une nanoparticule va donc s'accompagner d'une diminution de l'énergie libre en surface : (i) soit en diminuant son aire, ou (ii) en augmentant la compacité en surface, qui se traduit par une minimisation de la tension de surface. Afin de satisfaire ces deux conditions, les nanoparticules adoptent des structures quasi-sphériques, dont la surface est caractérisée par des facettes le plus compactes possibles, généralement des facettes (100) ou (111). La tension de surface de ces facettes étant dépendante de leur compacité et de ou des éléments la composant, la détermination de la structure adoptée s'avère assez complexe. De plus, la tension de surface, constante à l'échelle macroscopique, diminue avec la taille pour des systèmes de taille nanométrique [1] et rajoute donc un paramètre supplémentaire. Le critère de Wulff permet de prévoir la structure adoptée par une nanoparticule à l'équilibre thermodynamique. En effet, Wulff a montré que l'énergie minimale est obtenue pour un polyèdre pour lequel les distances h_i des facettes au centre du polyèdre étaient proportionnelles à l'énergie de surface γ_i (figure

1.3). Ainsi :

$$\gamma_i/h_i = cte \tag{1.1}$$

où i représente l'indexation des différentes facettes du polyèdre. En réduisant la taille d'une nanoparticule, le nombre d'atomes de surface va augmenter et les facettes les moins denses, et donc les plus exigeantes énergétiquement, auront tendance à disparaître au profit de facettes plus compactes.

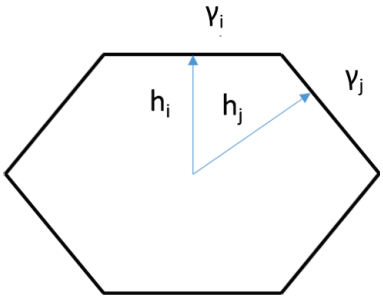


FIGURE 1.3 – Illustration simple du polyèdre de Wulff pour une particule libre, ordonnée avec deux facettes d'énergie de surface γ_i et γ_j, à une distance h_i et h_j du centre, respectivement. Le théorème de Wulff nous dit que $\frac{\gamma_i}{h_i} = \frac{\gamma_j}{h_j} = cte$

En supposant que les atomes soient des sphères dures, une méthode plutôt simple de se représenter ces structures est l'empilement de couches atomiques. Les couches sont un arrangement d'atomes plus ou moins compactes, dont l'organisation est donnée par l'application du théorème de Wulff. En prenant l'exemple d'une structure CFC, l'application du théorème de Wulff prédit plusieurs types de configurations, tels l'octaèdre (figure 1.4.a), bipyramide à base carrée, qui vont dépendre du nombre d'atomes et de la tension de surface des facettes. Chaque facette de l'octaèdre présente une compacité maximale (plans (111)), mais l'aire n'est pas optimisée. En tronquant chaque sommet de l'octaèdre, il est possible d'augmenter la cohésion tout en diminuant légèrement la compacité. Selon le degré de troncature, nous pouvons obtenir un cuboctaèdre à faces hexagonales (figure 1.4.b), composées de 6 faces carrées (100) et 8 faces hexagonales (111). Une troncature plus profonde donne lieu à un cuboctaèdre à faces triangulaires (figure 1.4.c) avec 6 faces carrés (100) et 8 faces triangulaires (111).

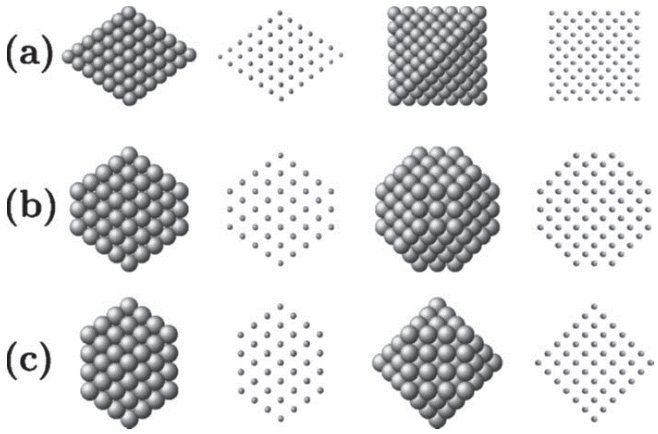


FIGURE 1.4 – Quelques structures CFC tronquées observées sous différentes orientations. (a) octaèdre de 344 atomes. (b) Ce même octaèdre tronqué, donnant un polyèdre de 201 atomes. Une troncature plus profonde donne un cuboctaèdre (c).Celui présenté ici est composé de 148 atomes.[2]

Les structures compactes multimaclées

Les structures résultantes des constructions de Wulff permettent donc d'augmenter la cohésion globale par la formation de facettes très compactes en surface, malgré une géométrie assez éloignée d'une sphère. Il est néanmoins possible d'augmenter encore l'énergie de cohésion en se rapprochant d'une géométrie sphérique tout en augmentant le nombre et la compacité de facettes par le biais de structures non périodiques. Mackay [3] a proposé une structure quasi-sphérique et très compacte : l'icosaèdre (figure 1.5).

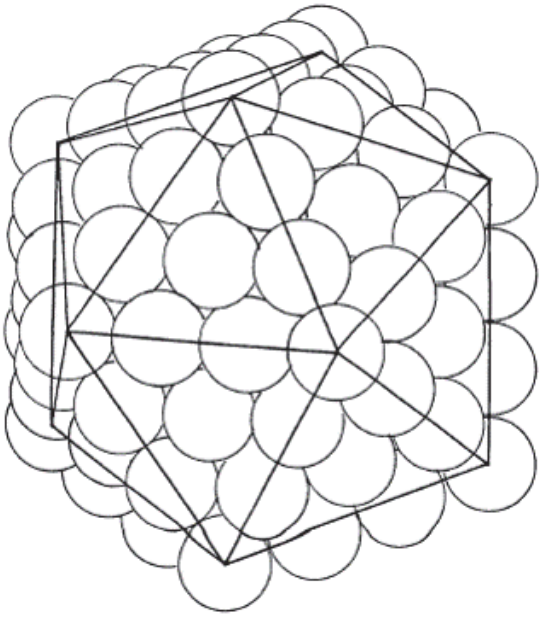


FIGURE 1.5 – L'icosaedre de Mackay tirée de [3], avec 3 couches atomiques (soit 147 atomes au total).

C'est une structure composée de 20 tétraèdres CFC identiques avec un sommet commun.

Ces tétraèdres sont séparés par des macles, interfaces communes entre deux tétraèdres induisant une brisure de symétrie, d'où l'appellation de structures multi-maclés (*Multi Twinned Nanoparticules*, MTP). L'icosaèdre possède des axes de symétrie 5 et ne présente pas de symétrie de translation. De fait, l'empilement des 20 tétraèdres ne pourra combler la totalité de l'espace occupé par la nanoparticule et un espace lacunaire subsiste, appelé défaut de fermeture. Pour combler ce défaut, une déformation des tétraèdres est nécessaire. Des effets de compression sur les liaisons interatomiques radiales vont apparaître tandis que les liaisons interatomiques en surface vont se dilater. De plus, La distribution spatiale des déformations est inhomogène. La compression des liaisons décroît en s'éloignant du centre de la nanoparticule, c'est-à-dire que la compacité décroît lorsque la taille augmente [4, 5], et c'est pour cela que l'icosaèdre est privilégié pour les petites tailles. On l'observe par exemple dans des petits agrégats de Ni et Co (N_{at}<1000) produits par vaporisation laser [6], alors que des structures CFC sont observées pour des tailles plus élevées et produites par la même méthode [7]. Les calculs réalisés par Baletto et al. confirment cette tendance [8] .

L'autre structure "MTP" rencontrée aux petites tailles est le décaèdre (figure 1.6.a). A l'instar de l'icosaèdre, des axes de symétrie 5 existent dans cette structure. Il peut être représenté comme un assemblage de 5 tétraèdres CFC, exposant des facettes (111) à la surface. Malgré une compacité élevée, le décaèdre est moins favorable que d'autres structures, car contrairement à l'icosaèdre, son aire n'est pas optimisée. Afin de diminuer l'énergie de surface, des modèles tronqués ont été proposés par Ino [9] et Marks [10]. Le décaèdre tronqué de Ino (figure 1.6.b) présente 5 facettes carrées (100) qui vont réduire la surface des facettes (111). Marks a développé un modèle amélioré de celui d'Ino, en insérant des petites surfaces réentrantes sur les facettes carrés (figure 1.6.c). Le décaèdre présente également un défaut de fermeture. L'angle entre deux facettes (111) est de 70.53°, donnant ainsi un défaut de 7.53°, qui est compensé par des effets de déformations [11], de la même manière que l'icosaèdre.

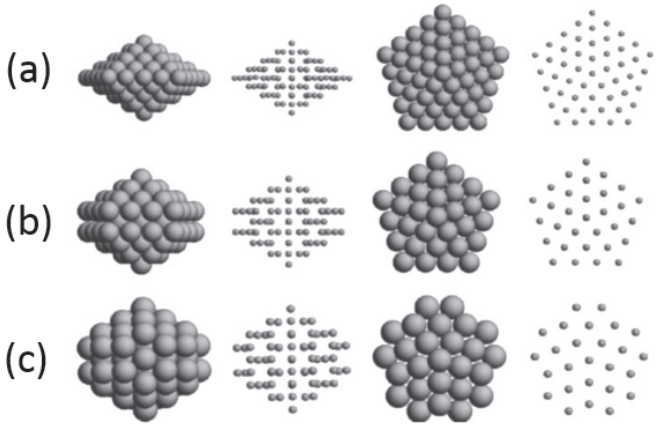


FIGURE 1.6 – Décaèdre et décaèdres tronqués représentés sous différentes orientations.(a) Le décaèdre non tronqué, (b) le décaèdre d'Ino et (c) celui de Marks [2].

Structure en couches des nanoparticules

Les différentes structures citées ci-dessus vont être particulièrement stables si la dernière couche est exactement remplie. Ainsi, il existe des nombres dits *magiques* qui correspondent aux nombres d'atomes permettant de satisfaire le critère de remplissage. L'existence de nombres magiques a été démontrée expérimentalement à plusieurs reprises. Par spectrométrie de masse à temps de vol, Martin et Al. [12] ont observé ces nombres magiques sur des clusters photo-ionisés de sodium. Les clusters sont formés dans une cellule de condensation, où de la vapeur de sodium est refroidie par un flux gazeux d'hélium froid. Les agrégats subissent ensuite une détente adiabatique sous la forme d'un jet supersonique et sont photo-ionisés avant d'être envoyés sur le temps de vol. Le spectre de masse des clusters (dont la distribution de taille peut être déplacée par divers contrôles) montre des pics de populations particulièrement intenses, qui correspondent à des structures en couches totalement fermées. Le tableau 1.1 montre le nombre d'atomes total nécessaire à la fermeture de couches atomiques pour différentes structures. Notons enfin que des clusters présentant une structure en couches électroniques fermées, de manière analogue aux structures en couches atomiques, seront également plus stables, comme l'ont par exemple démontré Knight et al. [13] sur des clusters de sodium d'une taille comprise entre 4 et 100 atomes.

Structure	N(K)	K = 1	K = 2	K = 3
Octaèdre	1/3 ($16K^3+24K^2+14K+3$)	19	85	231
Octaèdre tronqué (faces hex.)	$16K^3+15K^2+6K+1$	38	201	586
Octaèdre tronqué (faces tri.)	1/6 ($23K^3+42K^2+25K+6$)	16	68	180
Icosaèdre	1/3 ($10K^3+15K^2+11K+3$)	13	55	147
Décaèdre	1/6 ($5K^3+15K^2+16K+6$)	7	23	54

TABLE 1.1 – Nombre d'atomes N(K) nécessaires à la fermeture de la K-ième couche pour différentes structures. faces hex. et tri. signifient faces hexagonales et triangulaire respectivement (tirées de [12]).

Quels paramètres influent sur la structure des nanoparticules ?

Effets de taille Nous avons vu précédemment qu'à l'équilibre thermodynamique, les nanoparticules allaient adopter des structures particulières. Les nombres magiques atomiques et électroniques sont des indicateurs de stabilité de ces configurations. Les calculs d'énergies de cohésion à un nombre d'atomes fixé vont différer selon les modèles utilisés ou les paramètres choisis. Cependant une tendance ressort, à savoir une meilleure stabilité pour une structure icosaédrale aux petites tailles (typiquement inférieures à 4 nm pour les métaux nobles), puis des structures décaédrales ou cuboctaédriques qui seront plus stables aux plus grandes tailles [8]. Cette tendance a pu être observée expérimentalement sur des agrégats de cuivre [14] comme nous pouvons le voir sur la figure 1.7.

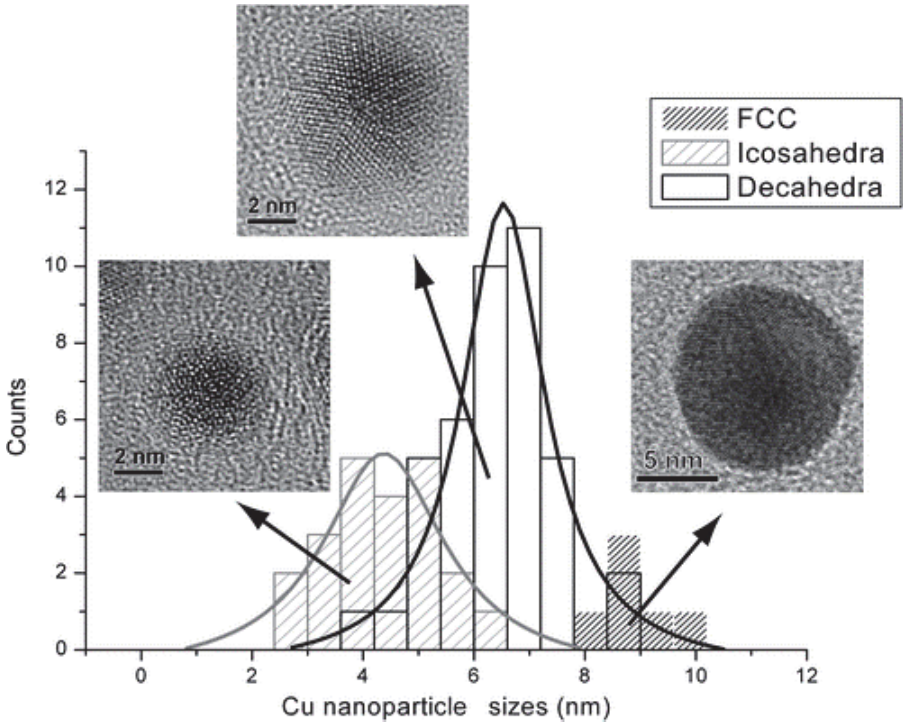


FIGURE 1.7 – Distribution en taille des différentes structures rencontrées dans les nanoparticules de cuivre en fonction de leur taille. On voit clairement la tendance icosaèdre -> décaèdre -> structures FCC quand la taille augmente [14].

Influence de la méthode de synthèse Les méthodes de synthèse de nanoparticules (par voie physique ou chimique) permettent rarement un contrôle de la taille à l'atome près. De plus, les clusters produits sont généralement hors équilibre thermodynamique, dans un état métastable. Par exemple, dans une source à vaporisation laser (que nous avons utilisée lors de nos recherches et dont le principe sera détaillé dans le chapitre instrumentation), les atomes s'agrègent et la nucléation de clusters se fait durant un intervalle de temps très court, de l'ordre de quelques fractions de millisecondes, avant d'être stoppée par un refroidissement brutal. Il est possible que les agrégats ne puissent adopter une structure minimisant leur énergie, et restent "piégés" dans une configuration métastable, qui peuvent cependant avoir une durée de vie très longue.

Effets de température Les énergies de cohésion de ces configurations métastables varient peu entre deux structures aux nombres d'atomes proches, si ces nombres ne sont pas magiques. Ainsi, une perturbation extérieure peut engendrer une transition structurale. Par exemple, on peut observer des fluctuations de forme pour un même agrégat en microscopie électronique à transmission (MET). En effet, sous le faisceau électronique, on peut induire des processus de "quasi-fusion" [15] , processus consistant en une fluctuation de la structure des agrégats entre des configurations à symétrie cinq (icosaèdre, décaèdre) ou cristallines. Ce phénomène a été mis en évidence dès 1986 par Iijima et al. [16] qui ont observé avec un MET en haute résolution ces fluctuations de forme qui se produisent en quelques dixièmes de secondes sur des petits agrégats d'or d'une taille proche de 2 nm déposés sur un substrat isolant. Ce phénomène est à mettre en parallèle avec l'évolution de la température de fusion en fonction de la taille de la nanoparticule. Déjà en 1909, Pawlow [17] a décrit la dépendance de la température de fusion avec la taille d'un agrégat. Cette température diminue avec la taille, suivant une loi en 1/R. Cette tendance a été confirmée lors de la mesure du point de fusion de nanoparticules d'or pour des tailles entre 2 nm et 20 nm par Buffat et Borel [18].

Degré de relaxation des liaisons interatomiques Nous avons vu que les structures à symétrie d'ordre 5 nécessitaient une déformation des liaisons interatomiques. Le degré de relaxation peut donc jouer un rôle sur la structure adoptée. Cet effet est encore plus marqué dans le cas de structures composées par un nombre d'atomes qui n'est pas magique. Doye et al. [19] ont utilisé le potentiel de Morse pour décrire les interactions entre les atomes. Ce

potentiel a pour principal paramètre ajustable la portée de l'interaction ρ_0, qui permet de prendre en compte des éventuels effets de relaxation ou de déformation, notamment sur des MTP. Le diagramme résultant de ces calculs pour des tailles allant jusqu'à 80 atomes montrent les structures dominantes selon la portée de l'interaction et le nombre d'atomes (figure 1.8).

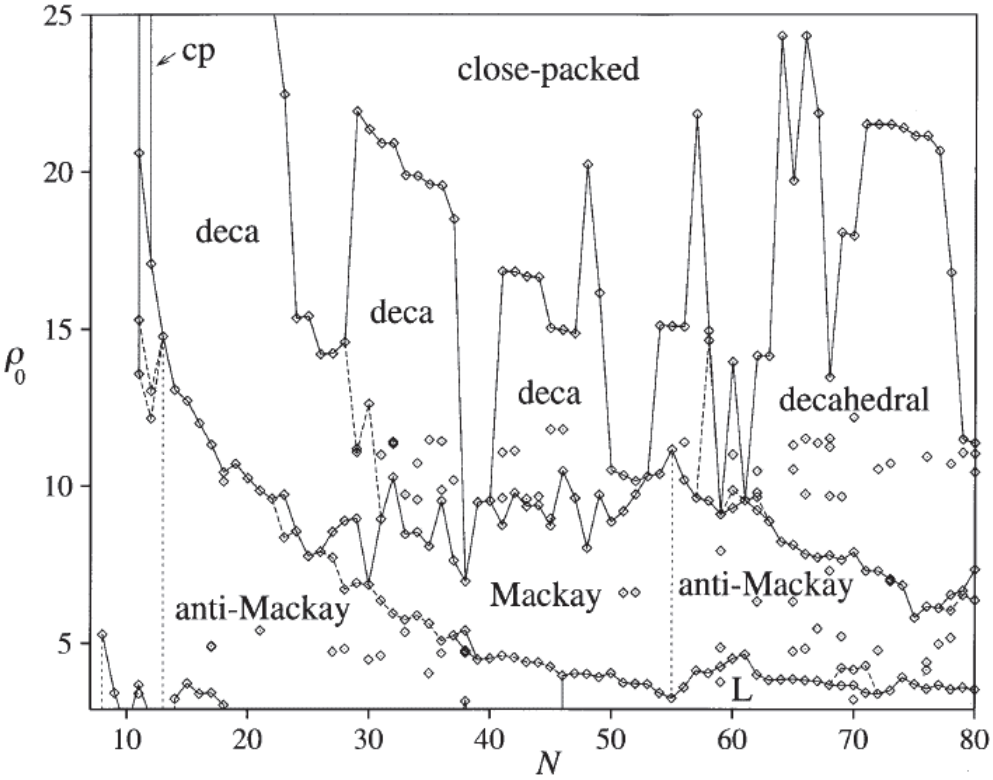


FIGURE 1.8 – Diagramme de structure à 0K en fonction du nombre N d'atomes dans le cluster et du paramètre ρ_0 choisi pour décrire le degré de relaxation interatomique dans le potentiel de Morse [19].

Effets du support Les particules supportées subissent des contraintes supplémentaires dues à l'interaction avec le substrat. La structure de la nanoparticule peut être construite par une théorie modifiée de Wulff, proposée par Kaichew [20] permettant de prendre en compte l'effet du support. Les résultats de ce modèle montrent que la structure d'une nanoparticule supportée est un polyèdre de Wulff tronqué à l'interface avec le support (figure 1.9). Un nouveau paramètre est introduit, "l'amplitude" de la troncature (Δh_s) exprimée par la relation de Wulff-Kaichew :

$$\frac{\Delta h_s}{h_i} = \frac{E_{adh}}{\gamma_i} \tag{1.2}$$

où h_i est la distance entre le centre de la particule et la facette parallèle à l'interface avec une tension de surface γ_i. E_{adh} représente l'énergie d'adhésion entre la nanoparticule et le support. Pour $\Delta h_s = 0$, l'énergie d'adhésion sera nulle, cela correspond au cas d'une particule libre. Dans le cas où $E_{adh} \geq 2\gamma_i$ ce qui correspond à une troncature égale à $2h_i$, la nanoparticule se trouve dans une configuration où elle mouille parfaitement le support, c'est-à-dire qu'elle forme un film plan sur le substrat. Mais ce modèle considère que la particule et le sup-

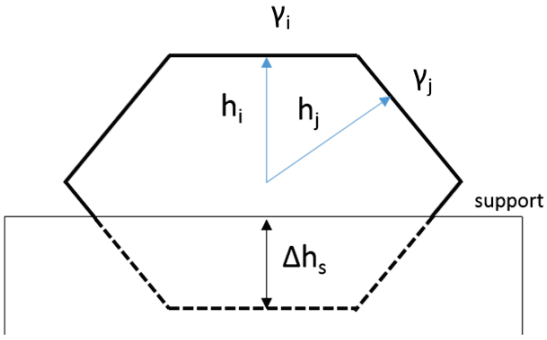


FIGURE 1.9 – Illustration de la forme d'équilibre d'une nanoparticule supporté, en accord avec la relation de Wulff-Kaichew.

port ont le même réseau cristallin, et les éventuels effets de défauts d'épitaxie sont ignorés. Dans le cas contraire, des contraintes vont avoir lieu pour permettre à l'agrégat de s'adapter à son support. Si ces effets sont pris en compte, certains écarts peuvent être observés par rapports aux prédictions des calculs de structure sur des particules libres [21].

1.1.2 Structure des nanoparticules bimétalliques

La structure adoptée par une nanoparticule monométallique est donc régie par de multiples facteurs, tels que la taille, la méthode de synthèse et les effets d'interaction avec le support. La complexité de la structure augmente avec l'ajout d'une autre espèce métallique. Aux différents effets pré-cités vont s'ajouter des effets de composition (stoechiométrie) et d'arrangements chimiques qui vont dépendre de la nature chimique et des propriétés thermodynamiques des métaux composants les nanoparticules bimétalliques. Deux problématiques apparaissent donc :

— Quel va être l'arrangement chimique des systèmes bimétalliques (ségrégation ou mixtion) ?

— Quelle structure chimique va adopter le système mixte ?

Les règles de ségrégation

Plusieurs indications issues des propriétés du solide massif ou bien atomiques donnent des élements de réponse au premier point [22]. Le diagramme de phase à l'échelle macroscopique permet d'avoir une première intuition quant à la tendance adoptée pour les nanoparticules bimétalliques. Par exemple les systèmes dont les diagrammes de phases contiennent des régions assez larges d'immiscibilité, c'est-à-dire sans mélange des deux métaux, auront une forte tendance à la ségrégation aux petites tailles. Mais le diagramme de phase donne également une indication sur les différentes structures alliées pouvant exister, selon la stoechiométrie.
L'énergie de surface des espèces métalliques prises individuellement est également un indicateur de la configuration chimique adoptée par les systèmes mixtes. Le métal présentant la plus grande énergie de surface aura tendance à se situer au centre de la nanoparticule. Le nombre de liaisons fortes entre les atomes de ce métal ayant la plus forte énergie de cohésion sont donc maximisés, ce qui a pour effet de réduire l'énergie libre du système.
Selon les potentiels d'interactions des deux espèces A et B composant la nanoparticule bimétallique, les atomes vont avoir tendance à former des liaisons hétéroatomiques (A-B) ou homoatomiques (A-A, B-B). Cette tendance est reflétée sur l'enthalpie libre de mélange ΔG_{mel} du système :

$$\Delta G_{mel} = \Delta H_{mel} - T\Delta S_{mel} \tag{1.3}$$

où ΔH_{mel} est l'enthalpie de mélange du système, et représente la capacité des deux métaux à former des liaisons entre eux, T la température et ΔS_{mel} la variation entropique du système liée au degré de désordre du mélange. La stabilité d'une phase se traduit par une enthalpie libre de mélange la plus petite possible. A l'équilibre thermodynamique, ΔG_{mel} va dépendre de ΔH_{mel} : Si ΔH_{mel}>0, les atomes A et B auront tendance à ne pas se mélanger et à former des liaison monoatomiques tandis qu'une enthalpie négative favorisera plutôt une mixtion. La capacité à former des liaisons mixtes est également reliée à l'électronégativité des atomes de chaque espèce. Une électronégativité différente va induire une préférence pour la formation de liaisons hétéroatomiques. Les potentiels d'interaction peuvent être calculés par différentes méthodes (Gupta, Lennard-Jones, Morse, RGL,...) et les résultats sont implémentés dans les modèles de détermination de structures stables. De nombreux travaux ont été réalisés pour calculer ces potentiels sur différents systèmes bimétalliques.[23, 24, 25].

Il est également possible d'extraire des tendances des propriétés microscopiques spécifiques à chaque espèce. Par exemple, l'espèce au rayon atomique le plus faible va préférentiellement se situer au centre de la nanoparticule. De plus, nous avons vu que des effets de contraintes apparaissaient aux petites tailles, particulièrement au centre des structures à symétrie d'ordre 5. Une étude plus globale de l'influence d'une différence de taille atomique a été réalisée par Cozzini et al. [26]. En utilisant un potentiel de Lennard-Jones, il a été montré que dans les structures icosaédrales de 13 atomes avec deux espèces différentes, les contraintes au centre étaient totalement compensées pour une différence de taille de 9.79% entre les atomes de volume et de surface.

A partir de toutes ces considérations, on voit que plusieurs configurations chimiques sont possibles, et celles les plus souvent rencontrées sont présentées figure 1.10. La confi-

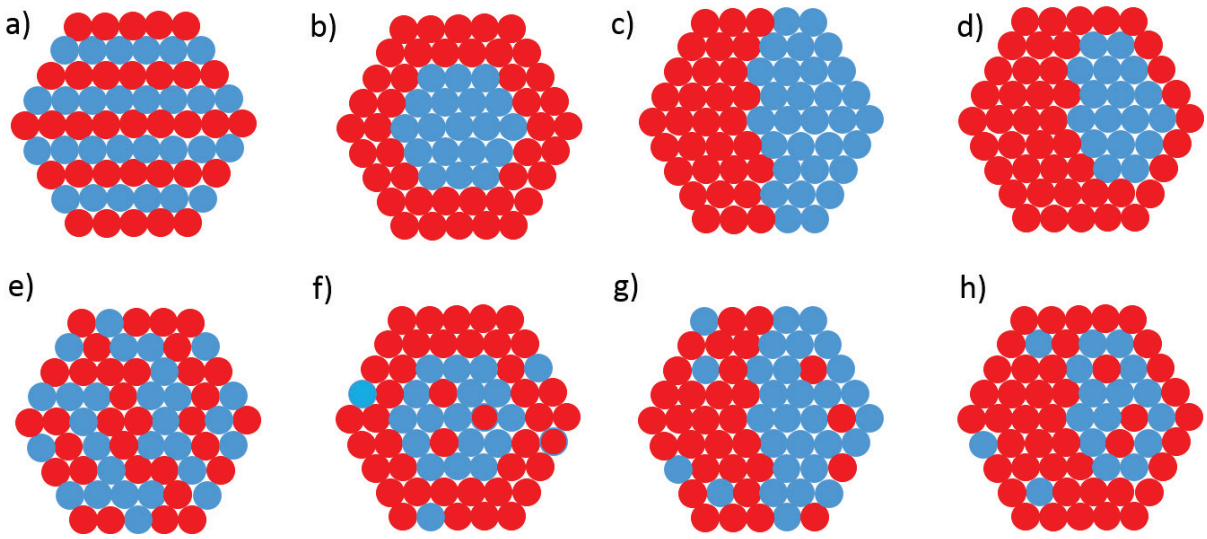


FIGURE 1.10 – Les princpales configurations chimiques adoptées par les nanoparticules bimétalliques. (a) alliage ordonné ; (b) coeur@coquille (souvent écrit A@B pour un alliage où le métal A est au coeur et B compose la coquille) ; (c) Configuration "Janus" (d) coeur "excentré" (on parle de présence du coeur en "subsurface") ; (e) solution solide ; (f-h) systèmes partiellement alliés.

guration coeur@coquille est une configuration où une des espèces métalliques est localisée préférentiellement à la surface (1.10.b). Cependant, des structures coeur@coquille avec une ou deux phases aux degrés de mélange différents (1.10.f) peuvent également exister. Par exemple, ces structures partiellement mélangées ont été observées dans le système Au-In [27, 28]. Une configuration "Janus" (1.10.c) peut également résulter d'une tendance à la ségrégation, où les deux espèces sont chacune localisées à un hémisphère de la nanoparticule. Des configurations encore plus complexes sont possibles, telles un coeur excentré

dans une coquille (1.10.d) ou bien des configurations à plusieurs phases aux compositions différentes ((1.10.f, g et h)). Dans le cas d'une tendance à la formation d'alliages, deux cas de figure existent : des solutions solides ordonnées (1.10.a) ou désordonnées (1.10.e). Dans les systèmes ordonnés, les cas les plus simples sont ceux où les atomes des métaux A et B vont s'arranger de manière ordonné dans un réseau cristallin (un réseau BCC ou CFC par exemple) (figure 1.11.a). Les solutions solides désordonnés consistent en un placement aléatoire des atomes A et B dans un réseau cristallin sous-jacent (figure 1.11.b).

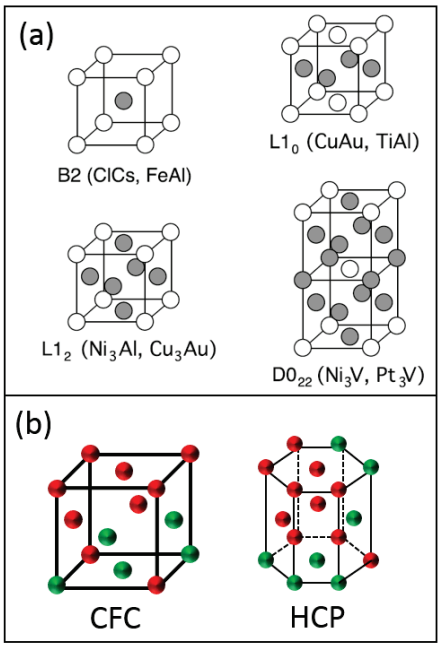


FIGURE 1.11 – (a) Exemples de structures ordonnées sur la base de structures BCC et FCC. (b) Illustrations de solutions solides sur une base CFC et HCP.

Les systèmes bimétalliques vont donc, selon les règles de ségrégation, adopter l'une ou l'autre de ces configurations chimiques. Par exemple, dans le système NiAg ou CuAg, l'argent a une énergie de surface moins élevée que le nickel ou le cuivre, et son rayon atomique est plus grand que les deux autres métaux. De plus, les diagrammes de phase à l'échelle macroscopique montrent une ségrégation totale dans les deux systèmes quelle que soit la composition. Il en résulte une configuration coeur@coquille (figure 1.12), où l'argent compose la coquille et l'autre métal se trouve au coeur ([14, 29, 30, 31]) . A contrario, l'or et l'argent ont un rayon atomique très proche (1.44 $\AA$ et 1.445 $\AA$, pour l'argent et l'or respectivement), et le diagramme de phase montre que le système a la capacité de former des solutions solides. En revanche, l'argent ayant une énergie de surface plus faible que celle de l'or, les configurations adoptées seront généralement des solutions solides ([33, 34, 35], avec une surface

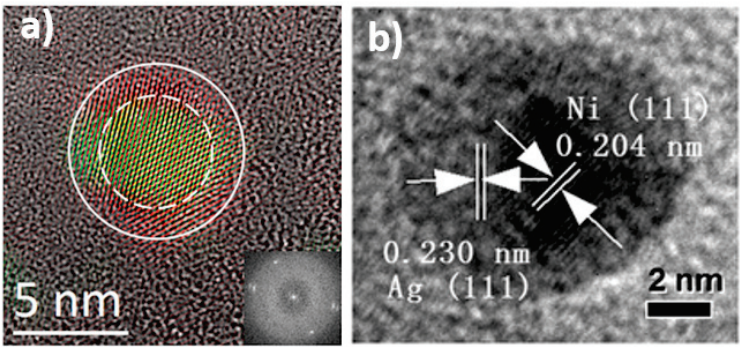


FIGURE 1.12 – Nanoaparticules en configuration core-shell (a) CuAg [31], (b) NiAg [32]

enrichie en argent au détriment du coeur qui sera proportionnellement plus riche en or.

Structures géométriques des nanoparticules bimétalliques

Les structures décrites précédemment pour les nanoparticules monométalliques peuvent également être observées pour les systèmes mixtes. Pour certaines tailles et certaines compositions, des structures de symétrie d'ordre 5 peuvent également se former, type icosaèdre ou décaèdre. Ces structures multimaclées, peu favorables aux grandes tailles (voir la section 1.1 du chapitre 1), peuvent être plus favorables dans les systèmes mixtes que pour les nanoparticules monométalliques. Cela peut être par exemple le cas dans le cas d'un alliage où les espèces métalliques ont une différence de rayon atomique assez prononcée. En effet, les atomes les plus petits peuvent s'insérer dans des sites intermédiaires et diminuer les effets de compression et d'élongation inhérents à ces structures en les relaxant [29]. De nombreux modèles ont été développés pour prédire les structures d'équilibre de ces systèmes. Nous pouvons par exemple citer les travaux théoriques de Darby et al. [36] concernant des clusters Au-Cu de 55 atomes. Les structures de moindre énergie d'un cluster pur d'or tendent vers des configurations peu symétriques, voire amorphes alors que les structures pures de cuivre adoptent des configurations plus symétriques (des icosaèdres). Le remplacement d'un atome d'or par un atome de cuivre qui va se placer au centre, va suffire à augmenter la symétrie et à convertir la structure amorphe du cluster en un icosaèdre relaxé par la présence de l'atome de cuivre. Curley et al. ont également montré un effet de composition sur la structure adoptée sur des clusters $(\mathrm{Ag}_x\mathrm{gAu}_{1-x})_N$ (N = 38). Selon le nombre d'atomes d'argent x, la structure va varier entre un octaèdre tronqué, un "pancake", ou un décaèdre [37]. La stabilité d'un nanoalliage peut également être favorisée par des configurations électroniques ou géométriques idéales, correspondants à des nombres magiques électroniques

et atomiques comme dans les systèmes purs. [38, 39, 40, 41].

Structures hors équilibre

La structure et la configuration chimique d'une nanoparticule bimétallique va donc résulter d'une synergie complexe entre tous les facteurs cités ci-dessus. Seulement, en se plaçant dans des conditions hors équilibre, par exemple selon la voie de synthèse utilisée, la présence d'un support, ou bien encore la température, des comportements contre-intuitifs peuvent avoir lieu. Ainsi, pour un même système bimétallique, différentes configurations peuvent être produites selon les conditions et la méthode de synthèse [33, 42, 43, 44]. Des alliages de systèmes ayant tendance à se ségréger peuvent également être produits. Par exemple, Zhang et al. [45] ont pu former des alliages NiAg de petites tailles (environ 5 nm), en utilisant une méthode de synthèse par irradation γ, alors que les deux espèces sont immiscibles à l'état massif. Des systèmes alliés CuAg, CuPb et AlPb ont également pu être produits par la méthode d'explosion électrique de fils métalliques [46] (méthode EEW pour Electric Explosion of Wires [47]).

Transition de phase et de structure

Dans le bulk, le diagramme de phase d'un système bimétallique permet de savoir à quelle composition et quelle température une transition de phase va se produire. Pour les nanoparticules, la taille et la morphologie sont des facteurs qui vont devoir être pris en compte et vont complexifier l'élaboration d'un diagramme de phase à l'échelle nanométrique [48]. Pour réaliser ces diagrammes, l'approche la plus classique consiste à fixer la taille et un nombre de de structures possibles [49, 50]. Pohl et al. [51] ont étudié le système PtRh et réalisé un diagramme de phase pour 3 polyèdres de Wulff aux tailles différentes, représenté figure 1.13. Ce système présente 2 phases ordonnées, les phases "40" et DO_{22}. La diminution de la taille (et donc du rapport surface/volume) va clairement diminuer la température de transition ordre-désordre et la décaler légèrement vers des compositions plus riches en platine. De plus, on voit que les zones d'existence des phases ordonnées "s'amincissent" avec une diminution de la taille.

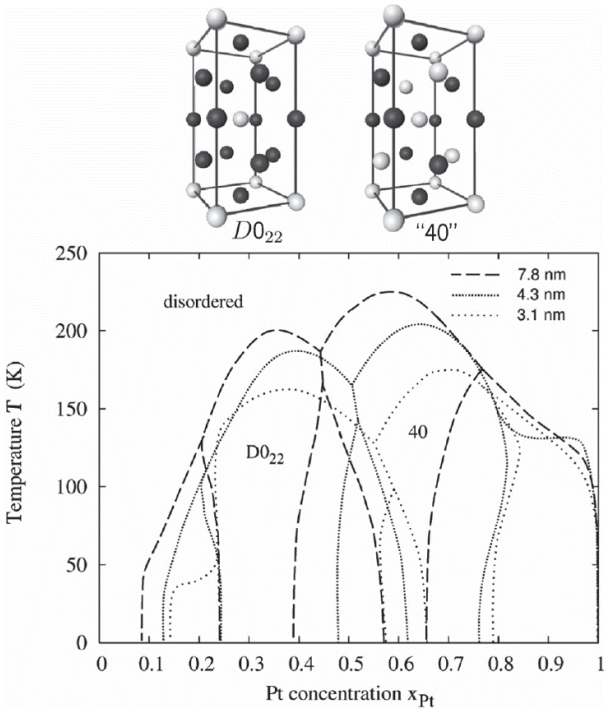


FIGURE 1.13 – Diagramme de phase du système PtRh pour trois différentes tailles : 7.8 nm(9201 atomes),4.3 nm(2075 atomes) et 3.1 nm (807 atomes) [51]

Cette diminution de la température de transition ordre-désordre a également été constatée et déterminée de manière quantitative par Alloyeau et al. sur des nanoparticules CoPt. Une diminution comprise entre 175° et 325° pour des tailles inférieures à 3 nm (de 2.4 à 3 nm) a été observée et confirmée par des calculs de paramètre d'ordre en fonction de la température et pour différentes tailles. Un effet de la morphologie des nanoparticules a également été déterminé, où la température de transition diminuait avec le rapport d'aspect [52]. Par ailleurs, en augmentant la température et donc le facteur entropique ΔS_{mel} (voir équation 1.3), on diminue l'enthalpie libre de mélange ΔG_{mel} et on peut favoriser une mixtion partielle d'un système bimétallique initialement ségrégé [53, 54, 55]. La stoechiométrie au sein d'une nanoparticule bimétallique peut également jouer un rôle sur la configuration chimique adoptée. Langlois et al. ont montré par exemple que des nanoparticules de CuAg produits par ablation laser (*Pulsed laser Ablation*, PLD) pouvaient transiter d'une configuration chimique coeur@coquille (avec l'argent en coquille, voir figure 1.12) à une configuration Janus en augmentant la composition d'argent. Typiquement, au delà d'une épaisseur critique de coquille d'argent (3-4nm), la transition a lieu et a été confirmée par des calculs de DFT [56]. La température de fusion va également diminuer par rapport à celle du solide massif. Nous avons vu que pour les systèmes monométalliques, le point de fusion suivait une tendance en $1/R$ où R et a représente le rayon du système étudié. Cette question s'avère

plus complexe dans le cas des nanoparticules bimétalliques. En effet, l'ajout d'une seule impureté dans un système monométallique (en remplaçant un atome du système par celui d'une autre espèce) peut engendrer des variations conséquentes sur la température de fusion en modifiant la relaxation de la structure. Mottet et al. ont montré que le remplacement d'un atome d'argent dans une structure icosaédrale par un atome de nickel ou de cuivre, bien plus petit, va se placer au centre de l'icosaèdre et diminuer les contraintes inhérentes à cette structure, ce qui aura pour effet d'augmenter la température de fusion [57].

1.2 Réactivité des nanoparticules métalliques

Les métaux présentent une très forte réactivité qui en fait d'excellent candidats pour la catalyse hétérogène, qui se distingue de la catalyse homogène par la différence de phase entre le catalyseur qui se trouve généralement à l'état solide, et les réactifs, qui eux sont en phase gazeuse ou liquide. En catalyse hétérogène, les réactifs vont être adsorbés par voie physique (physisorption) ou chimique (chimisorption) par le catalyseur et de nombreux processus physiques ou chimiques en surface vont amener à la formation de produits qui seront ensuite désorbés. La réactivité en surface des métaux est reliée à leur structure électronique en bandes [58]. Plus précisément, le travail théorique de Hammer et Nørskov [59] a permis de mettre en évidence l'importance de la bande d des métaux et de ses caractéristiques (remplissage, différence d'énergie entre son centre de gravité et le niveau de Fermi du métal) dans la favorisation du processus d'adsorption. Cela explique en partie les propriétés réactives des métaux du bloc d, notamment ceux de la colonne VIIIB dont le remplissage de la bande d augmente de gauche à droite dans le tableau périodique des éléments. L'augmentation de la proportion d'atomes de surface moins coordonnés que les atomes de volume qui accompagne la réduction des métaux à des tailles finies va induire une modification de la structure électronique des métaux. Cette baisse de coordination va augmenter le caractère localisé des électrons de valence, comme l'ont montré les calculs de densité d'états localisés réalisés par Mottet et al. sur des régions d'atomes de différentes coordinences (nœuds, facettes, arêtes,...) d'une nanoparticule de palladium (3871 atomes) et augmenter leur réactivité. De plus, certains métaux "inertes" (non réactifs) dans le solide massif deviennent réactifs sous la forme de nanoparticules. L'exemple le plus significatif est celui de l'or, métal noble inerte à l'échelle macroscopique, qui sous la forme de nanoparticule s'avère très réactif et est utilisé comme catalyseur dans de nombreuses réactions chimiques [60].

Ainsi, la réduction de la taille des catalyseurs métalliques présente le double avantage d'exalter leur réactivité en surface et de diminuer leur coût de production par l'augmentation du rapport *d'atomes en surface/atomes de volume* par rapport au solide massif et donc d'augmenter le nombre de sites actifs, justifiant la grande quantité de travaux dédiés à l'étude de leur réactivité depuis de nombreuses années [61, 62, 63, 64, 65]. Il est également possible d'améliorer les propriétés catalytiques d'une nanoparticule métallique en l'alliant avec un autre métal [66, 67, 68].
Les mécanismes de réactivité chimique qui se produisent en surface (adsorption, transfert de charge, désorption,...) vont induire des changements dans l'environnement local des nanoparticules, par la transformation des produits de réaction, mais peut également induire des restructurations et des modifications de de structures géométriques et chimiques dans le cas de systèmes mixtes. Dans cette partie, nous décrirons brièvement les processus mis en jeu lors de la chimisorption de molécules à la surface des nanoparticules métalliques et les conséquences qu'ils peuvent induire sur leurs structures géométriques et chimiques.

1.2.1 Mécanismes liés à la réactivité en surface des nanoparticules métalliques

Les mécanismes liés à l'interaction des nanoparticules avec leurs environnement sont nombreux et peuvent être de nature physique (diffusion en surface, le *spillover* qui est un processus de diffusion d'une molécule ou un atome adsorbé de la surface d'un catalyseur à son support [69]) ou chimiques (formation de liaisons chimiques).
Il est possible de décrire le processus d'interaction et de réaction chimique en surface en plusieurs mécanismes successifs. En premier lieu, les molécules présentes dans le milieu environnant des nanoparticules sont adsorbées. Ce mécanisme d'adsorption est souvent un processus chimique (chimisorption), c'est-à-dire que les molécules échangent des électrons avec les atomes en surface, et forment des liaisons chimiques. Suite à l'adsorption, les molécules peuvent être dissociées, selon leur nature et celle du catalyseur. Ces molécules adsorbés et les produits de la dissociation diffusent à la surface des nanoparticules où auront lieu les réactions chimiques formant des produits qui seront ensuite désorbés. Un schéma illustratif utilisant l'exemple de l'oxydation du CO par l'oxygène sur une surface de platine est montré figure 1.14.

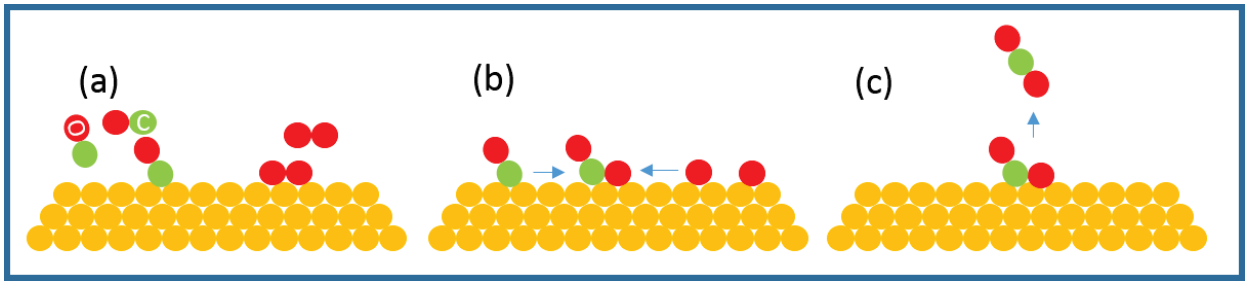


FIGURE 1.14 – Schéma de l'oxydation du monoxyde de carbone par du dioxygène sur une surface métallique, permettant d'illustrer les étapes liées l'interaction entre les molécules et les métaux : (a) adsorption des réactifs, (b) diffusion en surface et formation de nouvelles liaisons chimiques des réactifs dissociés, (c) désorption des molécules

.

1.2.2 Restructuration des nanoparticules métalliques en environnement réactif

Certains environnements réactifs peuvent être également favorables à des changement de structure des nanoparticules. Des variations d'énergies aux interfaces (surface-gaz, surface-support ou l'interface entre deux phases coexistantes au sein d'une même nanoparticule) vont induire différents processus comme par exemple l'oxydation, la coalescence ou des changements de géométrie ou de configuration chimique. Des études ont par exemple montré l'augmentation de la rugosité sur des surfaces d'or et de platine sous pression de CO [70]. Des observations sous pression d'hydrogène et d'oxygène ont également mis en évidence la formation de facettes compactes sur des nanoparticules d'or et de platine [71] (figure 1.15).

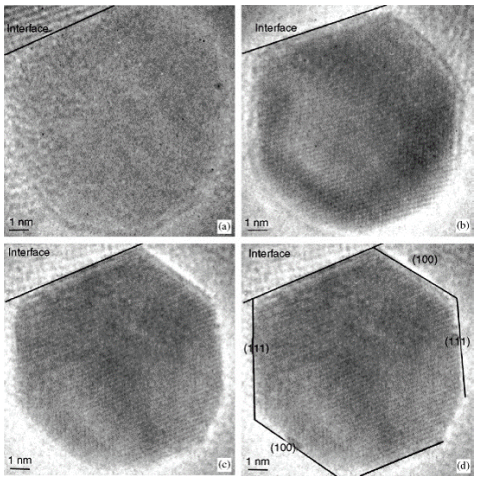


FIGURE 1.15 – Observation d'une nanoparticule d'or déposée sur du TiO_2 :(a) sous vide à température ambiante, noté (0 mbar, RT), (b) sous (4 mbar H_2, RT), (c) après un recuit in situ à (4 mbar H_2, 350°C). Les facettes sont surlignées sur (d) [71].

Ces changements de configuration peuvent encore être plus prononcés pour les nanoparticules bimétalliques. Les atomes du métal le plus réactif ont tendances à diffuser à la surface et à former des liaisons chimiques avec les réactifs. Tao et al [72] ont étudié le comportement de nanoparticules mixtes Rhodium-Palladium et Platine-Palladium en environnement oxydant et réducteur par spectroscopie photoélectronique X (XPS). Pour les particules Rh-Pd, des processus de restructuration réversibles ont été mis en évidence *in situ* selon l'environnement. Un milieu oxydant va activer une diffusion en surface du rhodium et son oxydation tandis qu'un milieu réducteur favorise l'enrichissement de palladium en surface. Ce comportement peut être expliqué en prenant en considération les énergies de surfaces des deux métaux et de l'oxyde de rhodium. Le métal ou l'oxyde possédant l'énergie libre en surface la plus faible se situera préférentiellement en surface (figure 1.16).

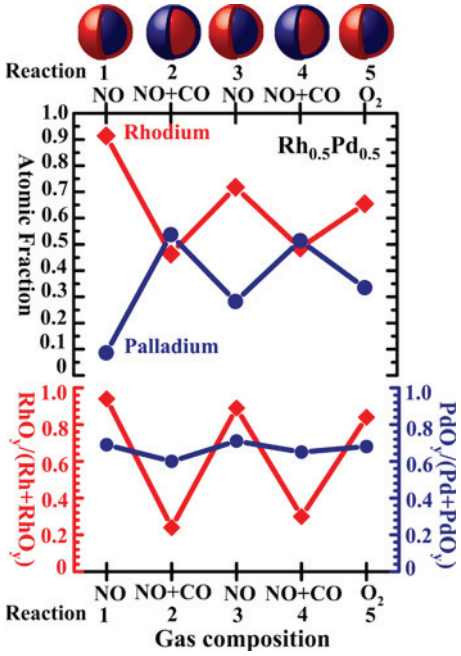


FIGURE 1.16 – Analyse de la surface (jusqu'à une profondeur de 0.7 nm) de nanoparticules Rh/Pd par XPS *in situ*, exposées successivement à des atmosphère oxydante (NO, O_2) puis réductrices (NO+CO) [72]

.

Ces phénomènes réversibles de restructuration ont également été observés sur des nanoparticules Pt-Ni [73]. La surface initialement riche en platine, devient essentiellement composé de nickel en atmosphère oxydante. Cette tendance est réversible après l'exposition à une atmosphère réductrice. Le platine possède un rayon atomique supérieur au nickel, induisant une présence préférentielle du platine en surface, mais le nickel, métal de transition 3d, est plus réactif et forme des liaisons plus fortes avec l'oxygène que le platine, d'où sa diffusion en surface pour former un oxyde. Cependant, ces processus ne sont pas toujours

réversibles, comme l'a montré Alayoglu et al [74] sur le système CuCo. Ces nanoparticules présentent un enrichissement en cobalt à la surface. Après l'exposition des nanoparticules à un cycle oxydoréducteur (350°C sous O_2, puis 350°C sous H_2), la configuration transite d'une structure coeur@coquille à Janus et est accompagnée d'un pouvoir oxydant diminué. De nouveaux cycles oxydoréducteurs ont été appliqués sur ces nanoparticules et des mesures *in situ* par analyse spectroscopique par absorption de rayons X (NEXAFS) ont montré que la présence de cuivre permettait de réduire la température d'activation de la réduction du cobalt oxydé. Ainsi, à 150°C sous 0.02 bar d'hydrogène, une réduction de 80 % de l'oxyde de cobalt est constaté dans le système bimétallique, tandis que seul 35 % est réduit dans les mêmes conditions pour des nanoparticules de cobalt pur.

1.3 Conclusion

La structure adoptée par les nanoparticules métalliques dépendent donc de nombreux facteurs et leurs propriétés physico-chimiques sont fortement modifiées par les effets de confinement. De plus, il se rajoute les effets de taille finie liés à la structure en couches atomiques ou électroniques, comme l'ont montré les nombreuses études expérimentales et théoriques de ces dernières décennies. L'exposition à des environnements réactifs va induire de profondes modifications structurales et chimiques, et donc par "rebond" de leurs propriétés. Afin de comprendre les mécanismes liés à ces changements de structure, il est primordial de pouvoir suivre ces processus *in situ* en développant de nouveaux outils complémentaires de caractérisation en environnement contrôlé. Pour ce faire, nous avons fait le choix de coupler deux approches. La première approche est un suivi *in situ* local, à l'échelle de la nanoparticule unique, grâce au nouveau microscope électronique à transmission environnemental du Centre Lyonnais de Microscopie, que nous présenterons dans le chapitre consacré aux techniques expérimentales. La deuxième approche est un suivi *in situ* à une échelle globale, en mesurant la réponse optique d'une grande population de nanoparticules. En effet, pour les métaux nobles, cette réponse est dominée par un phénomène de résonance, la résonance du plasmon de surface (RPS) localisée. La position spectrale de cette résonance est intimement liée aux paramètres structuraux du système étudié (taille, morphologie, configuration chimique) et son environnement local proche. La modélisation de la réponse optique d'agrégats de métaux nobles et mixtes avec au moins un métal noble va être l'objet du prochain

chapitre. ensuite nous verrons comment la RPS peut être utilisée comme une sonde directe ou indirecte en environnement contrôlé de la réactivité et des changements de structure de nanostructures.

La présentation des propriétés optiques des nanoparticules métalliques, et plus spécifiquement des métaux nobles va être l'objet du prochain chapitre, et nous verrons comment l'étude de la résonance du plasmon de surface permet d'obtenir des informations sur la structure des nanoparticules. De plus, nous verrons qu'il est possible d'avoir l'information sur la réactivité des nanoalliages par le biais de cette résonance.

Chapitre 2

Réponse optique des d'agrégats métalliques : modélisation et applications

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la réduction à des tailles nanométriques des métaux induisait un changement profond de leurs structures électroniques et géométriques, et était liée à l'émergence de nouvelles propriétés. Leurs propriétés optiques sont notamment modifiées et un phénomène de résonance appelé résonance du plasmon de surface localisée (RPSL, ou *Localized Surface Plasmon Resonance*, ou LSPR) apparaît. L'énergie (la position spectrale) et la « forme » (intensité, largeur spectrale) de cette résonance sont dépendant des paramètres structuraux et électroniques des nanoparticules, ainsi que de l'indice diélectrique du milieu environnant. Il est donc possible d'obtenir de très nombreuses informations sur la structure des nanoparticules et sur leur milieu en étudiant les caractéristiques de cette résonance. Dans ce chapitre, nous développerons en premier lieu les notions nécessaires pour comprendre la réponse optique des nanoparticules monométalliques et bimétalliques. Puis nous montrerons en deuxième partie comment l'étude de la LSPR peut être utilisée comme sonde de réactivité et de structure de nanoparticules mono- ou bi-métalliques exposées à un environnement réactif.

Une description plus détaillée des propriétés optiques des nanoparticules métalliques sont disponibles dans les chapitres et ouvrages suivants :

— "Optical properties of metal clusters" [75]

— "Optical properties of metal clusters and nanoparticles" [76]

— "Optical, structural and magneto-optical properties of metal clusters and nanoparticles" [77]

— "Optical probes of the chemical structure in metallic nanoalloys" [78]

— "Absorption and scattering of light by small particles" [79]

2.1 Fonction diélectrique des métaux nobles : éléments de théorie

Structure électronique des métaux nobles

Les propriétés physico-chimiques des métaux sont régies par leur structure électronique. De l'échelle atomique au solide, l'organisation des électrons évolue d'une structure en niveaux d'énergies discrets à une structure en bandes d'énergies que les électrons occupent (bandes de valence et bande de conduction), séparés par des bandes d'énergies dites interdites (plus communément appelés *gap* d'énergies). L'or, l'argent et le cuivre, métaux composant la colonne 11 du tableau périodique des élements sont caractérisés par une structure cristalline cubique à faces centrées les rendant ductiles et une structure électronique similaire, à savoir l'orbitale $(n-1)d$ remplie et l'orbitale ns occupée par un seul électron de conduction :

— Au : [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^1$

— Ag : [Kr] $4d^{10}5s^1$

— Cu : [Ar] $3d^{10}4s^1$

Dans le solide massif, les orbitales ns et np des trois métaux vont former une bande hybride sp (la bande de conduction) commme indiqué figure 2.1.a.

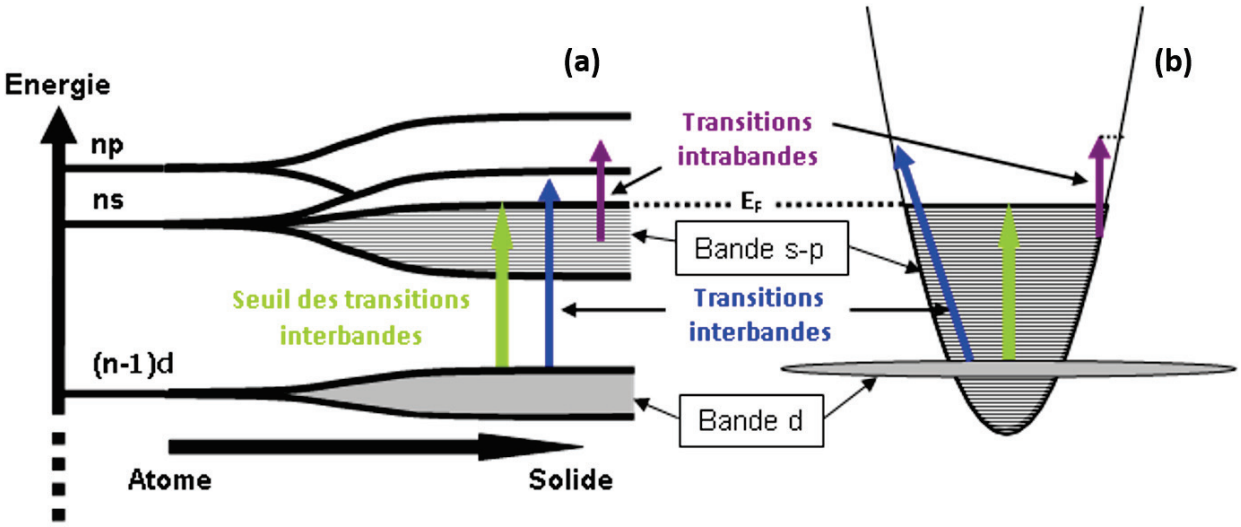


FIGURE 2.1 – (a) Illustration de l'évolution de la structure électronique des métaux nobles, des niveaux énergétiques discrets de l'atome aux bandes énergétiques du solide massif (b) Schéma des densités d'états pour les bandes sp et d des métaux nobles. Les transitions optiques interbandes et intrabandes sont indiquées sur les deux schémas.

Les électrons s occupent la bande de conduction qui est la bande de plus haute énergie. Ces électrons sont délocalisés dans le réseau cristallin, et peuvent donc être décrits comme des électrons quasi-libres. Leur diagramme d'énergie peut être décrit dans le formalisme de Drude qui néglige en première approximation leur interaction avec le potentiel ionique du réseau cristallin. Il en résulte un diagramme d'énergie de forme parabolique : $E_n(\vec{\mathbf{k}}) = \hbar\vec{\mathbf{k}}^2/2m_e$, avec m_e la masse d'un électron et $\vec{k}$ le vecteur d'onde (figure 2.1.b). Pour les métaux nobles, le niveau de Fermi (E_F sur la figure 2.1), correspondant à l'énergie du plus haut niveau occupé, est situé dans la bande de conduction et est noté E_F. L'énergie des électrons d est plus faible que celle des électrons sp et se traduit par une énergie de liaison plus forte avec le noyau (c'est pour cette raison qu'ils sont également appelés "électrons de coeur"). Ces électrons de coeur occupent la bande de valence dont le plus haut niveau se situe sous le niveau de Fermi, et est donc totalement remplie. Les métaux nobles sont des métaux monovalents car la bande de conduction n'est occupée que par un seul électron de conduction. Nous allons cependant voir que contrairement aux métaux alcalins également monovalents, la présence d'une bande d, qui plus est totalement remplie et très proche du niveau de Fermi, aura une influence sur leurs propriétés optiques.

Transitions énergétiques dans le domaine optique pour les métaux nobles

La bande de conduction des métaux nobles n'étant pas totalement remplie, des niveaux d'énergies inoccupés existent au-dessus du niveau de Fermi et les électrons situés dans des niveaux d'énergies occupés peuvent transiter vers ces niveaux à plus haute énergie s'ils sont excités par une onde électromagnétique. Pour les électrons délocalisés dans la bande de conduction, des photons avec une faible énergie suffisent à les exciter. Ces transitions sont appelés transition intra-bande et se produisent à partir du domaine infra-rouge. Le plus haut niveau de la bande de valence occupée par les électrons de coeur est suffisamment proche du premier niveau inoccupé de la bande de conduction pour que des photons possédant une énergie du visible (ou du proche UV) suffisent à induire l'excitation de ces électrons (environ 4 eV pour l'argent, et 2 eV pour l'or et le cuivre). Ces transitions énergétiques sont appelées transitions interbandes.

Fonction diélectrique des métaux simples et nobles

Soumis à un champ électromagnétique $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, le métal va se polariser, c'est-à-dire que le nuage électronique, essentiellement les électrons quasi-libres, va se déplacer globalement par rapport à sa position d'équilibre. Dans la théorie de la réponse linéaire, la polarisation du métal s'exprime comme :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi(\omega) \vec{E} \tag{2.1}$$

où ε_0 représente la permittivité du vide et $\chi(\omega)$ la susceptibilité diélectrique du métal. La polarisation est reliée au vecteur déplacement $\vec{D}$ électrique :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \vec{E} \tag{2.2}$$

$\varepsilon(\omega)$ représente la fonction diélectrique du métal, telle que $\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega)$. C'est une quantité complexe ($\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$) dont les parties réelles et imaginaires sont reliées à l'indice optique du métal ($\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$) :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= n^2(\omega) - \kappa^2(\omega) \\ \varepsilon_2(\omega) &= 2\kappa(\omega) n(\omega) \end{aligned} \tag{2.3}$$

La fonction diélectrique contient toutes les informations sur la réponse optique d'un matériau soumis à une onde électromagnétique. Il est donc crucial de développer des méthodes permettant de décrire ou de mesurer avec un maximum de précision cette fonction.
La fonction diélectrique associée aux électrons de conduction peut être décrite par le modèle de Drude dans l'hypothèse d'électrons indépendants. L'application du principe fondamental de la dynamique à un électron de charge –e et de masse effective m_e soumis à un champ électromagnétique $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, et l'ajout d'un terme d'amortissement Γ_0 [80] (décrivant les collisions électron-électron, électron-phonon, électron-réseau,...) permet de calculer la polarisation et d'exprimer la fonction diélectrique des électrons de conduction, appelée fonction de Drude :

$$\varepsilon^D(\omega) = \varepsilon_1^D(\omega) + i\varepsilon_2^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_0)} \tag{2.4}$$

avec :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^D(\omega) &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \\ \varepsilon_2^D(\omega) &= \frac{\Gamma_0 \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma_0^2)} \end{aligned} \tag{2.5}$$

où ω_p représente la fréquence d'oscillation du plasma :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_e \varepsilon_0}} \tag{2.6}$$

avec n la quantité d'électrons par unité de volume.

Dans le domaine optique , si le taux de collision est petit devant ω($\Gamma_0 << \omega$), les expressions des termes réels et imaginaires de la fonction de Drude se simplifient :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^D(\omega) &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \varepsilon_2^D(\omega) &= \frac{\Gamma_0 \omega_p^2}{\omega^3} \end{aligned} \tag{2.7}$$

Le modèle de Drude reproduit assez fidèlement la fonction diélectrique des métaux simples (alcalins, trivalents). Pour les métaux nobles, une déviation du modèle est constatée par rapport aux mesures expérimentales. Elle est due aux transitions interbandes, comme nous pouvons le voir sur la figure 2.2, où sont représentées les fonctions diélectriques expérimentales (en pointillés) et de Drude (traits continus) pour l'argent, l'or et le cuivre. La fonction diélectrique des métaux nobles ne présente un comportement de type "Drude" qu'à basse énergie, jusqu'au seuil des transitions interbandes, à $\omega = \omega_{IB}$. Cette déviation du modèle est très claire sur la partie imaginaire ε_2 (figure 2.2). On peut donc décomposer la fonction diélectrique totale en deux termes distincts, une fonction de type "Drude", reliée aux transition intrabandes pour $\omega < \omega_{IB}$, et une fonction ε^{IB}, reliée aux transitions interbandes entre la bande d et la bande de conduction pour $\omega \geq \omega_{IB}$.

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega)^D + \chi(\omega)^{IB} = \varepsilon^D(\omega) + \varepsilon^{IB}(\omega) - 1 \tag{2.8}$$

En soustrayant la partie imaginaire de la fonction de Drude à celle de la fonction diélectrique totale, on obtient la partie imaginaire ε_2^{IB} de la fonction interbande. On peut ensuite déduire ε_1^{IB} connaissant ε_2^{IB} sur toute la gamme spectrale expérimentale grâce aux relations de Kramers-Kronig [80, 82].

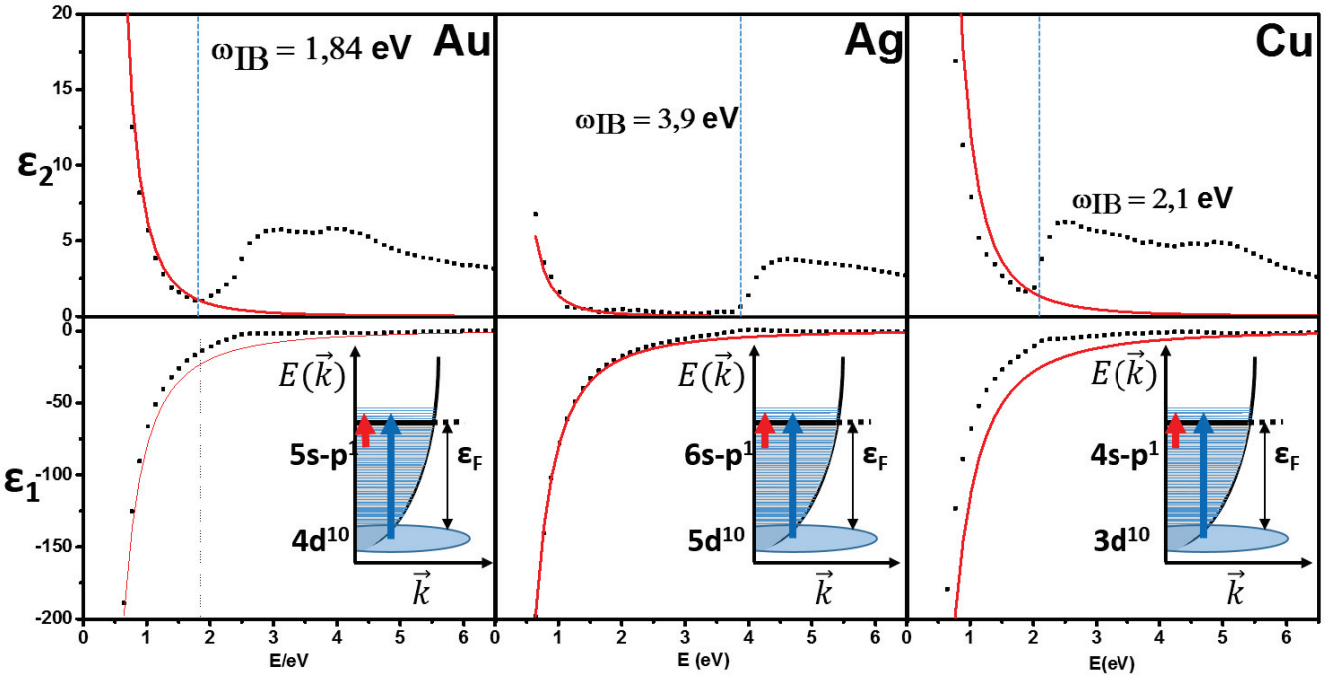


FIGURE 2.2 – Fonctions diélectriques de l'or, du cuivre et de l'argent. Les courbes en traits continus représentent les fonctions diélectriques de Drude et celles en pointillés les mesures expérimentales réalisées par Johnson et Christie [81]. L'énergie des seuils interbandes ω_{IB} est indiquée sur les évolutions de ε_2. Les schémas représentent une vue simplifiée la densité d'états des bandes (n-1)d et sp des trois métaux. Les flèches rouges indiquent les transitions intrabandes et les flèches bleues les transitions interbandes

Fonction diélectrique des alliages

Les propriétés optiques des alliages sont plus complexes à décrire que les systèmes purs. En effet, l'arrangement chimique des atomes et la stœchiométrie vont être de nouveaux paramètres à prendre en compte dans la modélisation de la fonction diélectrique. Lorsque qu'un système bimétallique favorise une ségrégation des métaux, des méthodes ont été développées pour déterminer des fonctions diélectriques effectives, qui s'expriment en fonction des fonctions diélectriques de chaque espèce présente. Ces méthodes reviennent à supposer l'existence de nanodomaines de métaux purs, qui ont conservé la fonction diélectrique du solide. L'expression la plus simple dans cette hypothèse et la plus couramment utilisée consiste à prendre la moyenne pondérée de la fonction diélectrique de chaque métal [83, 84, 85, 86] :

$$\varepsilon_{eff}(A_{xA}, B_{xB}, ..., N_{xN}) = \sum_{i=A,B,...N} x'_i \varepsilon_i \tag{2.9}$$

où x_i et x'_i représentent respectivement la concentration atomique et volumique de l'espèce

X_i. En considérant que l'organisation en nanodomaines soit validée, il est néanmoins peu probable que nous puissions les décrire avec des fonctions diélectriques issues du solide massif, qui néglige les effets de confinement inhérents à ce domaine de taille. De plus, ce modèle ne prend pas en compte différents paramètres propres à cet arrangement chimique (fond ionique inhomogène, éventuels effets de bords liés aux interfaces entre les différents nanodomaines,...). Néanmoins, cette méthode permet une première approximation valable dans certains cas spécifiques, comme par exemple dans les systèmes bimétalliques de concentrations volumiques proches [87]. Nous pouvons également citer des méthodes issues des théories de milieux effectifs, telles que le modèle de Bruggeman ou celui de Maxwell-Garnett, modèles basés sur les équations de Clausius-Mossoti [88]. Ces modèles décrivent la fonction diélectrique effective d'un système composé d'inclusions de concentration p_k et de fonction diélectrique ε_k distribuées de manière aléatoire dans un volume donné. Ces inclusions sont décrites comme des dipôles de petite taille devant la longueur d'onde d'excitation, de sorte qu'elles sont soumises à un champ uniforme. Ces modèles posent différentes hypothèses. Le modèle de Maxwell-Garnett [89] suppose que les inclusions ont une concentration très faible ($p_k < 0.1$), et sont encapsulées dans le matériau le plus abondant, équivalent à une matrice. Quant au modèle de Bruggeman, il suppose que les inclusions baignent dans un milieu effectif dont la fonction diélectrique caractérise l'ensemble des inclusions [90].

En revanche, dans le cas de la formation d'alliage à l'échelle atomique, la « mémoire » de la fonction diélectrique des métaux constituants l'alliage est généralement perdue et l'utilisation des différents modèles décrits ci-dessus devient inappropriée. Une possibilité consiste à utiliser les fonctions diélectriques des alliages dans la phase massive mesurées expérimentalement. De telles mesures ont par exemple été réalisées pour différentes stœchiométries sur les systèmes Fe-Au [91] et Au-Ag [92]. Les mesures réalisées pour le système Au-Ag sont reportées figure 2.3.c. L'évolution de la fonction diélectrique du même système calculée via l'équation 2.9 (moyenne pondérée) pour différentes concentrations d'argent sont également reportées sur la figure 2.3.a (modèle 1). On constate que le premier modèle reproduit assez peu les mesures expérimentales, dans lesquelles un seul seuil interbande dont la position spectrale varie entre celles de l'argent pur et de l'or pur est visible, suggérant que l'alliage n'est pas constitué d'un ensemble de nanodomaines. Sur le modèle 1, on retrouve en effet les deux seuils (de l'or et de l'argent) avec deux discontinuités de ε_2 dont le poids relatif varie avec la composition. Ce modèle reproduit donc assez mal la fonction diélectrique

expérimentale. Pour reproduire plus fidèlement la fonction diélectrique expérimentale et

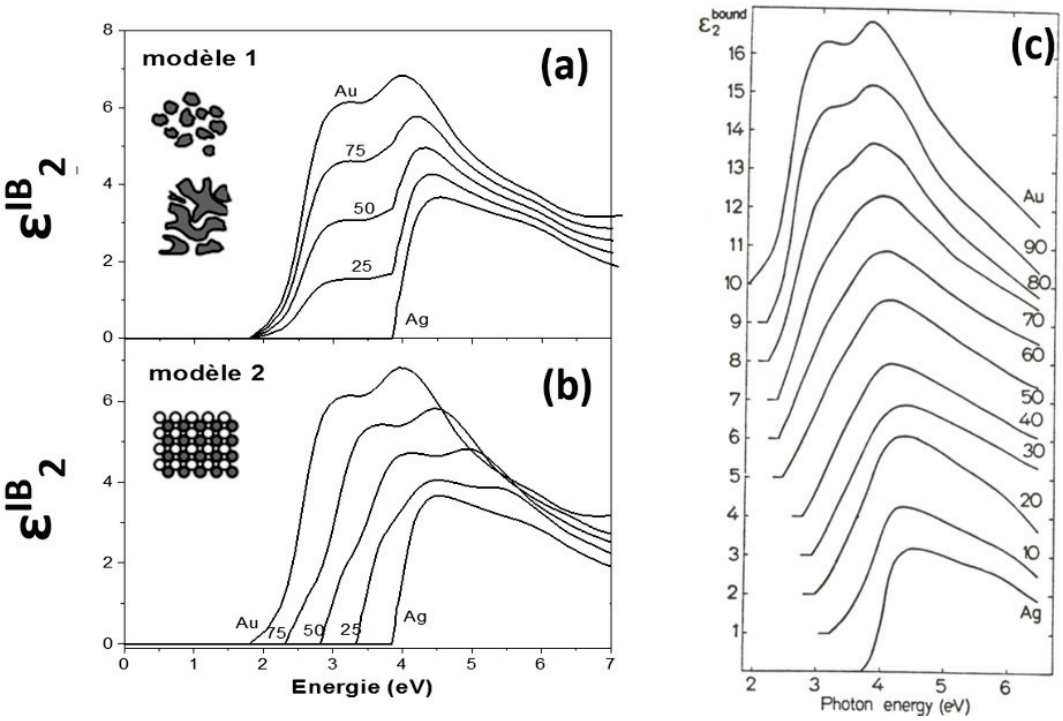


FIGURE 2.3 – Partie imaginaire de la fonction diélectrique interbandes pour un alliage Au_xAg_{1-x}. La partie imaginaire a été calculée (a) dans l'hypothèse de l'existence de nanodomaines (équation 2.3) ; (b) dans l'hypothèse d'un alliage à l'échelle atomique [33]. (c) Mesures expérimentales réalisées par Nilsson [92].

notamment le décalage progressif du seuil interbande avec la concentration des métaux mis en jeu, on peut construire une fonction diélectrique effective comme étant la somme d'une composante de Drude et d'une composante interbande effective rendant compte de ce déplacement [33]. On écrit pour un alliage de 2 matériaux A et B de fonctions diélectriques respectives $\varepsilon_A(\omega) = \varepsilon_A^D(\omega) + \varepsilon_A^{IB}(\omega) - 1$ et $\varepsilon_B(\omega) = \varepsilon_B^D(\omega) + \varepsilon_B^{IB}(\omega) - 1$:

$$\varepsilon_{eff}(A_xB_{1-x})(\omega) = \varepsilon_{eff}^D(\omega) + \varepsilon_{eff}^{IB}(\omega) - 1 \tag{2.10}$$

où x désigne la proportion atomique du métal A. L'idée est de déterminer $\varepsilon_{eff}^{IB}(\omega)$ en se basant sur la connaissance des fonctions interbandes des métaux A et B tout en reproduisant l'évolution du seuil interbande ω^{IB} avec x. La proportion volumique x' du métal A est reliée à sa proportion atomique :

$$x' = \frac{1}{1 + (\frac{1-x}{x})(\frac{r_S^B}{r_S^A})^3} \tag{2.11}$$

avec r_S^i le rayon de Wigner-Seitz de l'atome i. Le seuil interbande effectif ω_{IBeff} de ce système est directement relié à x' par la relation :

$$\omega_{IBeff} = x'\omega_{IB,A} + (1 - x')\omega_{IB,B} \tag{2.12}$$

De la connaissance de ω_{IBeff}, la partie imaginaire effective de la fonction diélectrique peut être déterminée pour une concentration volumique donnée :

$$Im[\varepsilon_{eff}^{IB}(\omega + \omega_{IB,eff})] = x'Im[\varepsilon_{eff,A}^{IB}(\omega + \omega_{IB,eff})] + (1 - x')Im[\varepsilon_{eff,B}^{IB}(\omega + \omega_{IB,eff})] \tag{2.13}$$

avec $Im[\varepsilon_{eff}^{IB}(\omega)] = 0$ pour $\omega < \omega_{IBeff}$. La partie réelle de la fonction interbande est ensuite déterminée à l'aide des relations de Kramers-Kronig. Concernant la partie de "Drude" effective ε_{eff}^{D}, elle s'exprime en fonction d'une fréquence de plasmon de volume et d' un taux de collision effectifs :

$$\varepsilon_{eff}^{D}(\omega) = 1 - \frac{< \omega_p^2 >}{\omega(\omega + i < \Gamma_0 >)} \tag{2.14}$$

avec

$$< \omega_p^2 >= x'\omega_{p,A}^2 + (1 - x')\omega_{p,B}^2 \tag{2.15}$$

et :

$$< \Gamma_0 >= x'\Gamma_0^A + (1 - x')\Gamma_0^B \tag{2.16}$$

Les fonctions diélectriques pour le système Au-Ag calculées par cette méthode sont reportées figure 2.3.b (modèle 2). On voit que l'évolution de la partie imaginaire du système reproduit plutôt bien la tendance observée expérimentalement. Mais cette méthode reste cependant limitée à des alliages à base de métaux nobles (Ag, Au, Cu), car ce sont les seuls (hormis les alcalins) où l'on peut séparer assez facilement les parties imaginaires "Drude" et IB de la fonction diélectrique dans le domaine optique.

2.2 Réponse optique d'une nanoparticule métallique

Dans le domaine des petites tailles, la réponse optique peut être traitée dans le cadre de l'approximation quasi-statique. En effet, dans ce cas, les nanoparticules ont une taille négligeable devant la longueur d'onde d'excitation (pour un agrégat sphérique de rayon R, 2R $\ll \lambda$) et les variations spatiales du champ à l'intérieur de la nanoparticule peuvent être

ignorées.

2.2.1 Système homogène à géométrie sphérique

On considère une nanoparticule métallique sphérique, définie par une fonction diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, encapsulée dans une matrice diélectrique non absorbante de fonction diélectrique purement réelle ε_m (figure 2.4). Sous l'action d'une onde électromagnétique incidente $\vec{E}(t)$, la sphère va se polariser. Un champ de rappel, appelé champ dépolarisant est généré. A l'intérieur de la particule le champ électrique total $\vec{E}_{int}$ est donc la résultante du champ incident et de ce champ dépolarisant. Les potentiels ϕ et ϕ_m induits par le champ extérieur respectivement dans la sphère et le milieu extérieur sont solution de l'équation de Poisson $\Delta\phi_i(\vec{r}) = 0$ [88]. Les conditions aux limites et les relations de continuité à l'interface permettent d'obtenir le champ interne $\vec{E}_{int}$:

$$\vec{E}_{int} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + \varepsilon_m}\vec{E}(t) \tag{2.17}$$

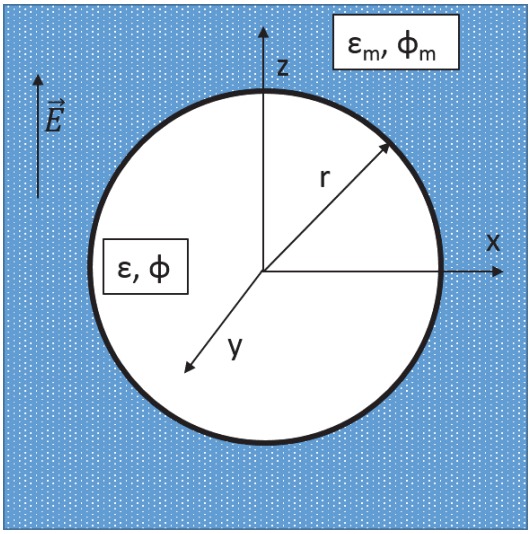


FIGURE 2.4 – Sphère métallique de rayon r et de fonction diélectrique ε encapsulée dans une matrice diélectrique transparente de fonction diélectriqe ε_m. Sous l'action d'un champ $\vec{E}$, des potentiels ϕ et ϕ_m vont être induits dans la sphère et la matrice.

Le champ externe, qui dans l'approximation quasi-statique peut être vu comme la somme du champ incident et d'un champ crée par un dipôle fictif $\vec{p}(\omega, t)$, placé au centre de la

nanoparticule est tel que :

$$\vec{p}(\omega, t) = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + \varepsilon_m}\vec{E}(t) = \alpha(\omega)\vec{E}(t) \tag{2.18}$$

où $\alpha(\omega)$ désigne la polarisabilité dynamique. De la polarisabilité, on déduit la section efficace d'absorption optique [76] de la nanoparticule :

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{18\pi V}{\lambda}\varepsilon_m^{3/2}\frac{\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2(\omega)} \tag{2.19}$$

Le champ diffusé par le dipôle $\vec{p}$ est relié à la polarisabilité et on peut en déduire la section efficace de diffusion :

$$\sigma_{diff}(\omega) = \frac{24\pi^3 V^2}{\lambda^4}\varepsilon_m^2\frac{\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2(\omega)} \tag{2.20}$$

Dans l'approximation quasi-statique, la section efficace d'extinction, somme des termes d'absorption et de diffusion est largement dominée par la section efficace d'absorption :

$$\frac{\sigma_{diff}(\omega)}{\sigma_{abs}(\omega)} \propto (\frac{R}{\lambda})^3 \tag{2.21}$$

Ce rapport est largement inférieur à 1 si R$\ll \lambda$. Pour les petites particules, la section efficace de diffusion est donc négligeable par rapport à celle d'absorption. Dans le cas des métaux où la partie réelle de la fonction diélectrique est négative (c'est notamment le cas pour l'or, l'argent et le cuivre, voir figure 2.2), les sections efficaces d'absorption et de diffusion présentent un maximum marqué car le dénominateur $(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2$ (eq. 2.19 et 2.20) peut être rendu très petit. Ce maximum correspond au phénomène de résonance très connu pour les nanoparticules appelé **résonance du plasmon de surface (RPS)**. Il consiste en une oscillation collective des électrons de conduction par rapport au fond ionique et se traduit par un pic d'absorption optique centré sur la fréquence de résonance. Dans le cas des métaux simples et de l'argent, comme ε_2 est très faible devant ε_1 et varie peu avec ω (figure 2.2), la condition de résonance peut s'écrire :

$$\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m \tag{2.22}$$

En insérant la partie réelle de l'équation 2.8 dans l'équation 2.22, la fréquence de résonance du plasmon de surface peut s'écrire :

$$\omega_{RPS} \simeq \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_1^{IB}(\omega_{RPS}) + 2\epsilon_m}} \tag{2.23}$$

L'équation 2.23 montre clairement l'influence de l'indice de l'environnement diélectrique par le biais de ε_m. Le plasmon se déplace vers les basses énergies quand la valeur de cet indice augmente (figure 2.5.a et b). C'est également le cas si la partie réelle de la fonction interbande du métal augmente. Pour les métaux simples, cet impact est minime car leur fonction diélectrique peut totalement être décrite dans le formalisme de Drude (dans ce cas là, la condition de résonance de l'équation 2.22 devient $1 + 2\varepsilon_m = 0$). En revanche, pour les métaux nobles, la différence est significative comme nous pouvons le voir dans le tableau 2.1. En prenant en compte ε^{IB}, on a une baisse drastique de l'énergie de résonance. Cette diminution de ω_s met en évidence l'écrantage coulombien induit par les électrons d (électrons de coeur).

	Na	Au	Ag	Cu
$\hbar\omega_s(Drude)$	3.5 eV	5.2 eV	5.2 eV	6.2 eV
$\hbar\omega_s(IB)$	3.2 eV	2.5 eV	3.4 eV	2.1 eV

TABLE 2.1 – Influence de la fonction interbande dans le calcul de l'énergie de la RPS pour un métal alcalin (Na) et trois métaux nobles (Ag,Au,Cu) dans le vide.

Dans le cas d'une particule bimétallique, selon la nature du mélange (existence de nanodomaines ou alliage à l'échelle atomique), on pourra choisir l'une ou l'autre des fonctions diélectriques effectives décrites précédemment (équations 2.9 et 2.10). Des études réalisées par notre équipe ont notamment montré les effets de stoechiométrie sur la réponse optique d'agrégats mixtes Ni-Ag, Pt-Ag, Co-Ag, Au-Ag et Ni-Au [30, 33, 34, 93]. On peut voir par exemple sur la figure 2.5.c et d, les effets de composition sur les calculs de la réponse optique d'agrégats sphériques or-argent selon le modèle utilisé. Pour les deux modèles, on constate que l'énergie de résonance évolue de celle de l'argent vers celle de l'or à mesure que la concentration d'or augmente. Des effets d'amortissement et d'élargissement sont notables lorsque la proportion d'or augmente (augmentation du couplage avec les transitions interbandes de l'or, figure 2.5.d). En revanche, les pics de résonances dans le modèle 1 (figure 2.5.c) sont plus larges et présentent une dissymétrie, qui traduisent un écrantage sur une plus large gamme spectrale des électrons d en raison de la présence simultanée des seuils

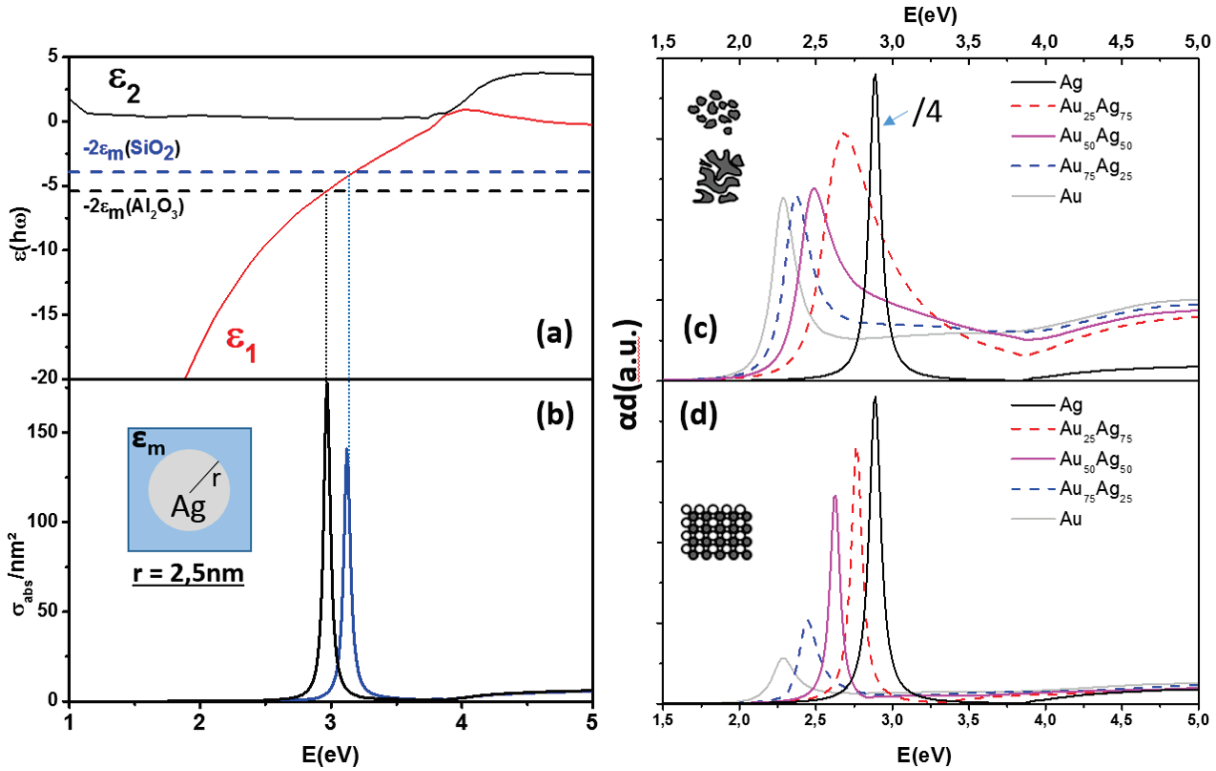


FIGURE 2.5 – (a) fonctions diélectriques expérimentales de l'argent mesurées par J&C [81]. Les pointillées représentent les constantes diélectriques de la silice ($\varepsilon_m \cong 2.14$) et de l'alumine ($\varepsilon_m \cong 2.7$) multipliées par -2, oxydes que nous avons utilisés comme matrice encapsulante pour nos agrégats. Les intersections avec ε_1 traduisent la condition de résonance (équation 2.23). Les calculs réalisés dans l'approximation quasi-statique pour un agrégat d'argent de 5 nm noyé dans une matrice de silice (bleu) ou d'alumine (noir) sont représentés en (b). Le pic d'absorption est bien au même niveau d'énergie que la condition de résonance. Les effets de composition sur la réponse optique d'agrégats bimétalliques Ag-Au sont représentés en (c), avec la fonction diélectrique calculée par l'équation 2.9, et (d) avec l'équation 2.10 [33].

interbandes de l'or et de l'argent.

2.2.2 Effets de taille sur la RPS

Réduction du libre parcours moyen dans un système confiné

Dans l'approximation quasi-statique, les sections efficaces d'absorption optique ne dépendent de la taille que par un facteur multiplicatif (équation 2.19). Cependant, les fonctions diélectriques utilisées dans cette approximation sont celles du solide massif. Aux échelles considérées (quelques nanomètres), des effets de confinement peuvent induire des modifications. Parmi ces effets, le taux de collision Γ_0 des électrons de conduction est modifié par leur diffusion en surface réduisant leur libre parcours moyen. On peut prendre en compte

de manière phénoménologique cette réduction en introduisant un taux de collision $\Gamma(R,\omega)$ dépendant de la taille de la nanoparticule :

$$\Gamma(R,\omega) = \Gamma_0 + g\frac{v_f}{R} \tag{2.24}$$

où v_f représente la vitesse de Fermi des électrons, R la taille de la nanoparticule et g le coefficient de diffusion en surface sans unité et proche de l'unité [75, 94, 95]. Cette nouvelle contribution induit une nouvelle fonction diélectrique dépendante de R :

$$\varepsilon(\omega,R) = \varepsilon^D(\omega,R) + \varepsilon^{IB}(\omega) \tag{2.25}$$

Dans le domaine optique où $\omega >> \Gamma(R)$ et $\omega >> \Gamma_0$, la fonction de Drude dépendante de la taille s'écrit :

$$\varepsilon^D(\omega,R) = \varepsilon^D(\omega) + i\frac{\omega^3}{\omega_p^2}g\frac{v_f}{R} \tag{2.26}$$

La dépendance en taille introduite dans la définition de la fonction diélectrique des nanoparticules métalliques va induire une dépendance en taille de leur section efficace d'absorption, comme nous pouvons le voir sur la figure 2.6 montrant les calculs de section efficace pour de nanoparticules de cuivre, d'argent et d'or à différentes tailles.

On constate que les principaux effets d'une diminution de la taille sur la RPS des nanoparticules est son élargissement ainsi qu'une diminution de l'amplitude. Pour l'or et le cuivre, un léger décalage vers le rouge se produit avec la diminution de la taille, ce qui est en contradiction avec les mesures expérimentales réalisées auparavant [96] car dans ce modèle, les effets quantiques liés aux petites tailles des nanoparticules ne sont pas pris en compte.

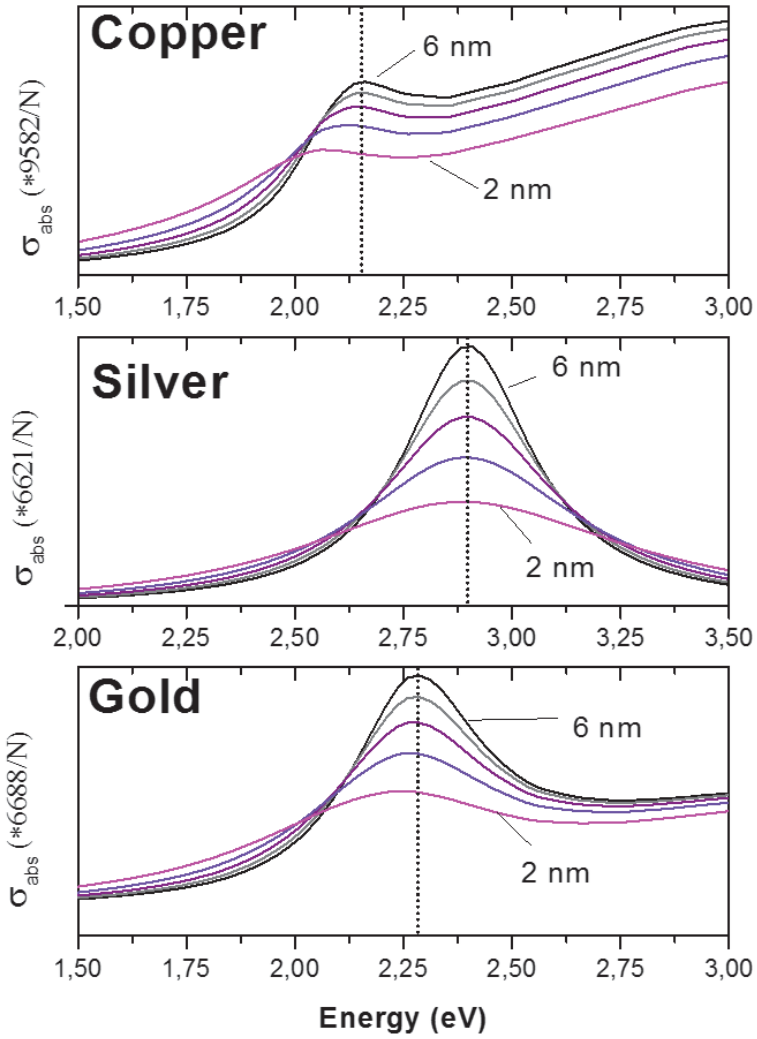


FIGURE 2.6 – Evolution de la section efficace avec la taille pour des nanoparticules de cuivre, d'argent et d'or en matrice d'alumine poreuse ($\varepsilon \approx 2.7$) en prenant en compte la réduction du libre parcours moyen. Ici, pour les trois métaux, le taux de collision moyen Γ_∞ est égal à 0.1 eV et le coefficient de diffusion g à 1 (tirée de [96]).

Modèle semi-quantique

Pour interpréter plus précisément la réponse optique des petits agrégats (pour des tailles inférieures à 5nm), l'équipe a développé un modèle semi-quantique [97, 98, 99] dans le formalisme de l'approximation de la densité locale dépendante du temps (TDLDA). Les principaux ingrédients de ce modèle sont les suivants : le fond ionique de l'agrégat est assimilé à un jellium (consistant à représenter ce fond comme une distribution de charges positives). Ce modèle prend intrinsèquement en compte le phénomène très connu du débordement des

électrons de conduction (généralement appelé "*spill-out*") hors des limites géométriques de l'agrégat, phénomène qui n'est plus négligeable dans le domaine des petites tailles (diamètre < 3nm). Les électrons de conduction sont en effet traités quantiquement et l'écrantage par les électrons d et la matrice environnante sont traités classiquement par le biais de leur fonction diélectrique. De plus, plusieurs corrections supplémentaires peuvent être apportées , telles qu'une diminution de l'écrantage des électrons d sur les électrons sp au voisinage immédiat de la surface de l'agrégat ou une modification de l'indice de la matrice à son interface avec l'agrégat pour rendre compte de la porosité des matrices observée expérimentalement [100]. Ce modèle reproduit assez fidèlement les tendances observées expérimentalement sur des agrégats de métaux nobles purs, et a permis d'interpréter les différences de comportement aux petites tailles de l'or, du cuivre et de l'argent. Il est également applicable aux agrégats bimétalliques alliés [33] ou ségrégés (configurations coeur-coquille sphériques) [31, 101].

2.2.3 Configuration coeur-coquille

Considérons maintenant une nanoparticule sphérique, composée de deux phases bien distinctes dans une configuration type "coeur-coquille" plongée dans une matrice diélectrique transparente de fonction diélectrique ε_m (figure 2.7) et soumise à une excitation électromagnétique. Soient ε_c et ε_{sh} les fonctions diélectriques complexes du coeur et de la coquille, respectivement.

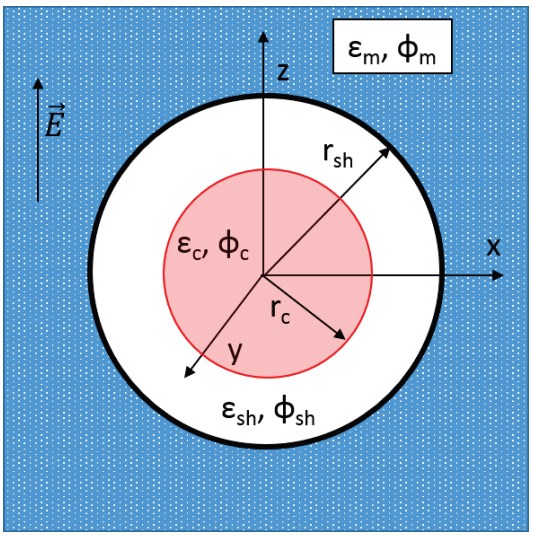


FIGURE 2.7 – Sphère métallique à deux couches concentriques, de rayons r_c et r_{sh}, de fonctions diélectriques complexes ε_c et ε_{sh}, enrobée dans une matrice non-absorbante de fonction diélectrique réelle ε_m. Sous l'action d'un champ $\vec{E}$, des potentiels ϕ_c, ϕ_{sh} et ϕ_m vont être induits dans le coeur, la coquille et la matrice.

Le calcul de sa réponse optique peut être déterminée de manière analytique. La résolution de l'équation de Poisson, en appliquant les conditions aux limites pour chaque interface (coeur/coquille, coquille/extérieur) et dans l'hypothèse d'une séparation brutale à l'interface, permet d'exprimer la section efficace d'absorption optique de l'agrégat. On obtient :

$$\sigma_{abs} = \frac{3\omega\varepsilon_m^{1/2}}{c}(\frac{4}{3}\pi R^3)Im(\frac{(\varepsilon_{sh}-\varepsilon_m)(\varepsilon_c+2\varepsilon_{sh})+f_v(\varepsilon_c-\varepsilon_{sh})(\varepsilon_m+2\varepsilon_{sh})}{(\varepsilon_{sh}+2\varepsilon_m)(\varepsilon_c+2\varepsilon_{sh})+2f_v(\varepsilon_{sh}-\varepsilon_m)(\varepsilon_c-\varepsilon_{sh})}) \tag{2.27}$$

où ε_m représente la fonction diélectrique de la matrice, R le rayon total (coeur+coquille) et f_v le facteur volumique du coeur : $f_v = (\frac{R_c}{R})^3$, avec R_c le rayon du coeur. Il est à noter que ce modèle peut être étendu à des configurations multi-couches. L'ajout d'interfaces supplémentaires va en revanche complexifier l'expression de la section efficace d'absorption, mais permet de reproduire certaines situations réelles, comme par exemple la formation d'une couche d'oxyde autour de l'agrégat.

2.2.4 Structures asymétriques

Les nanoparticules bimétalliques peuvent également présenter des configurations chimiques moins symétriques que les configurations coeur-coquille ou les alliages homogènes. A l'influence de la configuration chimique sur la réponse optique s'ajoute celle de la géométrie de l'agrégat quand elle dévie d'une sphère parfaite.

Effets de géométries : nanoparticules ellipsoïdales

La réponse optique d'une nanoparticule ellipsoïdale ayant trois axes principaux de déformation de longueur a,b,c selon ls axes x,y,z respectivement peut être calculée de manière analytique dans l'approximation quasi-statique car elle présente une symétrie suffisante. Ainsi, pour une nanoparticule de fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ plongée dans un milieu diélectrique transparent de fonction diélectrique réelle ε_m et soumise à une excitation électromagnétique, l'équation de Poisson peut être résolue en coordonnées ellipsoïdales en tenant compte de l'interface métal/matrice et donne accès à la section efficace d'absorption optique. Pour une lumière polarisée selon x,y,ou z, on écrit :

$$\sigma_{abs} \simeq \sigma_{ext} = \frac{\omega\varepsilon_m^{3/2}}{c}\frac{V_{ell}}{L_i^2}\frac{\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega)+\frac{1-L_i}{L_i}\varepsilon_m)^2+\varepsilon_2^2} \tag{2.28}$$

où $V_{ell} = 4/3\pi abc$ et L_i sont le volume de l'ellipsoïde et ses facteurs géométriques selon les trois axes ($i = x, y, z$) tels que :

$$L_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{du}{(u + l_i)^2 \sqrt{(u + a^2)(u + b^2)(u + c^2)}} \tag{2.29}$$

avec $l_x = a$, $l_y = b$, $l_z = c$ et $L_x + L_y + L_z = 1$. En prenant $L_i = 1/3$ et $a = b = c$, on retrouve la section efficace d'absorption de la sphère. Pour une lumière non polarisée, la réponse optique présente trois résonances correspondant chacune à l'oscillation des électrons selon un axe principal de l'ellipsoïde. Les trois résonances dépendent du facteur géométrique L_i et se produisent pour :

$$\omega^i_{RPS} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_1^{IB}(\omega_{RPS}) + \frac{1-L_i}{L_i}\varepsilon_m}} \tag{2.30}$$

Pour une géométrie sphéroïdale qui possède deux axes de même longueur et un troisième différent (a=b<c :*prolate* ou a=b>c :*oblate*), les facteurs géométriques peuvent être directement reliés au rapport d'aspect $\eta = c/a$ de l'objet. Comme l'un des axes est dégénéré, on aura seulement deux résonances qui ne dépendront que du rapport d'aspect et non de la taille. La figure 2.8 représente la section efficace d'absorption de trois nanosphéroïdes de même volume (V=20nm^3) pour trois rapports d'aspects différents.

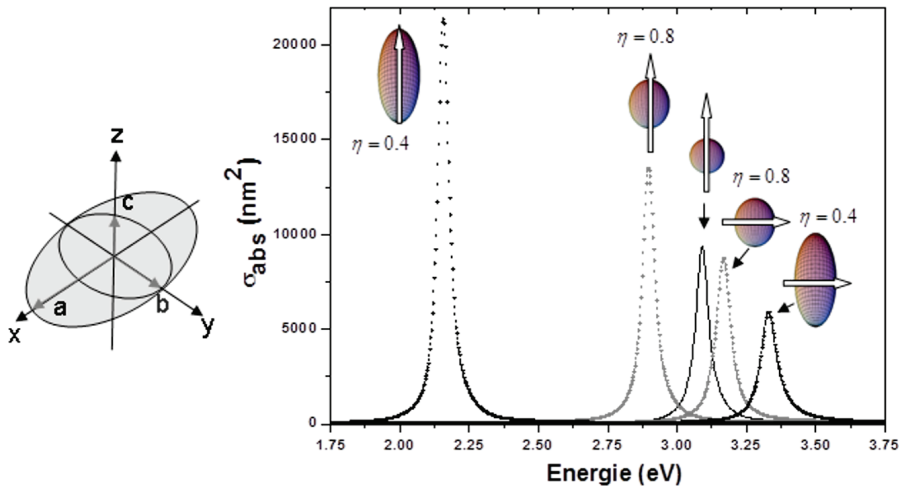


FIGURE 2.8 – Evolution de la position spectrale de la RPS en fonction du rapport d'aspect d'un sphéroïde de volume constant V=20nm^3 et selon une polarisation transverse ou longitudinale de la lumière.

Pour la sphère (η = 1), on a une seule résonance. Lorsque le rapport d'aspect diminue, on constate un décalage vers le rouge de la résonance de l'axe long lorsque la lumière excitatrice est polarisée selon cet axe, et l'effet inverse sur la RPS de l'axe court est observé pour une polarisation transverse. Pour des nanoparticules suffisamment grandes pour êtres sondées

optiquement de manière individuelles, il est possible d'exciter ces résonances séparément en polarisant la lumière selon le petit ou grand axe [102, 103, 104].

Systèmes à deux phases

Les nanoparticules avec un arrangement "coeur excentré"-coquille ou "Janus" ne présentent plus de symétrie suffisantes pour que leur réponse optique soit calculée dans l'approximation quasi-statique. Pour cela, l'utilisation de méthodes numériques est nécessaire. Nos calculs ont été réalisés par la méthode des éléments finis, à l'aide du logiciel COMSOL. La figure 2.9 représente la réponse optique d'un agrégat $Cu_{50}Ag_{50}$ pour les différentes configurations que nous venons de citer (coeur-coquille, Janus, coeur excentré-coquille) [31].

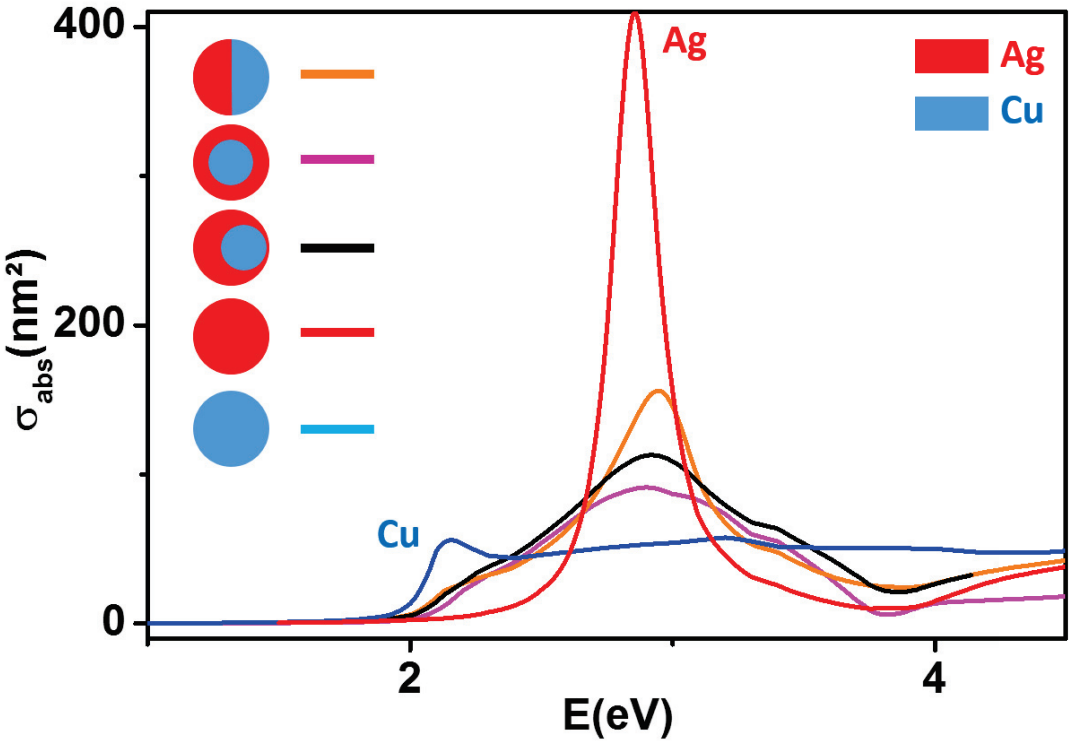


FIGURE 2.9 – Calcul de la réponse optique d'un agrégat $Cu_{50}Ag_{50}$ noyé en matrice d'alumine pour différentes configurations ségrégées. Le rayon de l'agrégat a été fixé à 5nm [31]. La fonction diélectrique de l'argent et du cuivre sont issues des tables de Palik [105], sans prise en compte d'effets de taille.

Selon les différentes configurations, on observe un léger décalage en énergie de la résonance, ainsi que des effets d'élargissement, d'amortissement, et une dissymétrie du pic de résonance. On peut également constater que la position du coeur dans une configuration coeur-coquille n'influe que très peu sur la réponse optique (spectres violet et noir sur

la figure2.9 pour un coeur centré et excentré, respectivement) 2.9. En revanche, dans les configurations "Janus", on voit que deux résonances apparaissent à des positions spectrales proches de celles du cuivre et de l'argent pur.

2.2.5 Les nanoalliages M-Ag : choix de l'argent comme matériau plasmonique

Des trois métaux nobles présentant une RPS dans le domaine du visible, il apparaît que l'argent est celui dont la RPS est la plus intense comme nous pouvons le voir sur la figure 2.10.a.

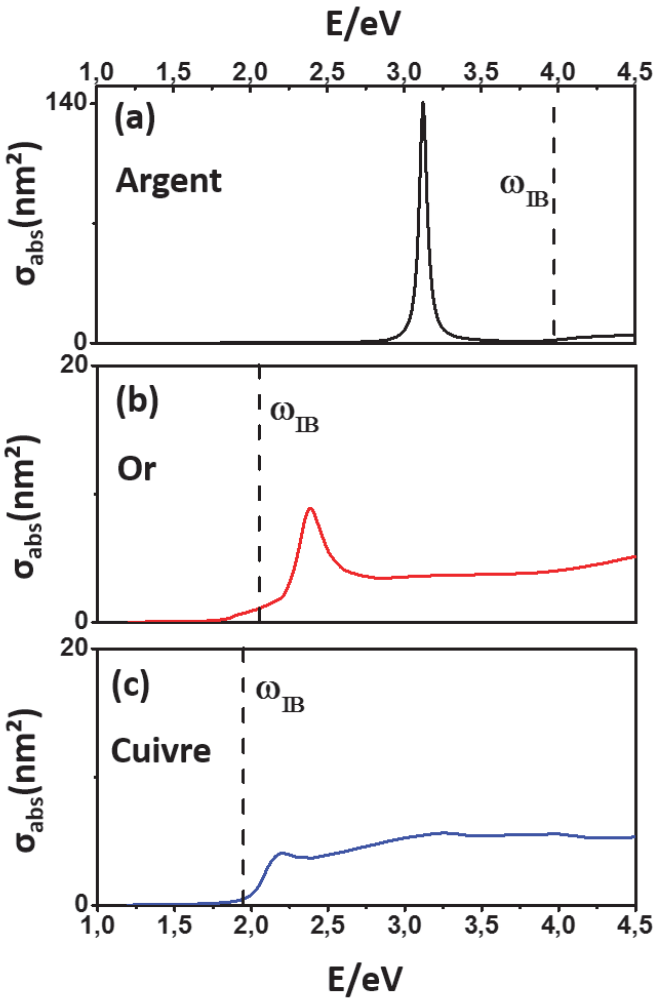


FIGURE 2.10 – Calcul de la réponse optique d'agrégats purs d'argent (a), d'or (b) et de cuivre (c) noyés en matrice de silice ($\epsilon_m(SiO_2) = 2.14$) pour un rayon de 2.5 nm dans l'approximation dipolaire. Les pointillés représentent le seuil de transition du domaine des interbandes.

Cette particularité est due à l'écart relativement élevé entre l'énergie de la RPS et de son seuil

interbande, contrairement à l'or (figure 2.10.b) et au cuivre (figure 2.10.c). En effet, la RPS de ces deux métaux est fortement atténuée par leur couplage avec le continuum des transitions interbandes, notamment le cuivre où la résonance émerge à peine. Le couplage de la RPS des métaux nobles avec leur continuum respectif des interbandes est accru par un décalage de la RPS vers les hautes énergies quand ils sont mélangés avec un métal de transition. La RPS de l'argent étant initialement assez éloignée du seuil interbande, ce décalage sera moins critique et la RPS sera encore observable, comme illustré pour les systèmes Ni-Au et Ni-Ag sur la figure 2.11.

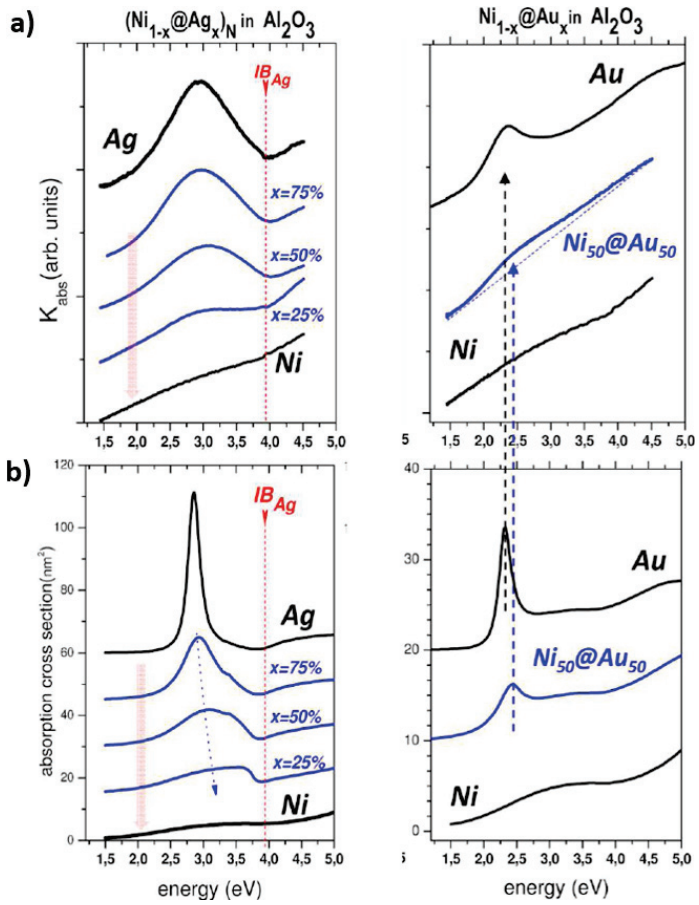


FIGURE 2.11 – (a) Spectres d'absorption optique expérimentaux de systèmes Ni@Ag et Ni@Au encapsulés dans de l'alumine ($\varepsilon(Al_2O_3) = 2.7$) pour différentes stœchiométries. (b) Calculs réalisés dans le formalisme de Mie en utilisant les fonctions diélectriques expérimentales du "bulk"[30, 93] et une configuration coeur-coquille.

2.3 Plasmonique environnementale : la RPS comme une sonde de la réactivité des nanostructures

Depuis de nombreuses années, les nanomatériaux ont fait l'objet de travaux théoriques et expérimentaux visant à comprendre et à étudier leurs propriétés physico-chimiques, qui diffèrent de leurs équivalents à l'échelle macroscopique. L'étude de leur réactivité en surface, exaltée par la proportion d'atomes de moindre coordination en surface, a suscité beaucoup d'intérêts, notamment dans le domaine de la catalyse. De fait, de nombreux dispositifs ont été développés afin d'étudier ces propriétés de réactivité dans des conditions environnementales propices à la catalyse. On peut par exemple citer la spectrométrie photoélectronique induite par des rayons X [106], ou la microscopie électronique environnementale qui a été utilisée lors de nos études et sur laquelle nous reviendrons sur le chapitre concernant les techniques expérimentales. Cependant, l'utilisation de rayons X ou d'électrons à hautes énergies ont tendance à perturber les systèmes étudiés à cause de fortes interactions entre les atomes ou les électrons et les particules-sondes. Un autre axe a été développé à la fin des années 1990, exploitant la sensibilité de la RPS des nanoparticules de métaux nobles à leur environnement local. En effet, des processus physiques ou chimiques qui se produisent au voisinage de la surface du nano-objet peuvent modifier localement la polarisabilité des nanoparticules plasmoniques et se reflètent directement par un déplacement spectral de la RPS. Les expériences basées sur cette sensibilité de la RPS à l'environnement sont appelées *plasmonic sensing* (ou "détection plasmonique") et ont fait l'objet de nombreuses publications [107, 108, 109, 110, 111]. Le *plasmonic sensing* est particulièrement utilisé pour étudier les propriétés catalytiques des nanoparticules en environnement gazeux ou la détection de molécules dans l'utilisation de nanomatériaux comme biocapteurs en milieu liquide. Dans ce type d'expériences, deux configurations sont possibles : (i) le matériau plasmonique est le matériau dont la réactivité veut être étudiée (plasmonique directe) (figure 2.12.a), (ii) le matériau plasmonique est inerte et situé au voisinage d'un autre matériau. La RPS du matériau plasmonique est utilisée afin de sonder la réactivité de ce matériau adjacent (plasmonique indirecte) (figure 2.12.b). Dans les deux méthodes, le but est de mettre en évidence ces processus et éventuellement de suivre leur cinétique en étudiant les modifications qu'ils induisent sur la RPS (position et largeur spectrale, intensité du pic de résonance) comme montré schématiquement sur la figure 2.12.c.

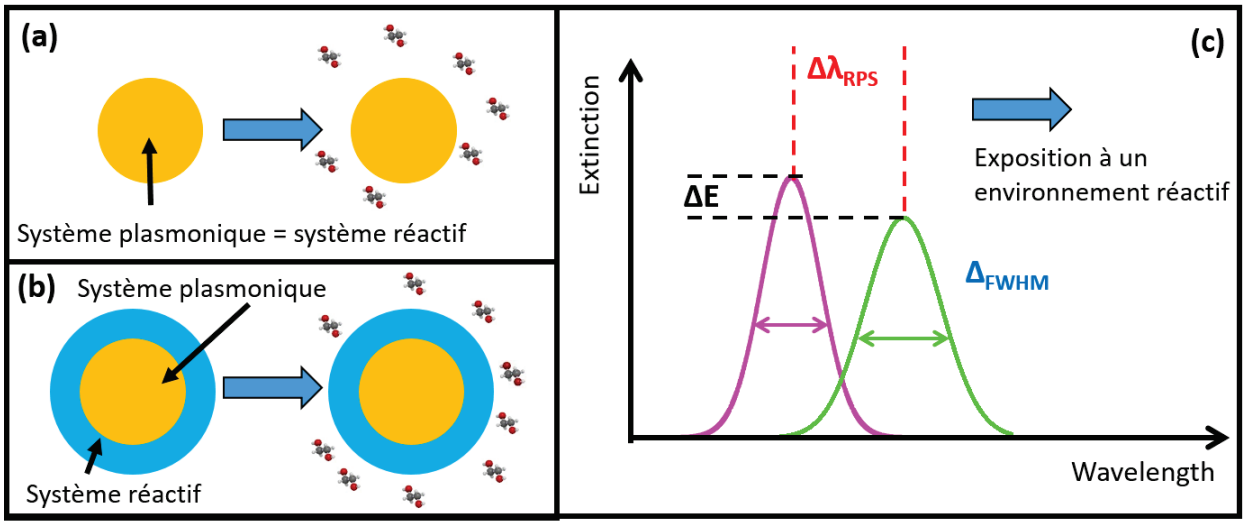


FIGURE 2.12 – Principe de la plasmonique directe (a) et indirecte (b). Illustration de l'évolution de la RPS avant (violet) et pendant (vert) l'exposition à un environnement réactif. Plusieurs caractéristiques de la RPS vont être modifiées et ainsi être utilisées comme observables de la réactivité ou de la restructuration du matériau étudié.

2.3.1 Plasmonique directe

Dans cette approche, le matériau plasmonique est également le matériau dont on veut sonder la réactivité chimique. Les métaux nobles et particulièrement l'or et l'argent présentent une RPS intense située dans le domaine optique. Cependant, d'autres métaux (trivalents, alcalins, métaux de transition) présentent également une RPS aux petites tailles (<10nm), mais elle est souvent plus difficile à sonder car plus large et moins intense que celle des métaux nobles. De plus, la plupart des métaux autres que les métaux nobles (Au, Ag, Pt) s'oxydent rapidement sous la forme de nanoparticule et peuvent perdre leur caractère métallique, induisant une disparition de la RPS. Par ailleurs, des métaux comme les trivalents par exemple présentent une RPS intense dans l'UV, mais les utiliser comme sondes plasmoniques est plus délicat avec des dispositifs généralement conçus pour le domaine optique. Concernant les métaux de transition, métaux les plus utilisés dans le domaine de la catalyse, ils présentent généralement une RPS fortement atténuée par le continuum des transitions IB qui domine leur spectre d'absorption dans le visible.

Il est néanmoins possible de jouer sur la taille et le rapport d'aspect pour faire émerger des RPS vers les plus basses énergies. Utiliser des nanoparticules de grande taille (de quelques dizaines de nanomètres) permet de ralentir l'oxydation qui ne se produira qu'en surface. En jouant sur le rapport d'aspect, on peut également faire émerger une RPS dans le domaine optique en excitant le mode de résonance selon l'axe long de la nanoparticule. Ainsi,

des nanodisques d'une centaine de nanomètres de diamètre et d'une épaisseur de différents métaux de transition (Pt, Pd, Ni, Al, Cr, Sn) présentent une RPS située dans le visible (entre 2 et 3 eV), mais qui sont toutefois moins intenses que des nanodisques de mêmes dimensions d'or et d'argent [112, 113].

La première étude exploitant les propriétés plasmoniques des métaux a été réalisée par Englebienne qui a mesuré des variations d'absorbance sur des nanoparticules d'or de 40 nm en phase liquide lorsqu'elles étaient mises en contact avec différents types d'antigènes [114]. Ces antigènes forment des liaisons chimiques avec le ligand entourant les nanoparticules, ce qui a pour conséquence de modifier l'indice diélectrique de l'environnement des nanoparticules. Ces variations sont directement reflétées dans l'intensité du pic de la LSPR et traduisent la quantité de liaisons formées entre les antigènes et le ligand[114]. Plus récemment, notre équipe a étudié la photo-oxydation de nanocubes d'argent d'une quarantaine de nanomètres à l'échelle de la nanoparticule individuelle (figure 2.13).

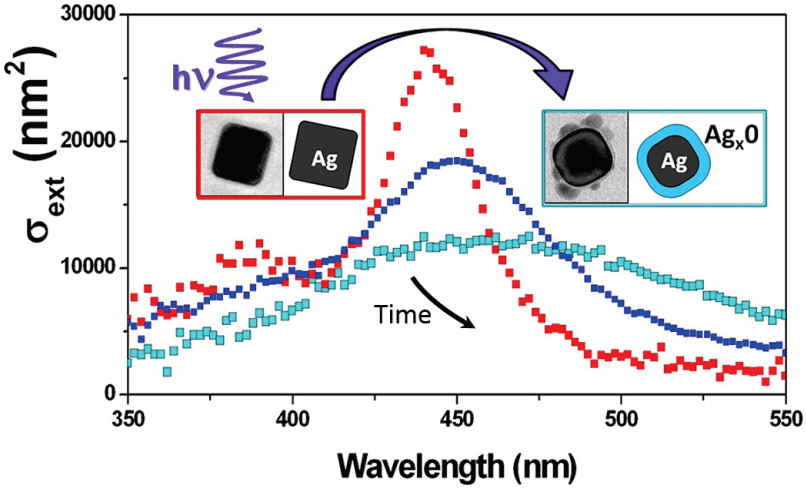


FIGURE 2.13 – Evolution de la RPS d'un nanocube d'argent sous atmosphère oxydante et sous exposition continue à un faisceaux lumineux focalisé. Un décalage vers le rouge, un élargissement et une atténuation sont mis en évidence avec la durée d'exposition. Les spectres ont été enregistrés *in situ* à différents temps d'exposition (0 h, rouge ; 20h, bleu ; 32h, vert) [104]. on note un rognage du cube après oxydation par MET.

Bien que l'argent soit un métal noble, il s'oxyde en présence d'oxygène et ce processus peut être accéléré par l'exposition continue à une source lumineuse UV, focalisée sur la nanoparticule. Plusieurs paramètres ont été étudiés, tels que l'influence de l'enrichissement en oxygène de l'atmosphère, la gamme spectrale utilisée pour la photo-oxydation et l'influence du surfactant. Il a été notamment montré que la photo-oxydation est principalement due au rayonnement UV et est plus rapide si l'atmosphère est enrichie en oxygène. De plus, l'utilisation du PVP comme surfactant, qui est formé de longue chaînes de carbone qui vont

"s'enrouler" autour de la nanoparticule, confère une meilleure protection contre l'oxydation que le citrate. L'oxydation de ces objets induit également un rognage des cubes, confirmé par des observations en MET.
Des systèmes plus complexes ont été également été étudiés par plasmonique directe aux grandes tailles. Ainsi, Malasi et al. ont étudié la cinétique d'oxydation de l'argent dans une assemblée de nanoparticules de Co/Ag d'une centaine de nm par le biais de la largeur spectrale de la résonance, et ont montré que cette vitesse d'oxydation diminuait avec l'augmentation de la composition initiale de cobalt dans les nanoparticules [115].
En utilisant deux matériaux au sein d'une nanoparticule, le premier générant une RPS et le second intéressant pour sa réactivité, on voit que l'on pourra sonder la réactivité du second via l'évolution de la RPS du premier. De cette manière, les processus d'oxydation de systèmes bimétalliques (Cu/Ag, In/Ag) ont été étudiés aux petites tailles (<10nm) par l'équipe [31, 101]. La réponse optique *ex situ* sur une grande population a été réalisée après synthèse et après recuit sous atmosphère d'hydrogène pour des agrégats Cu_xAg_{1-x} et $Ag_{50}In_{50}$. Les variations de l'énergie de la RPS observées sont caractéristiques d'une oxydation partielle ou totale des agrégats (notamment du cuivre et de l'indium).

2.3.2 Plasmonique indirecte

L'autre approche permettant d'exploiter la sensibilité de la RPS est de séparer spatialement le capteur (ou la nano-antenne) plasmonique et le matériau dont on veut sonder la réactivité. Ce dernier est néanmoins situé dans une zone influençant la réponse plasmonique de la nano-antenne (zone de champ proche optique). Donc ici, le matériau plasmonique va être utilisé comme une sonde des réactions subies par le matériau d'étude en environnement réactif, qui seront répercutées sur l'énergie et la forme de la RPS. De plus, il est possible de "contrôler" la distribution spatiale du champ électrique en modifiant la morphologie de la sonde plasmonique (figure 2.14.A et B). Typiquement, un échantillon pour la plasmonique indirecte se compose (i) d'une sonde plasmonique, comme l'or par exemple, pour sa très faible réactivité et sa forte réponse optique, (ii) une couche de diélectrique transparente et très fine, déposée sur les nano-antennes pour les protéger et éviter un contact direct avec le matériau à sonder, (iii) le matériau à étudier en environnement réactif et qui peut adopter plusieurs formes (nanoparticules, film mince nanostructuré,...) et qui se trouve dans la zone de sensibilité du plasmon, (2.14.C). Bien entendu, de nombreuses autres configurations existent, adaptées à des études spécifiques comme par exemple les échantillons produits par

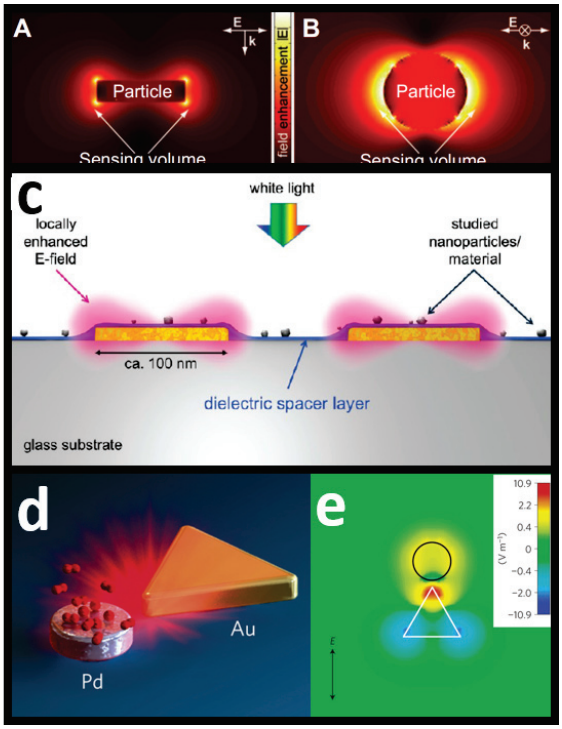


FIGURE 2.14 – Calcul de la section efficace d'extinction de deux nanoparticules d'or aux géométrie différentes : (A) un dimère et (B) une sphère par la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD). Le code couleur met en évidence le caractère localisé du champ électrique amplifié à la longueur d'onde de la RPS, selon la géométrie [116]. (c) Exemple de configuration pour la plasmonique indirecte [116]. (d) Illustration de la configuration réalisée par Liu et al. pour sonder l'absorption d'hydrogène par le palladium via la réponse plasmonique du nanoprisme d'or. (e) Distribution spatiale du champ associée à cette configuration [117]

Liu et al. [117] qui ont étudié l'absorption d'hydrogène d'un nanodisque de palladium situé à proximité d'un nanoprisme d'or. La géométrie du capteur (nanoprisme dans la figure 2.14.d et e) offre une "surface de sonde plasmonique" originale, qui a permis de déterminer la sensibilité de la RPS selon la distance entre la nano-antenne à base d'or et le nanodisque de palladium. De plus, la formation d'hydrure de palladium, métal très utilisé pour le stockage d'hydrogène, a ainsi pu être suivie par les variations induites sur la RPS d'un senseur unique, à différentes pressions d'hydrogène.

Les applications de la plasmonique indirecte sont nombreuses et variées. Son premier intérêt est qu'elle n'est pas restreinte à l'étude de matériaux plasmoniques, et qu'elle peut être étendue à une large gamme de classes de matériaux tels que des métaux non nobles, des polymères ou encore des matériaux inorganiques. Elle permet également de s'affranchir des contraintes expérimentales liées à la petite taille de certains objets à étudier. Ainsi, Langhammer et al. [118] ont étudié *in situ* le frittage de nanoparticules de platine de 3 nm en

utilisant des dimères d'or comme sonde plasmonique, et ont pu identifier le mûrissement d'Ostwald comme principal mécanisme de frittage.

2.3.3 Limites de la plasmonique environnementale aux petites tailles

La sonde plasmonique *in situ* offre donc une large gamme de possibilités. L'approche directe est néanmoins limitée à l'étude de matériaux plasmoniques ou mixtes avec au moins un constituant "plasmonique". La plasmonique indirecte permet de s'affranchir de cette contrainte. Néanmoins, cette approche ne permet de mesurer que des variations relatives de la position et de la forme de la RPS, induites par un processus se produisant proche de la sonde, nous informant ainsi sur le déroulement de ce processus et de sa cinétique, mais pas sur la *nature* de ce processus. C'est pourquoi l'approche de la sonde plasmonique en environnement réactif nécessite d'être couplée à une autre méthode de caractérisation, comme la microscopie électronique environnementale.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé les outils nécessaires à la modélisation des propriétés optiques (plasmoniques) de nanoalliages, qui permettent d'extraire des informations sur leur structure, leur arrangement chimique et la nature de leur environnement proche, et décrit les applications permettant d'exploiter la RPS dans le cadre de suivi *in situ* de la réactivité de nano-matériaux par une approche directe ou indirecte. Au cours de ces trois années, nous avons développé un dispositif de spectroscopie *in situ* ultra-sensible et compatible avec les deux approches. Plus précisément, ce dispositif permet de réaliser une approche directe ou indirecte sur un même échantillon. Néanmoins, les mesures optiques (provenant de l'une ou l'autre approche) sont réalisées sur une large population de nanoparticules et sont insuffisantes à la caractérisation complète de la réactivité des nanoparticules que nous avons étudiées. C'est pour cela que nous avons complété les résultats optiques par un suivi *in situ* de la réactivité de nanoparticules individuelles par microscopie électronique à transmission environnementale (METET). Ces dispositifs ainsi que la méthode de synthèse des agrégats seront l'objet du prochain chapitre.

Chapitre 3

Techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des dispositifs expérimentaux de synthèse et de caractérisation des agrégats bimétalliques. Nous évoquerons en premier lieu la méthode d'élaboration des échantillons pour la spectroscopie et pour la microcopie électronique. En deuxième partie, le dispositif de spectroscopie *in situ* que nous avons développé au cours de ces trois années sera présenté, puis nous clorons ce chapitre par la description du microscope électronique à transmission environnemental que nous avons utilisé dans le cadre de suivi *in situ* d'agrégats individuels.

3.1 Synthèse des agrégats : production d'agrégats en phase gazeuse

Les échantillons que nous avons étudiés ont été produits à la Plate-forme Lyonnaise de Recherche sur les Agrégats (PLYRA). Cette plate-forme est spécialisée dans la production d'agrégats en phase gazeuse par vaporisation laser. Un schéma du dispositif ainsi que quelques photos sont montrés sur la figure 3.1. Ce dispositif peut être divisé en quatre parties : 1/ la source d'agrégats, 2/ le quadrupôle électrostatique pour la sélection en taille, 3/la mesure précise de la taille par temps de vol, 4/ la chambre de dépôt.

3.1.1 Production d'agrégats : source à vaporisation laser à flux continu de gaz

La chambre source (zone 1 sur la figure 3.1) est l'enceinte où sont formés les agrégats. Cette enceinte est maintenue sous vide secondaire (de l'ordre de 10^{-7} mbar avant la production d'agrégats) par une pompe à diffusion reliée à des pompes primaires. Dans l'enceinte se

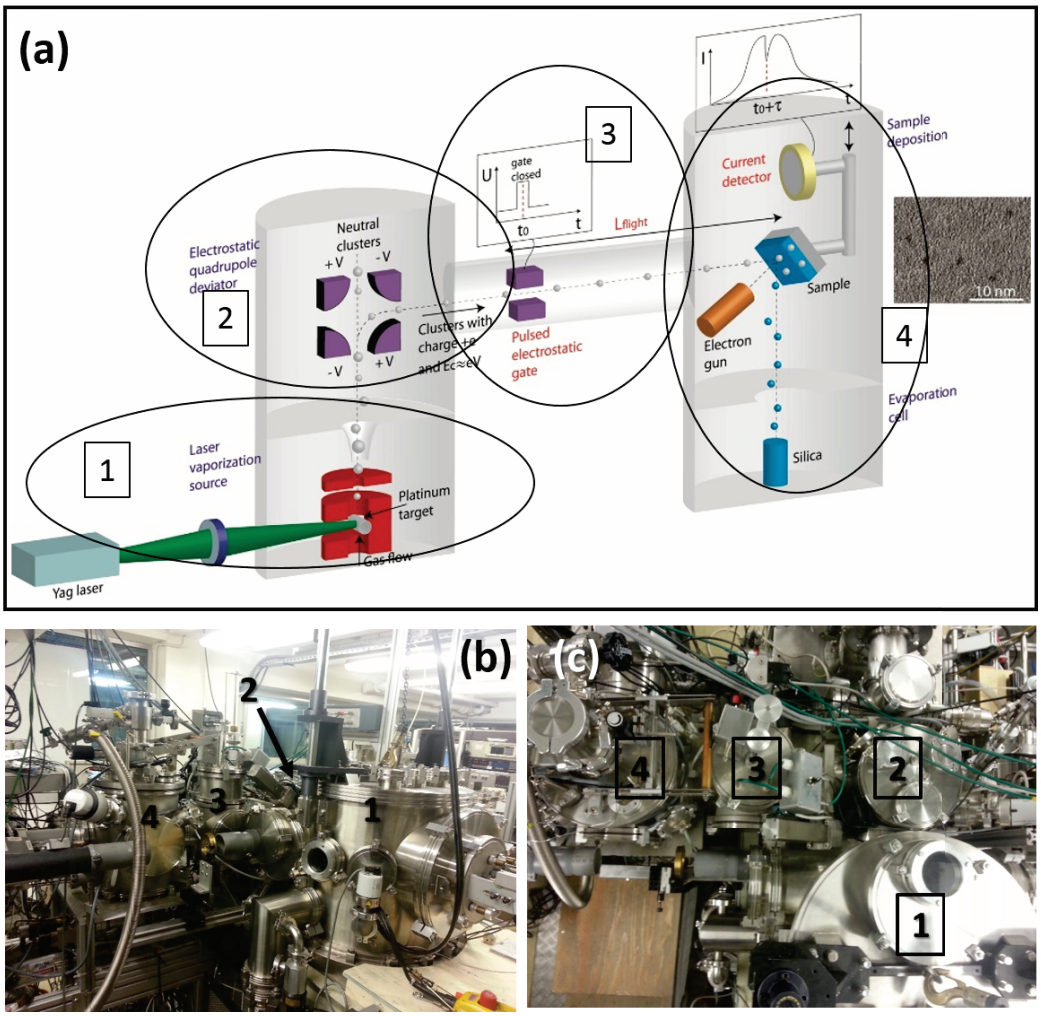


FIGURE 3.1 – (a) Schéma de la source d'agrégats utilisée. Les chiffres visibles sur les photos correspondent aux mêmes parties que sur le schéma.(b) vue d'ensemble ; (c) vue de haut.

trouve un bloc source (avec sa cible en forme de tige métallique cylindrique d'un diamètre de 3mm et d'une longueur de 5 cm, figure 3.2). La seconde harmonique d'un laser pulsé Nd^{3+} :YAG (532 nm) est focalisée à la surface du barreau cible (entraîné dans un mouvement hélicoïdal par un moteur externe), générant ainsi un plasma atomique, en présence d'un flux continu de gaz neutre (hélium, argon ou un mélange des deux) et sous une pression de quelques dizaines de millibars dans la source mesurée par un capteur de pression. Des collisions vont se produire entre les atomes et les ions métalliques du plasma et les atomes du gaz neutre, déclenchant ainsi la nucléation d'agrégats qui diminue la densité d'atomes jusqu'à ce que la probabilité de collisions supplémentaires ne soit plus significative. Le mélange agrégats+gaz subit ensuite une détente adiabatique à travers une buse conique et sort de la chambre source sous la forme d'un jet supersonique vers le quadrupôle. Dans le cas

où le barreau est un alliage, cette méthode, également appelée dépôt d'un faisceau d'agrégats à basse énergie (ou *Low Energy Cluster Beam Deposition*, LECBD [119]) est connue pour favoriser la croissance de nanoparticules ayant une composition moyenne identique à celle du barreau cible [120].

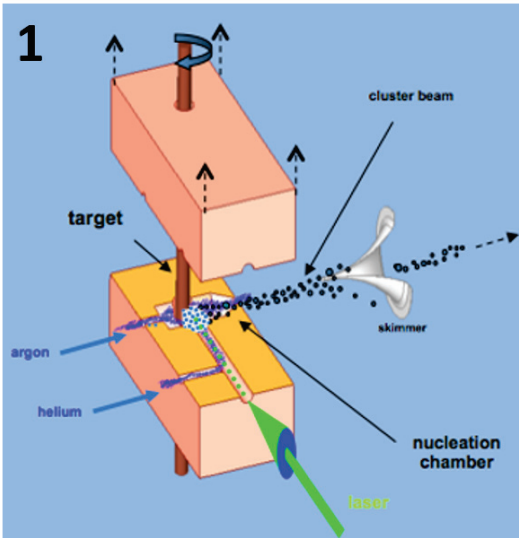


FIGURE 3.2 – Illustration du bloc source (voir le texte) et principe de production d'agrégats.

3.1.2 Sélection en taille : déviateur quadrupolaire électrostatique

La dispersion en taille des agrégats du jet supersonique en sortie de la chambre source est assez élevée (environ 50%). Afin de réduire cette dispersion et d'étudier plus précisément les propriétés des agrégats avec leur taille (structure, réponse optique, voir les chapitres précédents), l'équipe a développé un dispositif de tri en taille [121] sur les agrégats ionisés qui constituent environ 5% des agrégats produits. Un schéma de ce dispositif est présenté sur la figure 3.3. Le jet supersonique entre dans un déviateur quadrupolaire statique composé de quatre électrodes en quart de cylindre polarisées alternativement +/- U, U étant la tension appliquée (la gamme de tension applicable est comprise entre 50 et 1200V environ). Les agrégats ionisés ayant une énergie cinétique $E_C = eU = 1/2mv_0^2$ (au vu des mesures expérimentales réalisées auparavant, v_0 est compris entre 500 et 600 m/s, quelle que soit la taille des agrégats) vont être déviés de 90° de leur trajectoire et dirigés vers la chambre de dépôt (zone 4, figure (3.1)). Connaissant leur énergie cinétique et leur vitesse, il est simple de remonter à la masse des agrégats sélectionnés et d'en déduire leur taille. Des lentilles électrostatiques sont placées en entrée et en sortie du déviateur afin de collimater et mettre

en forme le jet d'agrégats pour améliorer son recouvrement avec la zone de dépôt [122]. En modifiant la tension appliquée aux électrodes, il est possible de déplacer la fenêtre de sélection énergétique. Le déviateur permet de diminuer la dispersion de la distribution en taille des agrégats déposés et d'atteindre une dispersion de l'ordre de 8%.

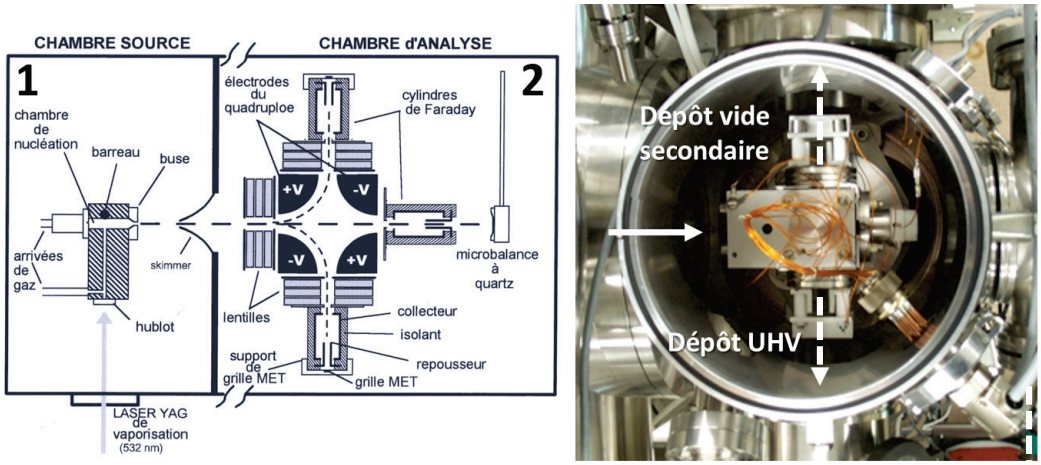


FIGURE 3.3 – Illustration de la chambre du déviateur (zone 2) . Selon la polarité appliquée aux lentilles, les agrégats seront orientés vers le temps de vol et la chambre de dépôt sous vide secondaire (zones 3 et 4 respectivement sur la figure 3.1), ou vers une chambre de dépôt sous ultra-vide. Sur la photo, le déviateur est placé dans son enceinte selon la même orientation que sur le schéma. La flèche continue blanche représente la direction du faisceau d'agrégats en sortie de source. Les flèches en pointillés blanches montrent l'orientation des agrégats en sortie du déviateur.

3.1.3 Mesure de la taille : spectrométrie de masse à temps de vol

À la sortie de la chambre déviateur, la taille des agrégats sélectionnés est mesurée par deux méthodes. Avant de décrire ces techniques, il faut souligner que le laser pulsé produit un jet discontinu constitué de paquets d'agrégats espacés d'une distance dépendant de la fréquence de répétition du laser et de leur vitesse. La première méthode de détection consiste à générer une impulsion de tension entre deux plaques orientées parallèlement au faisceau d'agrégats, de manière à dévier une partie du jet, et ainsi former un "trou" dans le paquet d'agrégats. En fin de trajectoire, en sortie de la chambre de dépôt, les agrégats sont post-accélérés juste avant d'être détectés par une galette de microcanaux. Le courant d'électrons secondaires généré par les paquets d'agrégats est détecté en sortie de galette par un écran phosphorescent, permettant de visualiser en temps réel le profil spatial du faisceau. Le signal

est également mesuré au niveau de l'écran et converti en tension pour être visualisé sur un oscilloscope synchronisé avec le laser, permettant de visualiser la position temporelle du trou, et de remonter à la vitesse des agrégats, et donc à leur taille. Une mesure plus fine de la taille des agrégats peut être réalisée par un temps de vol de type Wiley-Maclaren([4]) avec les plaques dites d'accélération et d'extraction orientées perpendiculairement par rapport au faisceau d'agrégats. Le principe est le même, à la différence que les agrégats situés entre les plaques au moment où des pulses de tension sont appliqués sur celles-ci, vont être accélérés et non déviés. Ainsi, ce n'est pas un trou que l'on va visualiser sur l'oscilloscope mais un pic de courant. La mesure par le temps de vol dépend de la tension appliquée, mais également de la vitesse axiale des agrégats que l'on peut déterminer a posteriori.

3.1.4 Chambre de dépôt sous vide secondaire

Dans la chambre de dépôt (zone 4), un porte-échantillon à trois étages (figure 3.4.a) se trouve sur la trajectoire du faisceau d'agrégats. Le premier étage contient une pastille en inox permettant une mesure grossière de courant. Le deuxième étage du porte-échantillon correspond à la position "dépôt", où se trouve le substrat sur lequel sont déposés les agrégats et est orienté à 45° par rapport au faisceau d'agrégats. Ce substrat peut être une grille adaptée aux observations en microscopie électronique, ou un suprasil (silice fondue), substrat transparent utilisé pour les mesures optiques. Enfin, le dernier étage est un cylindre conducteur de 3mm de diamètre, maintenu par un croisillon de fils fins de tungstène et permettant une mesure plus localisée du courant. Ce mesureur est particulièrement approprié pour les dépôts sur grille de microscopie car sa surface de collection est la même que celle d'une grille. Ainsi on déplace manuellement le porte-échantillon pour aligner l'un des étages avec le faisceau d'agrégats.

L'élaboration d'un échantillon en optique nécessite de réaliser un co-dépôt des agrégats en matrice transparente (silice ou alumine). Pour cela, l'échantillon est également orienté à 45% par rapport au faisceau de la matrice (figure 3.4.b). Le co-dépôt en matrice répond à trois problématiques : (i) la spectroscopie optique des petits agrégats nécessite une densité optique suffisante, ce que n'offre pas une simple couche d'agrégats, (ii) un dépôt prolongé sans matrice induit inévitablement de la coalescence post dépôt, augmentant la dispersion en taille et en morphologie, et (iii) la matrice, bien que poreuse, protège partiellement les agrégats sensibles à l'oxydation lors de la mise à l'air de l'échantillon. De plus, le taux de dépôt de la matrice est ajusté afin que la concentration d'agrégats dans l'échantillon ne dépasse

pas 5 % et pouvoir ainsi éviter toute interaction entre les agrégats. Des caches métalliques sont ajoutés sur les bords de la surface de dépôt afin de créer des ombrages, obstruant une partie de chaque faisceau. Des zones aux compositions différentes sont ainsi formées (figure 3.4.c). Nous justifierons ces configurations singulières dans la partie dédiée au dispositif de spectroscopie optique.

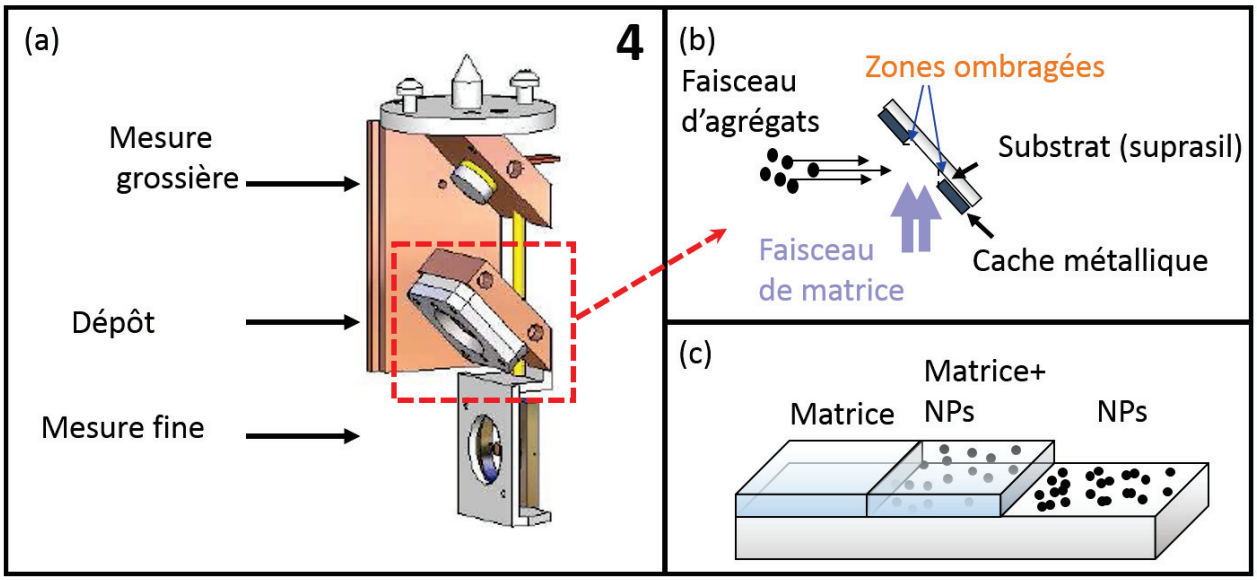


FIGURE 3.4 – (a) Schéma du porte-échantillon à trois étages. (b) Illustration du co-dépôt agrégats+matrice à 45°.(c) Schéma de l'échantillon après dépôt (l'acronyme NPs signifie nanoparticules).

3.1.5 Chambre de dépôt sous ultra-vide

Il est également possible de déposer des agrégats triés en taille dans une chambre de dépôt sous ultra-vide (UHV). Elle est située dans le même axe que la chambre de dépôt sous vide secondaire, mais de l'autre côté du déviateur (figure 3.3.b). Il suffit d'inverser la polarité des quarts de cylindre du déviateur pour diriger les agrégats dans la direction opposée à celle de la chambre de dépôt sous vide secondaire. Les mêmes conditions de dépôt sont réalisables (co-dépôt en matrice, sur un suprasil ou une grille de microscopie). Elle présente de plus l'avantage d'offrir un "meilleur" vide (de l'ordre de 10^{-10} mbar) et permet également de déposer une couche de carbone après dépôt pour protéger de l'oxydation les échantillons d'agrégats. L'ajout d'une couche de carbone peut être approprié pour l'étude des agrégats en microscopie électronique mais ne peut être utilisé comme matrice pour des échantillons d'optique du fait de ses propriétés absorbantes.

3.2 Spectroscopie *in situ* à modulation spatiale

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les expériences de plasmonique directe ou indirecte étaient un moyen de suivre *in situ* la réactivité de nanomatériaux. Ces expériences nécessitent néanmoins une détection suffisamment résolue (i) spectralement pour observer des faibles variations de la réponse plasmonique et (ii) temporellement dans le cas de suivi de la cinétique de réactions dans des temps suffisamment courts. Afin de s'affranchir des effets de distributions de taille et de morphologie sur la réponse optique de nanoparticules, l'équipe AGNANO a développé, il y a une dizaine d'années, un dispositif de détection optique de particules individuelles basé sur la spectroscopie à modulation spatiale (SMS). Cette méthode de spectroscopie, couplée à des observations en MET, a permis de corréler la section efficace d'extinction absolue d'une nanoparticule ou d'un nano-objet individuel à sa taille et sa morphologie [102, 103, 104, 123, 124]. Dans un premier temps, nous avons étendu la technique SMS à la mesure *in situ* du coefficient d'absorption linéaire de couches minces composées d'agrégats noyés en matrice transparente, produites par la technique LECBD et caractérisées par une faible densité optique, puis dans un deuxième temps, à des mesures optiques *in situ* sur des réseaux nano-antennes d'or dans le cadre d'expériences de plasmonique indirecte. Dans cette partie, nous introduirons brièvement le principe de la SMS, et l'analogie existante entre la mesure de la section efficace d'extinction σ_{ext} d'une particule individuelle et celle du coefficient d'absorption α d'une couche mince, qui est directement lié à la section efficace d'absorption σ_{abs} d'un agrégat si on connaît la concentration d'agrégats et que l'on peut considérer les agrégats isolés les uns par rapport aux autres). Nous présenterons ensuite le dispositif et la méthode de calibration, permettant d'accéder au coefficient d'absorption de l'échantillon à partir de la mesure de son spectre optique brut avec le dispositif.

3.2.1 Principe de la SMS

La SMS pour la détection de nano-objets individuels

Sur le premier dispositif développé par l'équipe, la SMS a permis de mesurer l'extinction de la lumière par une nanoparticule dans une configuration en transmission. L'extinction induite par une nanoparticule individuelle est très faible et peut être masquée par les fluctuations d'intensité de la source de lumière. Afin de minimiser le bruit, la position de la

nanoparticule est modulée spatialement et périodiquement à une fréquence f, sous et en dehors du faisceau focalisé (figure 3.5.a) à l'aide d'une platine piézoélectrique. La modulation spatiale de la nanoparticule (figure 3.5.b) va induire une modulation temporelle de la puissance transmise (figure 3.5.c).

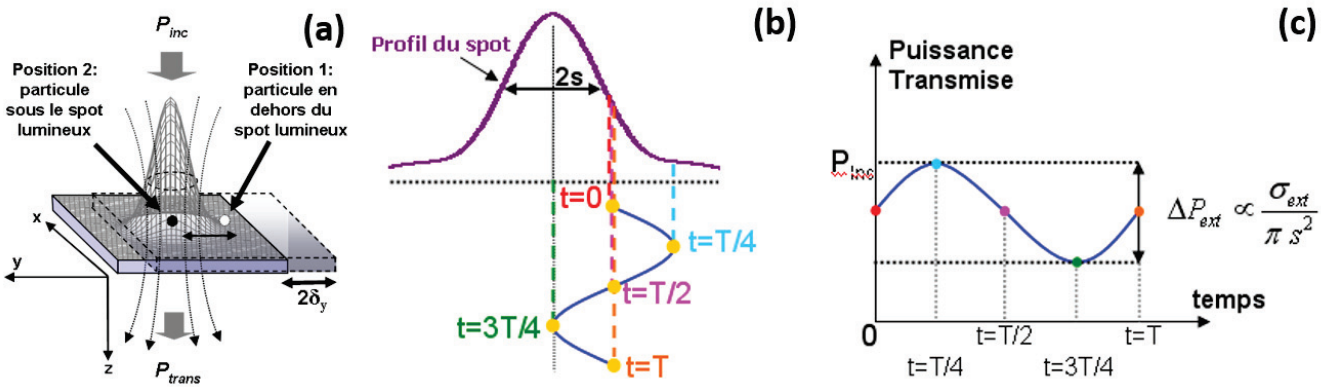


FIGURE 3.5 – Principe de la technique SMS sur le dispositif historique. (a) Une lumière incidente de puissance incidente P_{inc} est focalisée à la limite de diffraction dans le plan de l'échantillon. (b) La position de la nanoparticule est modulée périodiquement dans et en dehors du faisceau. (c) Cela induit une modulation de la puissance transmise (mesurée par un système de détection synchrone en phase avec la modulation de l'échantillon) qui est proportionnelle à la section efficace d'extinction de la nanoparticule.

On peut augmenter de manière significative le rapport signal sur bruit (RSB) en mesurant la variation de puissance transmise ΔP à l'aide d'une détection synchrone à la fréquence f afin que seule la composante du bruit à cette fréquence intervienne. Dans l'approximation locale, la particule est considérée comme ponctuelle devant la taille du spot lumineux. On montre que ΔP est reliée à la section efficace d'extinction σ_{ext} de la nanoparticule, qui est la somme des sections efficaces d'absorption σ_{abs} et de diffusion σ_{diff} [1], par l'expression :

$$\Delta P = P_{trans} - P_{inc} = -\sigma_{ext} I(x_0, y_0) \tag{3.1}$$

où P_{inc} et P_{trans} représentent respectivement la puissance incidente et transmise, et $I(x_0, y_0)$ l'intensité de la lumière à la position de la nanoparticule (x_0, y_0). La position de la nanoparticule est modulée périodiquement selon l'axe x à une fréquence radiale $\omega = 2\pi f$ et d'amplitude crête-à-crête a. La position $x(t)$ dépendant du temps s'écrit alors :

$$x(t) = x_0 + a cos(\omega t) \tag{3.2}$$

1. Ici, les tailles des nanoparticules sont de quelques dizaines de nanomètres et la diffusion n'est plus négligeable devant l'absorption

Pour une amplitude a très faible devant la taille du spot lumineux, un développement limité de $I_0(x(t), y_0)$ peut être réalisé dans la formule 3.1 :

$$\Delta P = -\sigma_{ext}(I_{(x_0,y_0)} + \frac{1}{4}\left.\frac{\partial^2 I}{\partial x^2}\right|_{(x_0,y_0)}) - a\sigma_{ext}\left.\frac{\partial I}{\partial x}\right|_{(x_0,y_0)} cos(\omega t) - \frac{1}{4}a^2\sigma_{ext}\left.\frac{\partial^2 I}{\partial x^2}\right|_{(x_0,y_0)} cos(2\omega t) \quad (3.3)$$

Il apparaît clairement que ΔP aura des composantes à la fréquence de modulation f et ses harmoniques, si l'on fait un développement limité à un plus grand ordre. Ici, la composante fondamentale sera proportionnelle à la dérivée première du profil d'intensité du faisceau incident, la composante à la fréquence double $2f$ à la dérivée seconde du profil, et la composante continue au profil d'intensité lui-même. Si on arrive à déterminer le profil d'intensité du faisceau, on peut donc mesurer très précisément les différentes composantes à la fréquence de modulation et ses harmoniques, et donc accéder à la section efficace d'extinction d'un nano-objet individuel. L'observation en MET de ce même nano-objet permet de corréler sa réponse optique avec sa morphologie comme montré sur la figure 3.6.

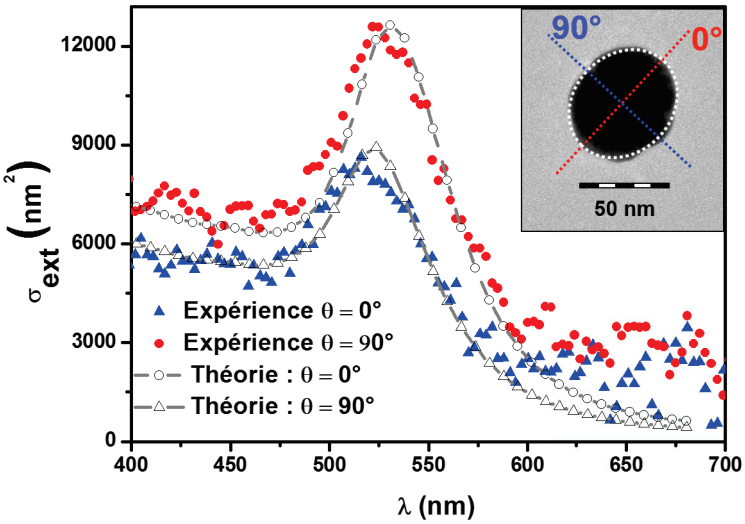


FIGURE 3.6 – Spectres d'extinction mesurés sur un ellipsoïde d'or déposé sur du formvar. Les spectres spectres expérimentaux selon les deux polarisations extrêmes sont représentés en points colorés et correspondent aux polarisations orthogonales reportées sur l'image MET de la nanoparticule à l'intérieur de la figure. Les courbes grises correspondent aux calculs numériques (DDA, pour *discrete dipole approximation* réalisés pour un sphéroïde de petit et grand axes de dimensions 58 et 65 nm dans un milieu d'inde effectif n_{eff}=1.2 en excitant la particule suivant le petit et grand axe.)

Extension de la SMS à la mesure optique de couches minces

D'une manière générale, la SMS est adaptée à tout montage permettant d'induire une oscillation périodique du signal à mesurer. Sur notre dispositif, la modulation du signal transmis va être induite par la modulation spatiale du faisceau entre deux zones aux propriétés absorbantes différentes à l'aide d'un miroir oscillant. Les échantillons produits par la technique LECBD sont composés de trois zones différentes (figure 3.4.c) :

— Une zone "agrégats seuls" (zone 1).

— Une zone "agrégats noyés en matrice non absorbante" (zone 2).

— Une zone "matrice non absorbante" (zone 3).

Sur notre dispositif, les spectres optiques sont réalisés en focalisant le faisceau entre la zone 2 et 3. Le faisceau va osciller périodiquement selon l'axe perpendiculaire à la direction de propagation et la frontière. Cette axe sera par la suite l'axe x, et la propagation de la lumière dirigée selon l'axe z (figure 3.7).

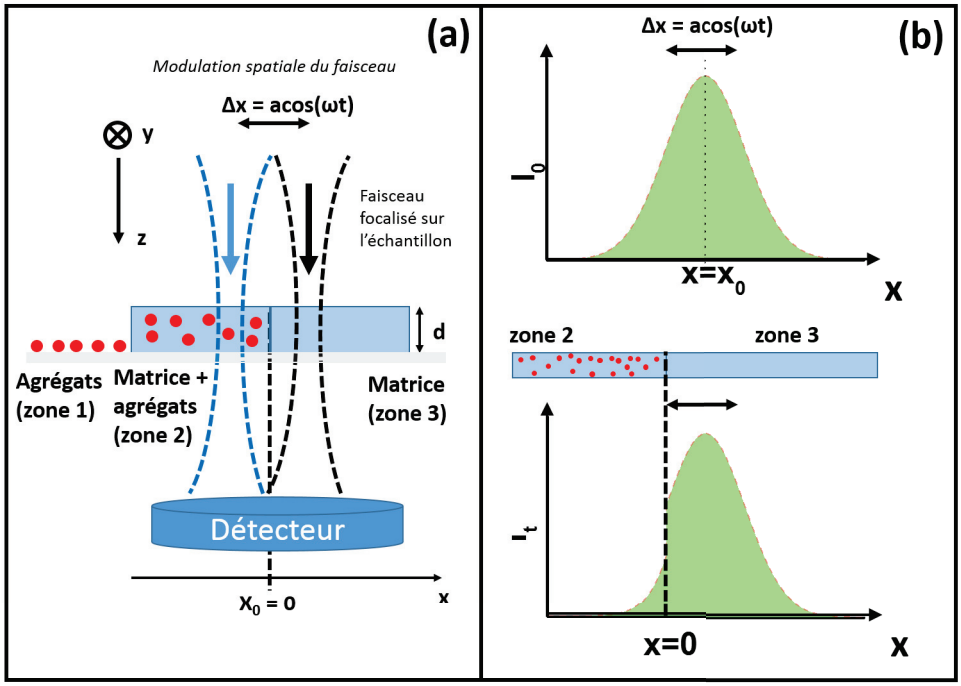


FIGURE 3.7 – Principe de la spectroscopie à modulation spatiale réalisée sur le dispositif.(a) Cas où la position x_0 du faisceau est confondue avec la position de la frontière ($x = 0$). (b) illustration du profil d'intensité du faisceau avec ou sans région absorbante (zone 2) pour une position $x_0 \neq 0$.

La puissance transmise dans cette configuration peut être déterminée en connaissant le profil normalisé $I_N(\lambda, x, y)$ de l'intensité lumineuse incidente. On note $I_0(\lambda, x, y)$ le profil d'intensité du spot lumineux :

$$I_0(\lambda, x, y) = P_0(\lambda) * I_N(\lambda, x, y) \tag{3.4}$$

où $P_0(\lambda)$ représente la puissance du faisceau incident :

$$P_0(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy I_0(\lambda, x, y) \tag{3.5}$$

Dans le référentiel de l'échantillon, la frontière est positionné en $x = 0$ et le faisceau est centré sur la position x_0, comme indiqué sur la figure 3.7.a, dans le cas où $x_0 = 0$. Dans la zone 2, soit pour $x < 0$, la lumière est partiellement absorbée. L'intensité transmise par cette région peut être exprimée en fonction du coefficient d'absorption α du milieu et de l'épaisseur de l'échantillon d par la loi de Beer-lambert :

$$I_T(\lambda, x, y) = I_0(\lambda, x, y) e^{-\alpha d} \tag{3.6}$$

Pour une faible concentration d'agrégats, le coefficient α peut être relié à la section efficace d'absorption σ_{abs} d'un agrégat (annexe A) :

$$\alpha = N_V \sigma_{abs} \tag{3.7}$$

où N_V représente la concentration d'agrégats par unité de volume dans la zone 2. Sans oscillations, la puissance transmise totale par un faisceau centré sur la frontière ($x_0 = 0$) s'écrit :

$$P_T(\lambda) = \int_{-\infty}^{0} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy I_0(\lambda, x, y) e^{-\alpha(\lambda) d} + \int_{0}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy I_0(\lambda, x, y) \tag{3.8}$$

$$P_T(\lambda) = \int_{-\infty}^{0} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy I_0(\lambda, x, y) e^{-\alpha(\lambda) d} - \int_{-\infty}^{0} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy I_0(\lambda, x, y) + \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy I_0(\lambda, x, y) \tag{3.9}$$

$$P_T(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy I_0(\lambda, x, y) - (1 - e^{-\alpha d}) \int_{-\infty}^{0} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy I_0(\lambda, x, y) \tag{3.10}$$

En utilisant les formules 3.4 et 3.5, la formule 3.10 peut être simplifiée

$$P_T(\lambda) = P_0(\lambda) - P_0(\lambda)(1 - e^{-\alpha d}) \int_{-\infty}^{0} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy I_N(\lambda, x, y) \tag{3.11}$$

En admettant que :

— Les variables x et y sont séparables, de sorte que $I_N(\lambda, x, y) = I_N(\lambda, x) I_N(\lambda, y)$

— Les profils axiaux sont normalisés à 1 : $\int_{-\infty}^{-\infty} dx I_N(\lambda, x) = \int_{-\infty}^{-\infty} dx I_N(\lambda, y) = 1$

on peut simplifier l'expression 3.11 :

$$P_T(\lambda) = P_0(\lambda) - P_0(\lambda)(1 - e^{-\alpha d}) \int_{-\infty}^{0} dx I_N(\lambda, x) \tag{3.12}$$

Si la position du faisceau est modulée autour de sa position x_0 à une fréquence f et une amplitude crête-à-crête a, sa position selon x devient :

$$x'(t) = x_0 + acos(\omega t) \tag{3.13}$$

En posant une nouvelle variable d'intégration $X = x - x'(t)$ qui introduit une variable temporelle, la puissance transmise peut s'écrire :

$$P_T(\lambda, t) = P_0(\lambda) - P_0(\lambda)(1 - e^{-\alpha d}) U(\lambda, x'(t)) \tag{3.14}$$

avec :

$$U(\lambda, x(t)) = \int_{-\infty}^{-x'(t)} dX I_N(\lambda, X) \tag{3.15}$$

Donc $U(\lambda, t)$ est périodique, ainsi que $P_T(\lambda, t)$. On peut décomposer en série de Fourier ces deux termes :

$$\begin{aligned} U(\lambda, x(t)) &= \frac{A_0}{2} + A_1 cos(\omega t) + A_2 cos(2\omega t) + ... \\ P_T(\lambda, t) &= \frac{A'_0}{2} + A'_1 cos(\omega t) + A'_2 cos(2\omega t) + ... \end{aligned} \tag{3.16}$$

La composante continue de $P_T(\lambda, t)$, que nous appellerons DC est directement mesurée par une photodiode, et une détection synchrone permet de mesurer la valeur efficace de la composante fondamentale X_f ou une de ses harmoniques (X_{nf}, n étant l'harmonique considérée). Ainsi, en combinant les formules 3.16 et 3.14 et en se limitant à l'expression de

la composante fondamentale, on écrit :

$$\begin{aligned} DC(\lambda, a) &= \frac{1}{2}A'_0 = P_0(\lambda) - \frac{1}{2}P_0(\lambda)A_0(1 - e^{-\alpha d}) \\ X_f(\lambda, a) &= \frac{1}{\sqrt{2}}A'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}P_0(\lambda)A_1(1 - e^{-\alpha d}) \end{aligned} \tag{3.17}$$

En normalisant X_f par DC, on obtient l'expression pour α :

$$\alpha d = -ln\left(1 - \frac{\frac{X_f}{DC}}{\frac{A_1}{\sqrt{2}} + \frac{X_f}{DC}\frac{A_0}{2}}\right) \tag{3.18}$$

Le coefficient α est donc relié aux coefficients de Fourier A_0 et A_1, qui dépendent eux-mêmes du profil normalisé d'intensité $I_N(\lambda, X, y)$ au travers de $U(\lambda, x'(t))$. Nous verrons par la suite la procédure permettant de déterminer ces coefficients de Fourier.

3.2.2 Dispositif expérimental

Un schéma du dispositif de SMS environnementale que nous avons développé est représenté sur la figure 3.8.

Source lumineuse

La flexibilité de la technique SMS permet d'utiliser des sources lumineuses différentes et complémentaires. Par exemple, un laser, délivrant une forte puissance lumineuse, permet de détecter l'extinction de très petits objets, mais seulement pour une bande spectrale étroite, ce qui le rend peut adapté à nos études. En revanche, une source de lumière blanche, bien que moins puissante que le laser, permet de réaliser des spectres "large bande". Nous avons choisi cette deuxième solution en utilisant une lampe constituée d'une cavité remplie de gaz de xénon excitée par un laser (Light Driven Laser Source ,LDLS, ©ENERGETIC, model EQ-99) qui fournit un spectre large bande 180-2100 nm. En aval de la source se trouve un monochromateur (Shamrock 193i, ©ANDOR) permettant de renvoyer un faisceau monochromatique à sa sortie. Le faisceau est focalisé sur un trou source situé en sortie du spectromètre (pinhole, diamètre de 180 μm) à l'aide d'une lentille convergente (figure 3.9). Le trou source, illuminé quasi uniformément peut être considéré comme un point source monochromatique quasi-ponctuel.

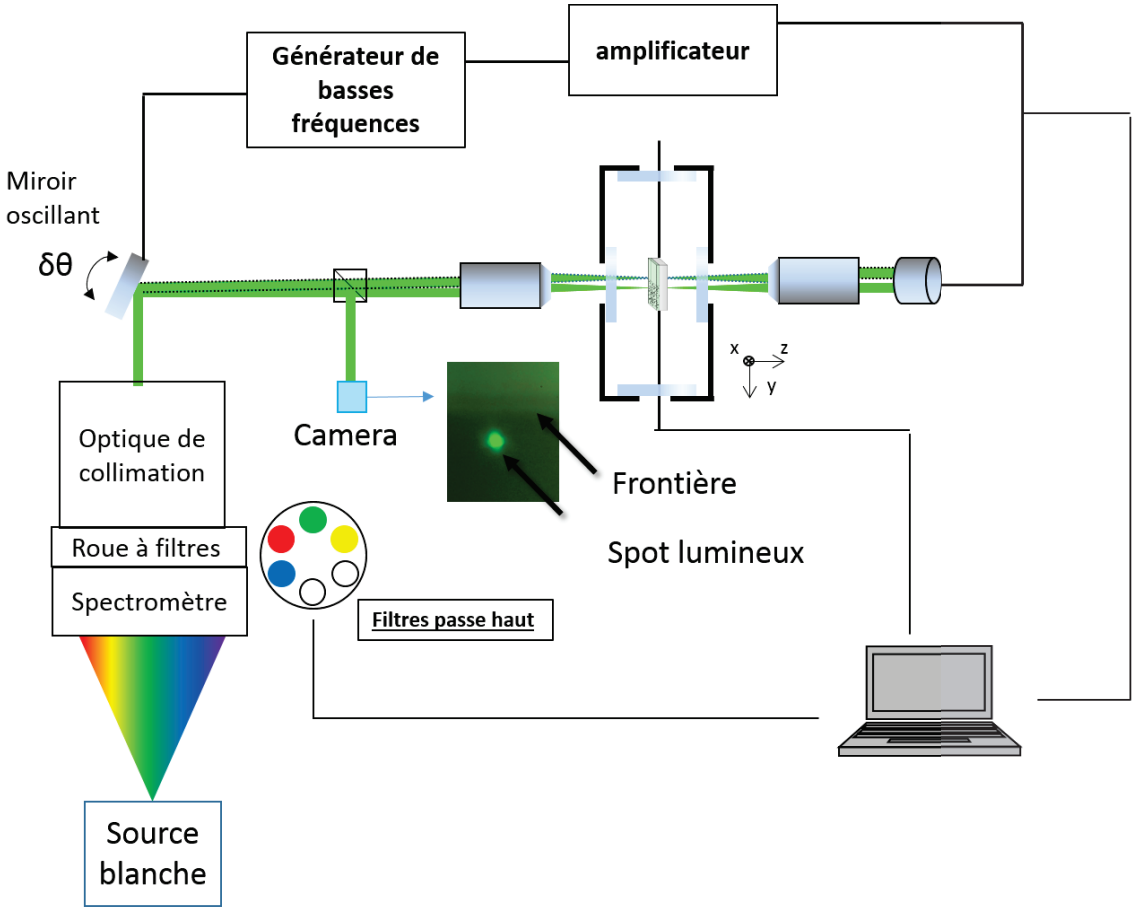


FIGURE 3.8 – Schéma du dispositif de SMS environnementale. Un faisceau monochromatique issu d'une source blanche est collimaté et envoyé sur un miroir galvanométrique avant d'être focalisé à la frontière entre les deux régions de l'échantillon placé dans une enceinte sous environnement contrôlé. La photodiode récoltant le signal en continu en sortie d'enceinte est reliée à une détection synchrone mesurant les composantes du signal à la fréquence de modulation du miroir.

Optique de collimation et de focalisation

Le trajet optique est détaillé sur la figure 3.9.

Le faisceau émergeant du trou source est alors collimaté grâce à un miroir sphérique de focale 100 cm. Un jeu de trois miroirs plans renvoie ensuite le faisceau sur un miroir galvanométrique avec un revêtement en aluminium (GVS, ©THORLABS), contrôlé par un système "générateur basses fréquences (GBF)+diviseur de tension". Le faisceau renvoyé par le miroir galvanométrique éclaire finalement un objectif placé en amont de l'échantillon pour être focalisé à la surface de l'échantillon situé dans l'enceinte sous environnement contrôlé. Le faisceau transmis est collecté par un objectif (identique à celui de focalisation) hors de l'enceinte pour être finalement focalisé par un miroir sphérique sur une photodiode. Cette

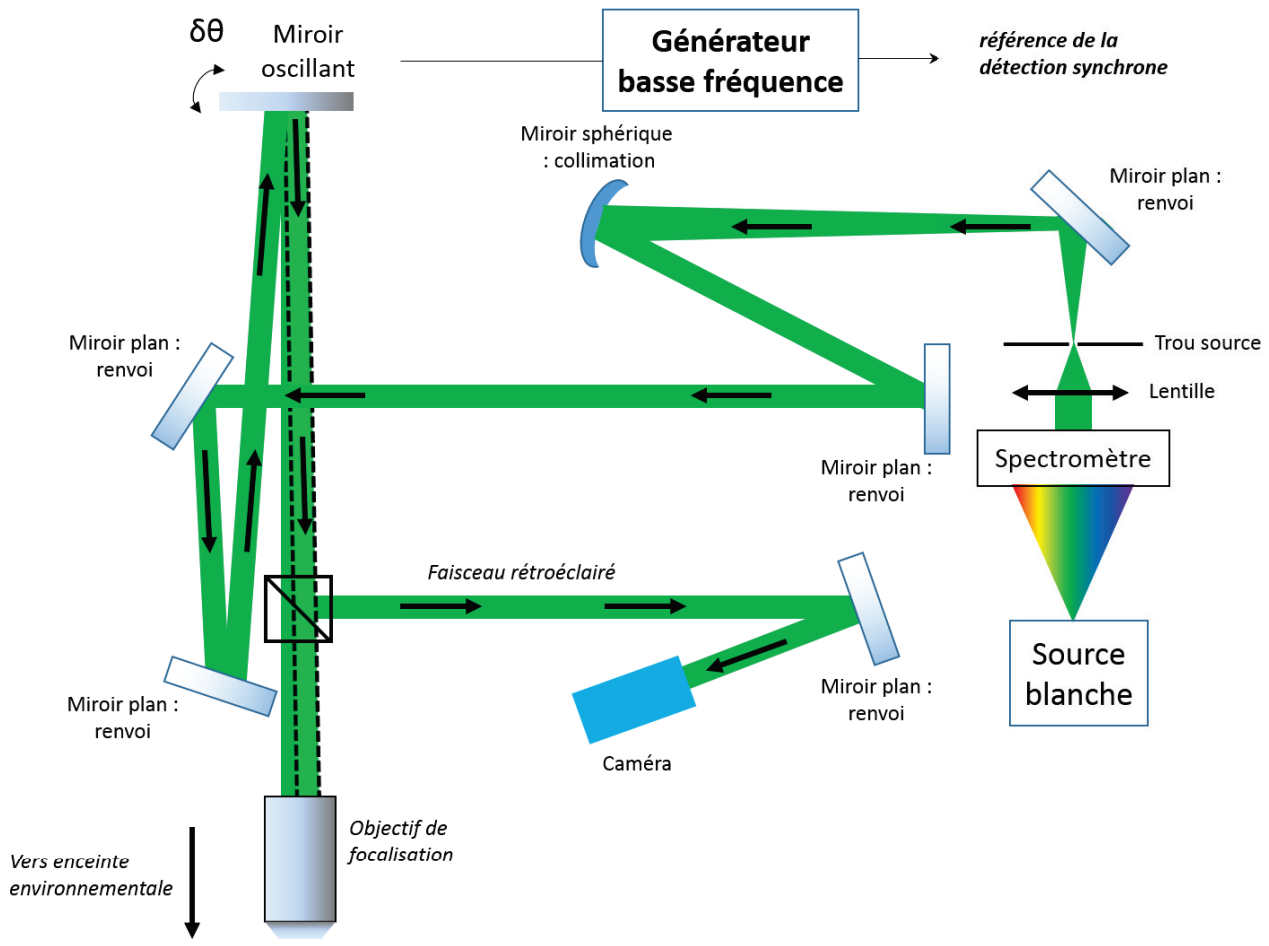


FIGURE 3.9 – Trajet optique du faisceau entre sa sortie du trou source et l'objectf de focalisation.

photodiode mesure le signal en continu et est reliée à une détection synchrone qui va mesurer les composantes du signal à la fréquence de modulation du miroir.

Enceinte sous environnement contrôlé

La spectroscopie *in situ* nécessite de contrôler l'environnement local des agrégats tout en réalisant des mesures optiques suffisamment résolues spectralement pour observer des décalages en longueur d'onde de la RPS. L'équipe a développé une enceinte permettant un contrôle de l'environnement proche de l'échantillon tout en étant adaptée à la SMS.

Description de l'enceinte L'enceinte est représentée sur la figure 3.10. Dans l'enceinte qui est en acier inoxydable (partie bleue de la figure 3.10), l'échantillon est fixé à un porte- échantillon chauffant (PEC) , qui possède quatre entrées. Un système pompe primaire+pompe turbomoléculaire (vide de l'ordre de 10^{-7} mbar) et une jauge de pression sont reliés à l'une

des entrées. Sur la deuxième entrée est relié un mélangeur de gaz (lui-même connecté à trois bombonnes) permettant de travailler jusqu'à des pressions d'environ 100 mbar dans le réacteur, et le contrôleur de température du porte-échantillon. Le PEC est fixé sur une longue tige amovible horizontale, elle-même indirectement reliée via un cadre aux platines de déplacement x,y,z. Deux hublots en quartz perpendiculaires au trajet optique permettent au faisceau de traverser l'enceinte. Nous verrons dans la partie concernant l'acquisition d'un spectre d'absorption l'influence des hublots sur le signal récolté. Un autre hublot situé sur la face haute du réacteur peut être retiré afin d'introduire l'échantillon et le fixer au PEC.

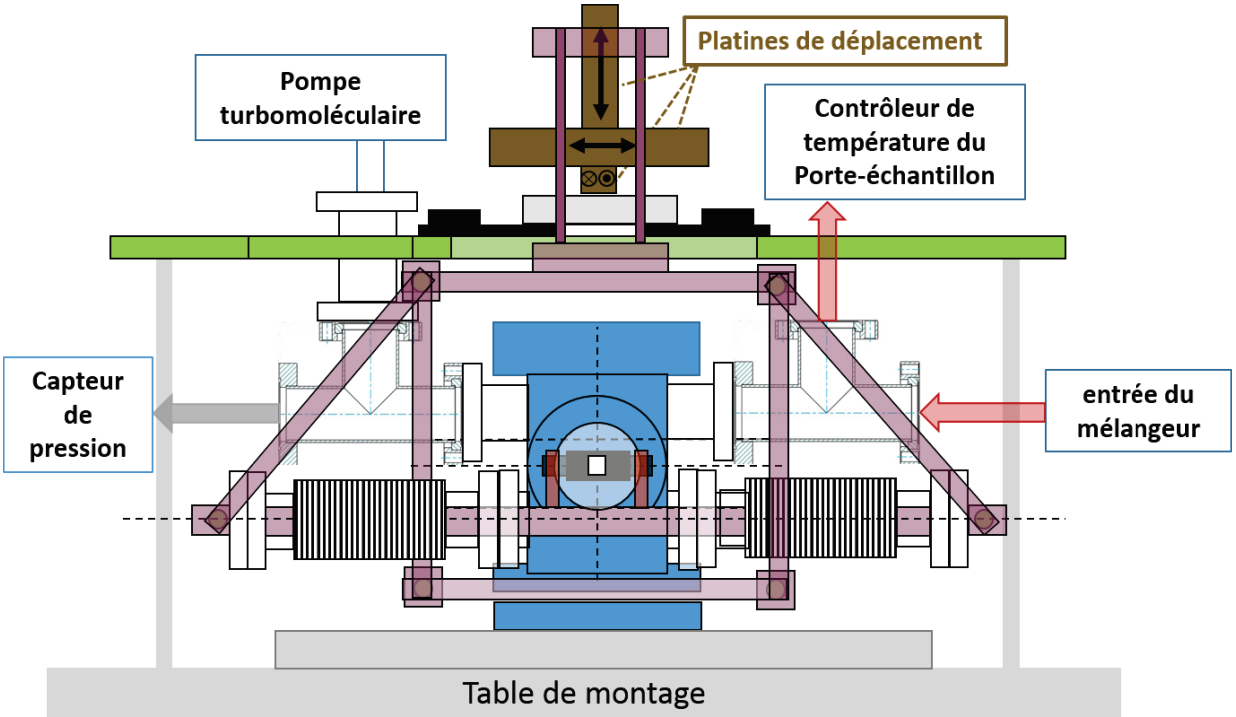


FIGURE 3.10 – Schéma détaillé de l'enceinte. Le porte-échantillon chauffant est solidaire au châssis lui-même relié aux platines de déplacements par des soufflets. Le réacteur est relié à une pompe turbomoléculaire, et un mélangeur (relié à trois bombonnes de gaz). Le contrôleur de température du porte-échantillon est situé à l'extérieur de l'enceinte

Déplacement de l'échantillon dans le réacteur Il est nécessaire de pouvoir focaliser le spot à la surface de l'échantillon et plus exactement à la frontière entre deux régions aux propriétés absorbantes différentes pour réaliser des mesures par SMS. La solution la plus simple serait de pouvoir déplacer l'échantillon dans l'enceinte. Des platines piézoélectriques

directement fixées sur l'échantillon permettraient ces déplacements avec une très bonne résolution spatiale. Cependant, les platines pourraient être dégradées dans le cas d'application environnementales corrosives, ou plus généralement participer de manière non contrôlée à des réactions chimiques dans le réacteur. Nous avons opté pour un système un peu plus complexe avec des platines micrométriques situées à l'extérieur du réacteur. Le porte-échantillon est relié aux extrémités des soufflets par un barreau métallique. Les soufflets sont eux-mêmes solidaires à un châssis (partie violette de la figure 3.10) dont le déplacement est contrôlé par un jeu de trois platines linéaires motorisées (MFA-CC ©Newport, résolution spatiale d'environ 0.5 μm, partie marron de la figure 3.10), contrôlées par une interface informatique (développée avec le logiciel ©Labview) permettant un déplacement selon chaque axe. Le jeu de platines est vissé sur un plateau fixé à la table de montage. Sous l'action des platines, le châssis va se déplacer et transmettre ce déplacement aux soufflets et donc au porte-échantillon. Le déplacement initié par les platines est donc communiqué au porte-échantillon par le biais du châssis et des soufflets. Par ce système, l'échantillon peut être déplacé de 2 mm environ de part et d'autre de sa position d'équilibre sur les trois axes. Il est également possible de déplacer de quelques millimètres l'ensemble "PEC-châssis" à l'aide de platines manuelles réaliser selon les deux axes perpendiculaires à la propagation du faisceau.

Système de détection

Le signal transmis est récolté en continu par la photodiode, puis est amplifié et envoyé dans un convertisseur courant-tension avant d'être transmis à une détection synchrone elle-même reliée au GBF (Standford Research 830) qui enregistre la composante du signal à la fréquence de modulation f du signal ou à une de ces harmoniques. Nous avons exclusivement travaillé à la composante fondamentale (n=1) pour laquelle le signal est le plus élevé avec un maximum marqué quand le spot est centré sur la frontière. Ce dernier point facilite grandement le réglage de la position du point de mesure (spot focalisé à la frontière) comme nous le verrons dans les étapes à suivre pour réaliser un spectre d'absorption.

3.2.3 Détermination des courbes de calibration

D'après l'équation 3.18, il est nécessaire de connaître les coefficients de Fourier A_0 et A_1 sur toute la gamme spectrale que nous souhaitons étudier afin de convertir le spectre brut

$X_f/DC(\lambda$,a) en un spectre d'absorption $\alpha d(\lambda)$. Ces coefficients vont dépendre de l'amplitude de modulation et sont reliés au profil normalisé du spot (équations 3.15, 3.16 et 3.17). Les objectifs que nous avons utilisés présentant des aberrations chromatiques, les profils vont avoir tendance à s'élargir en s'éloignant de la longueur d'onde de focalisation, notamment dans le domaine UV comme nous le verrons dans le prochain paragraphe. Ces profils ont donc été déterminés à différentes longueurs d'onde, de l'UV au proche infrarouge en remplaçant l'échantillon par une lame de rasoir collée à lame de verre. La lame de rasoir obstruant complètement la lumière incident , le coefficient d'absorption est infini ($\alpha(\lambda)$ = ∞) ,donc $e^{-\alpha d} \leftarrow 0$. Dans ces conditions les équations 3.17 deviennent :

$$\begin{aligned} DC(\lambda, a) &= \frac{1}{2}A_0'(\lambda, x_0) = P_0(\lambda)(1 - \frac{1}{2}A_0(\lambda, a)) \\ X_f(\lambda, a) &= \frac{1}{\sqrt{2}}A_1'(\lambda, x_0) = \frac{1}{\sqrt{2}}P_0(\lambda)A_1(\lambda, a) \end{aligned} \tag{3.19}$$

À la frontière, $DC(\lambda, a) = P_0(\lambda)/2$. Donc quelle que soit l'amplitude de modulation et la longueur d'onde, le coefficient A_0 sera toujours égal à 1 ($A_0(\lambda, a)$= A_0 = 1) (figure 3.11). Avec la lame de rasoir, la puissance transmise (formule 3.12) s'écrit :

$$P_T(\lambda) = P_0(\lambda)[1 - \int_{-\infty}^{-x_0 - acos(\omega t)} dx I_N(\lambda, x)] \tag{3.20}$$

Dans l'hypothèse d'un faisceau gaussien et normalisé à 1 selon x, on a :

$$P_T(\lambda, t) = P_0(\lambda)[\int_{-\infty}^{+\infty} dx I_N(\lambda, x) - \int_{x_0 + acos(\omega t)}^{+\infty} dx I_N(\lambda, x)] \tag{3.21}$$

soit :

$$P_T(\lambda, t) = P_0(\lambda)[\int_{-\infty}^{x_0 + acos(\omega t)} dx I_N(\lambda, x)] \tag{3.22}$$

puis :

$$P_T(\lambda, t) = P_0(\lambda)[\int_{-\infty}^{x_0} dx I_N(\lambda, x) + \int_{x_0}^{x_0 + acos(\omega t)} dx I_N(\lambda, x)] \tag{3.23}$$

On se place dans le domaine des petites amplitudes de modulation tel que a soit négligeable devant la taille du faisceau lumineux. Dans ces conditions, la puissance transmise peut être développée au premier ordre :

$$P_T(\lambda, t) = P_0(\lambda)[\int_{-\infty}^{x_0} dx I_N(\lambda, x) + acos(\omega t) I_N(\lambda, x_0)] \tag{3.24}$$

Exprimons le coefficient de Fourier $A'_1(\lambda)$ de la puissance $P_T(\lambda, t)$:

$$A'_1(\lambda, x_0, a) = f \int_0^{1/f} cos(\omega t) P_T(\lambda, t) dt \tag{3.25}$$

En combinant les expressions 3.24 et 3.25, on obtient une expression simplifiée de $A'_1(\lambda, x_0, a)$:

$$A'_1(\lambda, x_0, a) = 2faI_N(\lambda, x_0)P_0(\lambda) \int_0^{\frac{1}{f}} cos^2(2\pi ft) = aP_0(\lambda)I_N(\lambda, x_0) \tag{3.26}$$

En comparant les coefficients de Fourier $A_1(\lambda, x_0, a)$ et $A'_1(\lambda, x_0, a)$ via les équations 3.17, on obtient :

$$A_1(\lambda, x_0, a) = aI_N(\lambda, x_0) \tag{3.27}$$

Ainsi, le signal X_f mesuré par la détection synchrone (équation 3.17) devient directement proportionnel au profil normalisé du faisceau lumineux :

$$X_f(\lambda, x_0) = \frac{P_0(\lambda)A_1}{\sqrt{2}} = \frac{aI_N(\lambda, x_0)P_0(\lambda)}{\sqrt{2}} \tag{3.28}$$

En réalisant des lignes de profils le long de l'axe normal à la frontière à des petites amplitudes et pour différentes longueurs d'onde, le signal $X_f(\lambda, x_0)$ va donc permettre de reproduire le profil d'intensité, comme montré sur la figure 3.11

Connaissant les profils $I_N(\lambda, x)$ sur une large gamme spectrale, on peut déterminer les courbes de calibration $A_1(\lambda, x_0) = f(\lambda)$ pour différentes amplitudes de modulation, et ainsi accéder au spectre d'absorption optique des agrégats.Nous avons utilisé deux types d'objectifs durant le développement du dispositif. Les profils normalisés ont été déterminés pour les deux objectifs. Les courbes de calibration obtenues sont montrées dans la partie suivante.

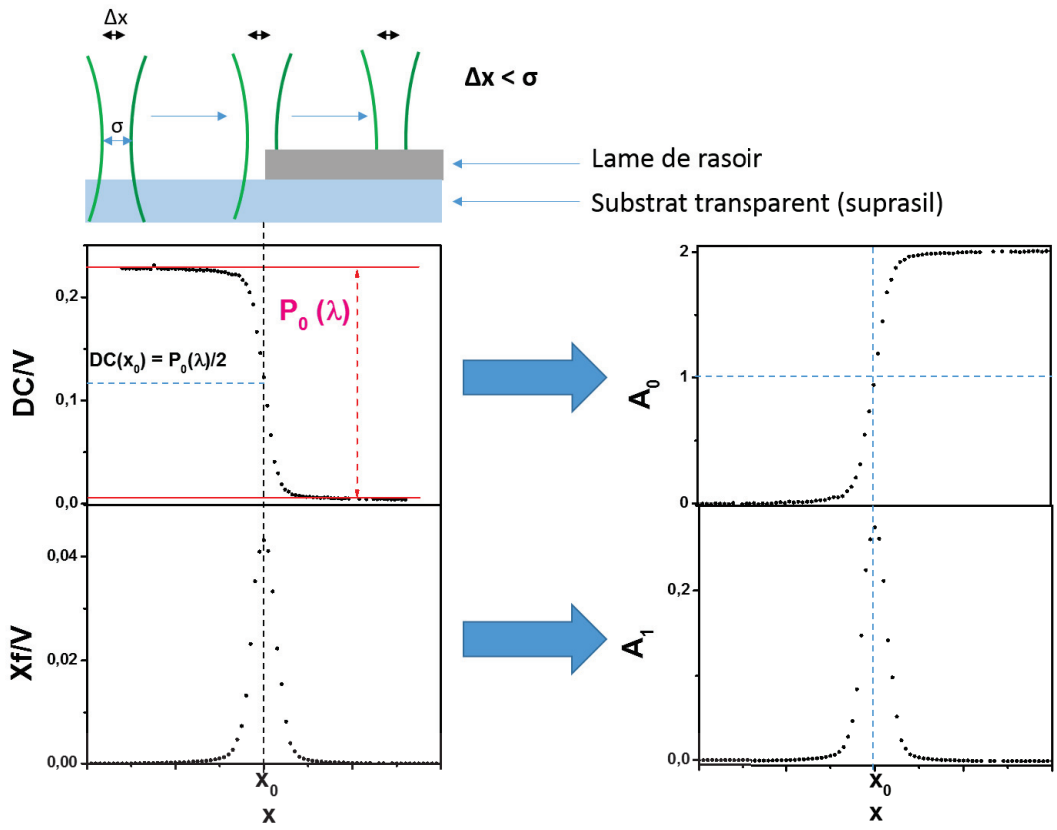


FIGURE 3.11 – Illustration de la méthode de détermination des coefficients de Fourier A_1 et A_0 par le biais d'une lame de rasoir. Le faisceau balaye l'axe normal à la frontière tout en oscillant à une fréquence f et à très faible amplitude a ($\Delta x = acos(2\pi ft)$. Les mesures de DC et Xf donnent directement accès à A_0 et A_1. A la frontière, on voit que A_0 est toujours égal à 1. Dans ces conditions d'oscillation, le profil mesuré par Xf reproduit le profil normalisé du spot lumineux.

3.2.4 Réalisation d'un spectre d'absorption

Repérage de la frontière

Il est nécessaire en premier lieu de repérer la frontière entre la région "agrégats-matrice" et "matrice" sur l'échantillon. Ce repérage peut se faire par une observation directe de l'échantillon à l'aide d'une caméra ou par une mesure en transmission le long de l'axe de modulation x.

Observation directe de la frontière On peut observer directement l'échantillon en le rétro-éclairant. Pour cela, le miroir sphérique situé après l'objectif de collection est décalé et remplacé par une source lumineuse (typiquement une lampe simple). Tout en conservant le faisceau monochromatique (et en déconnectant le GBF pour que le miroir n'oscille pas), un cube séparateur est placé entre le miroir galvanométrique et l'objectif de focalisation, comme indiqué sur la figure 3.9, et va renvoyer le faisceau rétro-éclairé sur un miroir de collimation

(focale=100 cm). Le faisceau est ensuite focalisé sur une caméra CCD par une lentille (focale=4 cm, grossissement x25), reliée à un ordinateur affichant l'image en temps réel de la surface de l'échantillon. La différence d'absorption entre les deux régions va se traduire par une différence de contraste sur l'image permettant ainsi de les distinguer, comme indiqué sur la figure 3.12.

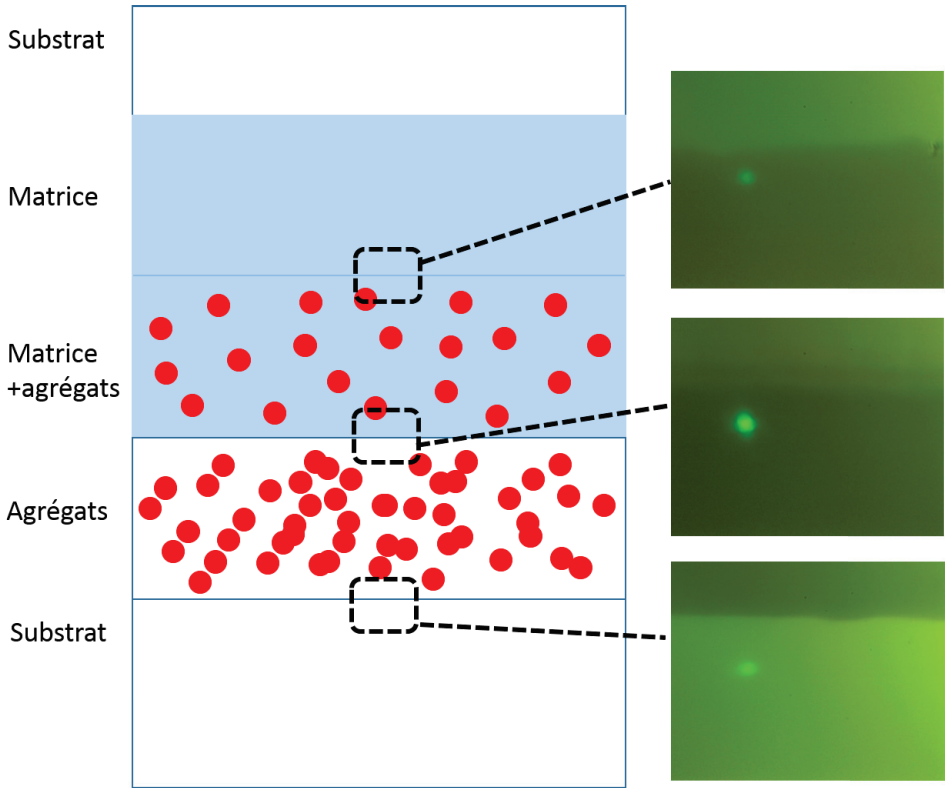


FIGURE 3.12 – Visualisation de différentes frontières sur un échantillon d'argent-fer $Ag_{50}Fe_{50}$ noyé en matrice de silice et du spot lumineux à l'aide de la caméra CCD. Le contraste étant ajusté automatiquement par le logiciel de visualisation, une comparaison quantitative sur l'absorption des différentes régions ne peut être réalisée avec la caméra.

Le faisceau monochromatique est également visible sur l'image. Un premier déplacement grossier du PEC à l'aide des platines micrométriques manuelles de l'enceinte permet de positionner le faisceau au voisinage de la frontière, puis cette position est affinée à l'aide des platines motorisées. Une fois la frontière repérée, on déplace l'objectif de focalisation qui est fixé à un jeu de platines micrométriques manuelles x, y, z selon l'axe optique z afin de focaliser le spot à la surface de l'échantillon. Le réglage avec la caméra CCD permet également de repérer les défauts en surface de l'échantillon (rayures, poussière,..) qui peuvent diffuser ou absorber une partie du signal, et donc engendrer des pertes. Ainsi, on peut repérer une région avec très peu de défauts et minimiser ces pertes.

Repérage par une ligne de profil Le repérage avec la caméra CCD, bien que pratique, peut s'avérer inefficace dans le cas où la différence d'absorption entre deux régions adjacentes est très faible, car le contraste entre les deux régions est dans ce cas indiscernable sur l'image renvoyée par la caméra. Une méthode alternative de repérage de frontière consiste à travailler "en aveugle" (sans caméra) et à balayer le spot le long de l'axe x (normal à la frontière) et de mesurer la transmission moyenne le long de la ligne. Le passage d'une région à une autre va induire une différence de transmission. On peut repérer la position à laquelle cette différence se produit et donc remonter à la position de la frontière.

Réalisation d'un spectre d'absorption

Une fois que le faisceau est focalisé à la frontière, la modulation du faisceau entre les deux régions est déclenchée en reconnectant le GBF au miroir galvanométrique de sorte de se placer dans la disposition décrite sur la figure 3.7. Les signaux X_f et DC sont mesurés simultanément sur une large bande spectrale. On a ainsi accès au signal normalisé $\frac{X_f}{DC}(\lambda)$, qui va nous permettre de déterminer le coefficient d'absorption linéaire α si la courbe de calibration $A_1(\lambda) = f(\lambda)$ est connue. Cette courbe va dépendre des aberrations géométriques et chromatiques des divers éléments du montage optique, notamment des hublots en quartz et des objectifs de focalisation utilisés. Nous avons utilisé deux types d'objectifs différents : des objectifs réfractifs en aluminium et des objectifs réflectifs de type Cassegrain. La conversion du spectre brut $\frac{X_f}{DC}(\lambda)$ au coefficient $\alpha(\lambda)$ va donc être régie par la courbe de calibration $A_1(\lambda) = f(\lambda)$. Nous avons déterminé cette courbe pour les deux objectifs par la procédure décrite précédemment.

Objectifs réfractifs Nous avons utilisé en premier lieu des objectifs réfractifs en aluminium caractérisés par une distance focale de 4 cm. Avec ces objectifs, le diamètre moyen du faisceau focalisé est de 6.5 μm. Afin de tester la fiabilité et l'exactitude de la courbe de calibration $A_1(\lambda)$, des mesures ont été réalisées sur un échantillon d'agrégats d'or (diamètre moyen de 4nm) noyés en matrice de silice et dont le spectre d'absorption a également été déterminé avec un spectrophotomètre commercial (lambda900, ©Perklin-Elmer), présenté sur la figure 3.13.c (trait continu noir) et qui nous servira de référence. Le spectre réalisé avec notre dispositif sur cet échantillon est présenté sur la figure 3.13.a. On constate une chute du signal dans la bande UV-proche UV, à partir de 420 nm. Cette chute est causée par les aberrations chromatiques inhérentes à l'objectif et aux hublots en quartz de l'enceinte

que traverse le faisceau, qui se manifestent par un élargissement conséquent du spot accompagné d'une perte de signal dans cette gamme spectrale. Ainsi, pour un spot focalisé à une longueur d'onde de 530 nm, sa taille passe de 6.3 μm à 36 μm. La courbe de calibration $A_1(\lambda) = f(\lambda)$ relative au montage avec l'objectif réfractif est représentée figure 3.13.b. Le spectre brut $\frac{X_f}{DC}(\lambda)$ et $A_1(\lambda)$ sont implémentés dans la formule 3.18 et donne ainsi accès au spectre d'absorption de l'échantillon représenté figure 3.13.c (trait continu rouge). Le spectre obtenu avec notre dispositif est assez proche du spectre référence. Bien qu'atténuée par l'application de la courbe de calibration, la chute de signal dans l'UV reste problématique, d'autant plus que la RPS des alliages étudiés est attendue dans cette gamme spectrale.

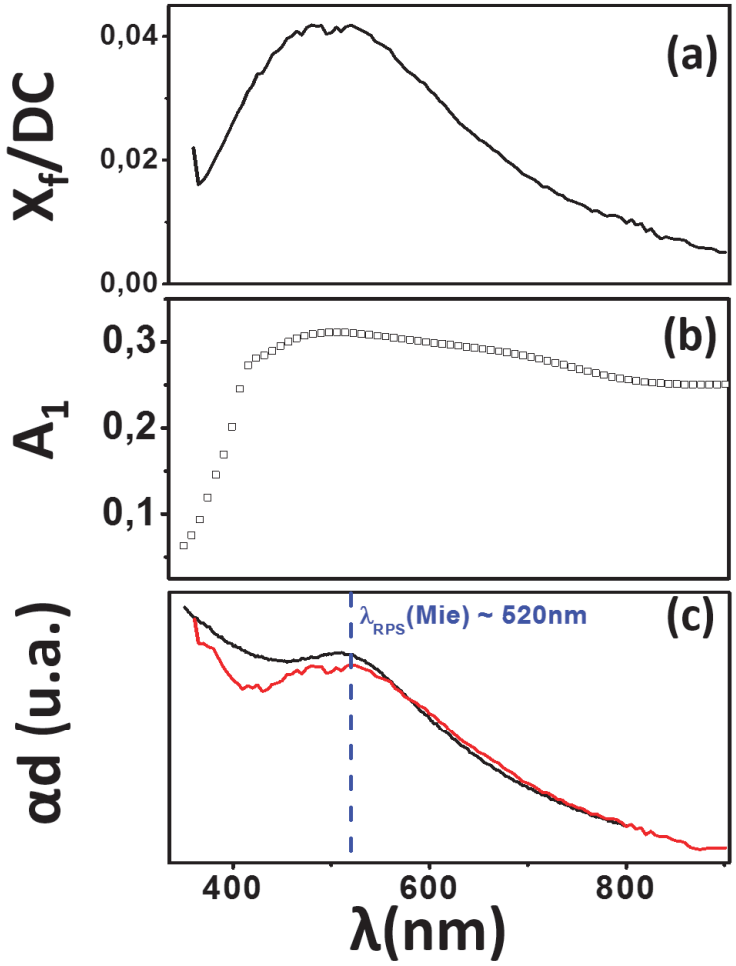


FIGURE 3.13 – Résultats de la procédure de calibration avec les objectifs réfractifs.(a) Courbe de calibration $A_1(\lambda)$ à la frontière. (b) Spectre X_f/DC mesuré sur l'échantillon référence (agrégats d'or de 4nm noyés dans la silice). (c) Comparaison entre le spectre brut calibré et le spectre mesuré avec un spectrophotomètre commercial sur l'échantillon de référence.

Objectifs réflectifs L'équipe a récemment acquis des objectifs réflectifs de type CasseGrain de focale 4 cm. Les miroirs en aluminium composant l'objectif sont achromatiques et le chromatisme résiduel est essentiellement dû aux hublots d'entrée, comme le montre a figure 3.14 présentant les largeurs à mi-hauteur des profils d'intensité de spots mesurés lors de la détermination des coefficients $A_1(\lambda)$ pour les deux objectifs sur une bande spectrale 300-1000nm. Malgré les aberrations chromatiques dues aux hublots en quartz, les objectifs réflectifs offrent la possibilité de sonder une gamme UV allant jusqu'à 300 nm, alors que le montage avec les objectifs réfractifs ne présentent plus de signal exploitable pour des longueurs d'ondes inférieures à 350 nm.

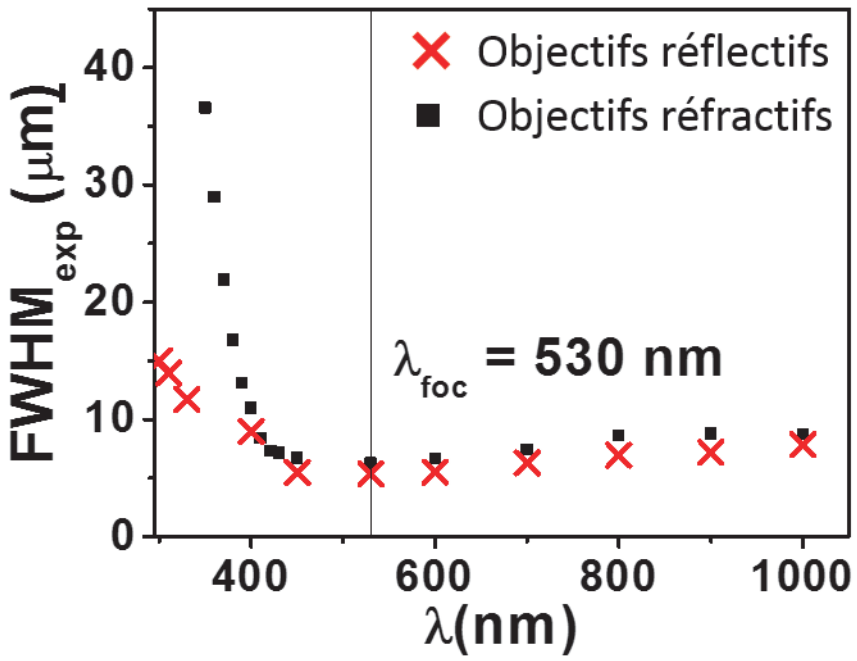


FIGURE 3.14 – Largeurs à mi-hauteur du spot lumineux mesurées sur les bandes spectrales exploitables pour chaque objectif (350-1000nm pour les objectifs réfractifs (croix rouges), et 300-1000nm pour les objectifs réflectifs (carrés noirs).

Le spectre brut $\frac{X_f}{DC}(\lambda)$ réalisé sur le même échantillon référence (figure 3.15.a) montre bien un redressement du signal dans l'UV. Le spectre d'absorption αd (figure 3.15.c, trait rouge) obtenu en implémentant le spectre brut et la courbe de calibration $A_1 = f(\lambda)$ relatif au montage avec ces objectifs (figure 3.15.b) confirme la correction apportée dans l'UV grâce aux objectifs réflectifs et le résultat est plutôt en bon accord avec le spectre référence (figure 3.15.c, trait continu noir).

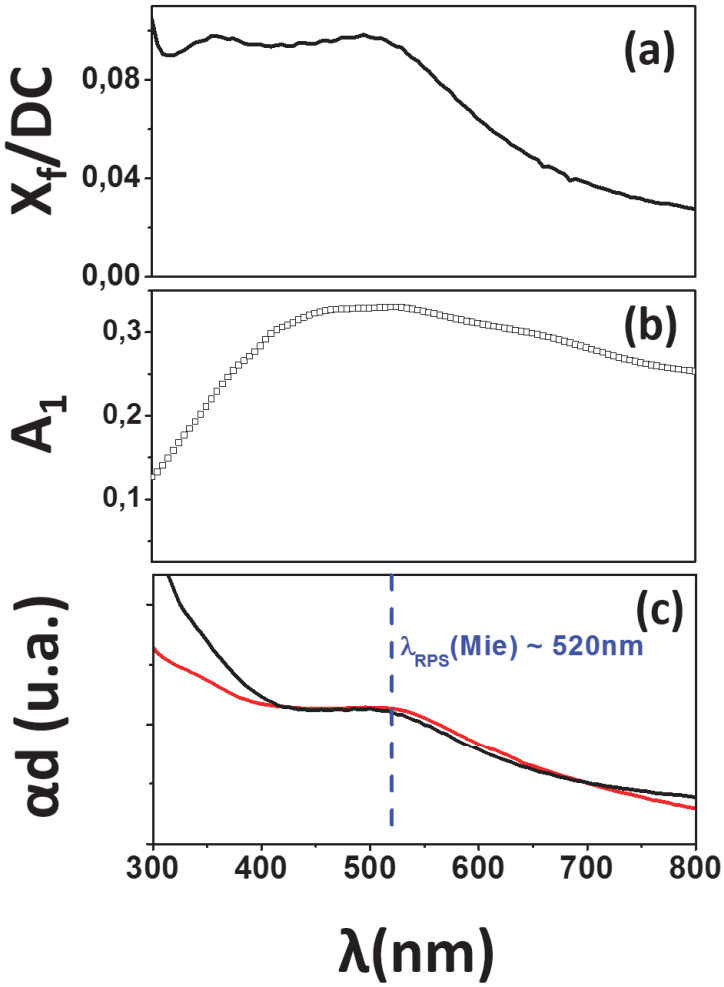


FIGURE 3.15 – Résultats de la procédure de calibration avec les objectifs réflectifs.(a) Courbe de calibration à f $A_1(\lambda)$ à la frontière. (b) Spectre X_f/DC mesuré sur l'échantillon référence (agrégats d'or de 4nm noyés dans la silice). (c) Comparaison entre le spectre brut calibré et le spectre mesuré avec un spectrophotomètre commercial sur l'échantillon de référence.

3.2.5 Conclusion

Nous disposons donc d'un dispositif permettant de sonder la réponse optique en environnement contrôlé des agrégats produits par notre source. Cependant, les spectres bruts réalisés sur ce montage nécessitent d'être calibrés par une fonction de calibration dépendant du montage optique et des objectifs de focalisation afin d'accéder à une grandeur physique exploitable (coefficient d'absorption optique α et section efficace d'absorption σ_{abs}). Ces fonctions ont été déterminées avec deux types d'objectifs différents. Des changements de forme et de position de la RPS sont attendus lors de l'exposition des agrégats à un environnement réactif, signature d'une modification de leur structure (arrangement chimique, morphologie, taille) par l'activation de processus physiques ou chimiques (chemisorption,

oxydation, réduction, coalescence). Néanmoins, ces modifications structurales sont compliquées à discerner par le seul biais de la réponse optique d'une large assemblée d'agrégats, comme c'est le cas sur notre dispositif. C'est pourquoi la spectroscopie optique environnementale doit être couplée avec une technique de caractérisation à une échelle plus locale. Pour cela, nous avons utilisé un microscope électronique à transmission environnemental (METE) qui nous a permis de suivre en temps réel l'évolution de la structure d'agrégats individuels avec la résolution atomique en environnement réactif. La prochaine partie sera consacrée à la description de ce microscope et aux différentes techniques d'observation que nous avons utilisées durant nos études.

3.3 Suivi *in situ* de nanoparticules individuelles : MET environnementale

La limite de résolution d'un microscope va dépendre de la longueur d'onde des particules utilisées comme sonde. Dans un microscope optique classique, les photons issus de la source de lumière ont principalement des longueurs d'onde situées dans une gamme spectrale allant du proche UV à l'infrarouge, limitant la résolution spatiale de l'image d'objets d'une taille de quelques centaines de nanomètres. En microscopie électronique à transmission (MET), les photons sont remplacés par des électrons à très haute énergie, atteignant des longueurs d'ondes d'une fraction de nanomètre (pour des électrons accélérés à 300 kV, $\lambda_{electrons} \simeq 0.002$ nm), soit inférieures aux distances interréticulaires. Autrement dit, la MET, sous certaines conditions, permet l'observation directe de la structure cristalline de nano-objets et en fait un outil idéal pour une caractérisation complète des nanoparticules métalliques.

Les électrons ont un pouvoir d'interaction très élevé dans un milieu dense (solide, liquide, gaz). C'est pourquoi les colonnes des microscopes doivent être portées à un vide poussé. Cela montre la difficulté de mettre en place des dispositifs permettant l'étude et l'observation *in situ* des interactions solide-gaz par la microscopie électronique. Lors des deux dernières décennies, des nouvelles technologies ont été développées afin de contourner cette problématique, en confinant le gaz réactif au voisinage de l'échantillon. Dans cette partie, nous décrirons les deux principales méthodes de microscopie environnementale, à savoir

l'utilisation d'une cellule hermétique dans laquelle se trouve l'échantillon, et le développement de MET environnementaux (MET-E ou ETEM, en anglais). Nous présenterons ensuite le microscope TITAN ETEM G2, de marque FEI, MET-E que nous avons utilisées pour nos études. Ce chapitre s'achèvera par la présentation des techniques d'observation que nous avons utilisées, notamment l'imagerie à haute résolution et les méthodes d'indexation permettant d'identifier la composition d'une nanoparticule par l'étude de sa structure cristalline.

3.3.1 Techniques de microscopie environnementale

Les cellules TEM

Une des technologies développées pour les observations en environnement contrôlé en MET a été l'élaboration d'une cellule hermétiquement close, également appelée "réacteur", en référence aux études catalytiques qu'elle permet. Les premières cellules développées il y a près de 50 ans ne permettaient pas d'observations avec la résolution atomique [125, 126]. C'est en 2006 que la résolution atomique a été obtenue avec cette technologie par S.Giorgio et al. [71] qui ont mis en évidence la formation de facettes sur des nanoparticules d'or et de palladium sous pression d'hydrogène et en température. Un schéma de la cellule utilisée est reporté sur la figure 3.16.

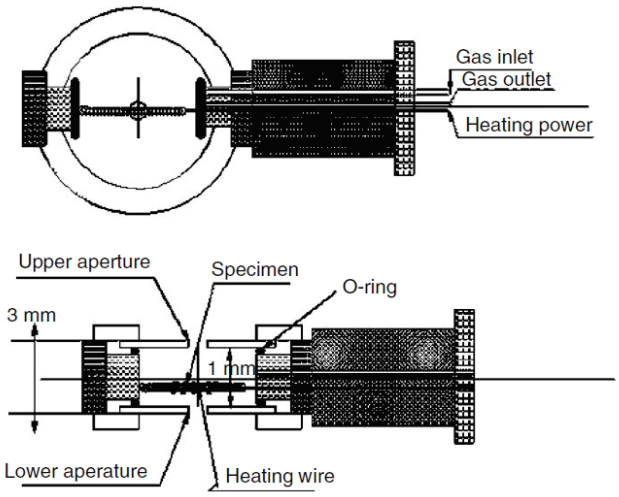


FIGURE 3.16 – Illustration du réacteur monté sur un porte-échantillon chauffant à circulation de gaz développé par Giorgio et al. en collaboration avec JEOL. La cellule est isolée par deux disques de cuivres. Sur chaque disque, 7 trous ont été percés et recouverts d'une fine peau de 10 nm de carbone amorphe (sur la face à l'intérieur de la cellule). Le schéma est tiré de [71]

L'échantillon est placé dans une cellule dans laquelle sera injecté un mélange de gaz réactifs et qui est dotée de deux membranes en carbone amorphe transparentes aux électrons permettant le passage du faisceau d'électrons. La cellule peut aussi être chauffée par le biais d'un porte-échantillon chauffant. L'avantage de ces cellules est de pouvoir travailler à des pressions et des températures proches des conditions *in operando* (reproduction des conditions environnementales de catalyse). La compagnie DENS a par exemple développé des porte-échantillons basés sur cette technologie et permettant de monter à une pression proche de 1 bar. Ces cellules présentent néanmoins quelques inconvénients. En premier lieu, des risques de fuite dus à une étanchéité imparfaite ou une rupture des membranes ne sont pas à exclure, entraînant une expansion du gaz dans la colonne du microscope et un risque pour le microscope. Il est de plus compliqué de réaliser de l'imagerie haute résolution. En n premier lieu, la présence de deux peaux de carbones supplémentaires augmente la diffusion des électrons. De plus, la pression importante à l'intérieur du réacteur va fortement diminuer le libre parcours moyen des électrons. Malgré cette perte de résolution et de signal, ces cellules ont permis de mettre en évidence des mécanismes liés à la réactivité en surface de nanoparticules métalliques. Par exemple, Vendelbo et al. [127] ont observé *in operando* l'oxydation du CO par des nanoparticules de platine d'un diamètre moyen de 20 nm. Leurs observations ont permit de montrer que les oscillations caractéristiques des quantités de gaz présentes au cours de la réaction (CO, CO_2) étaient intimement liées à l'évolution de la morphologie des nanoparticules. De plus, les suivis résolus en temps ont montré que les apparitions de facettes sur les nanoparticules étaient synchrones avec la baisse périodique de la pression de CO.

MET environnemental

L'autre solution envisagée reprend le principe des cellules environnementales mais l'étend à la partie de la colonne du microscope entourant l'échantillon, à savoir la pièce polaire du MET [128, 129, 130, 131, 132, 133]. La colonne est séparée en plusieurs étages qui communiquent par des petits diaphragmes centrés sur l'axe du faisceau (figure 3.17).
En injectant le ou les gaz réactifs dans l'étage contenant l'échantillon, la pression autour de celui-ci augmente. Par contre, un pompage différentiel entre les étages adjacents permettra de maintenir à des pressions plus basses par rapport à l'étage "réacteur" les parties inférieures et supérieures de la colonne. Pour ce faire, chaque étage est relié à une pompe supplémentaire permettant de diminuer encore la pression. Ce dispositif permet ainsi de conserver

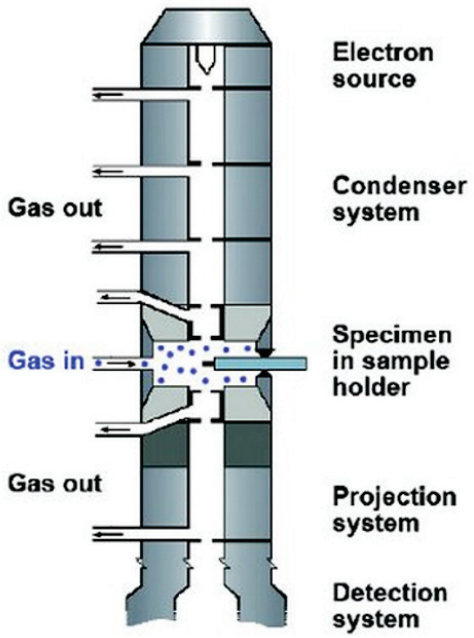


FIGURE 3.17 – Vue en coupe de la colonne d'un MET environnemental.

un vide tout à fait acceptable dans la colonne, en particulier au niveau de la source d'électrons, tout en limitant la diffusion des électrons dans le gaz car celui-ci est confiné dans un faible volume entourant l'échantillon et en conservant une quantité de gaz suffisante pour interagir avec l'échantillon. Le microscope que nous avons utilisé pour nos études et que nous présenterons ci-après est basé sur cette technologie.

3.3.2 MET environnemental TITAN ETEM G2

En 2011, le Centre Lyonnais de Microscopie a fait l'acquisition d'un MET environnemental de marque FEI , le TITAN ETEM G2 (figure 3.18). Comme indiqué plus haut, le mode environnemental de ce microscope fonctionne par un système de pompage différentiel entre différents étages de la colonne et à une tension comprise entre 80 et 300 kV, soit une longueur d'onde des électrons comprise entre 0.004 et 0.002 nm. Un correcteur d'aberration sphérique C_s est situé au niveau de la lentille objectif et permet la résolution atomique en milieu gazeux.

Système d'injection de gaz

Le système d'injection de gaz a été spécifiquement développé pour ce microscope (figure 3.19). Ce système permet d'injecter un mélange de cinq gaz différents. Les entrées de

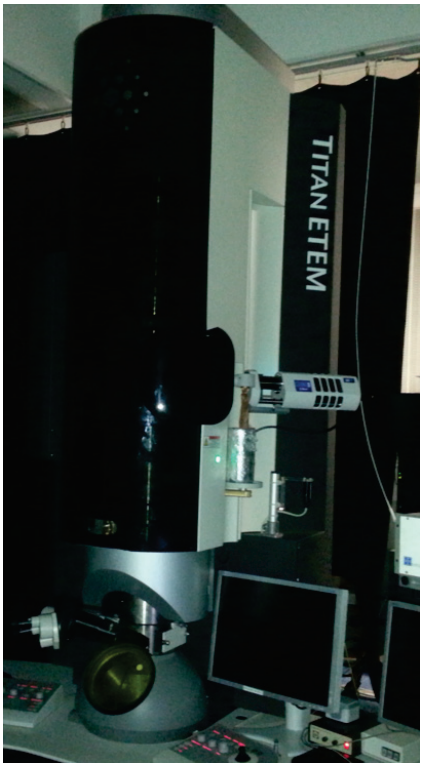


FIGURE 3.18 – Le TITAN ETEM G2.

ces gaz passent par un régulateur de flux gazeux avant d'être injectés dans un mélangeur. Un limiteur de pression (300 mbar) est situé en aval du mélangeur pour permettre l'entrée du gaz dans le microscope. Un évent situé en sortie du limiteur permet d'évacuer l'excès de pression dans le système. L'ensemble est relié à la colonne, où un maximum de 20 mbar peut être injecté en ouvrant une électrovanne contrôlée par logiciel propre au microscope. L'ensemble du système d'injection est relié à une pompe primaire permettant de purger les tuyaux avant et après manipulation.

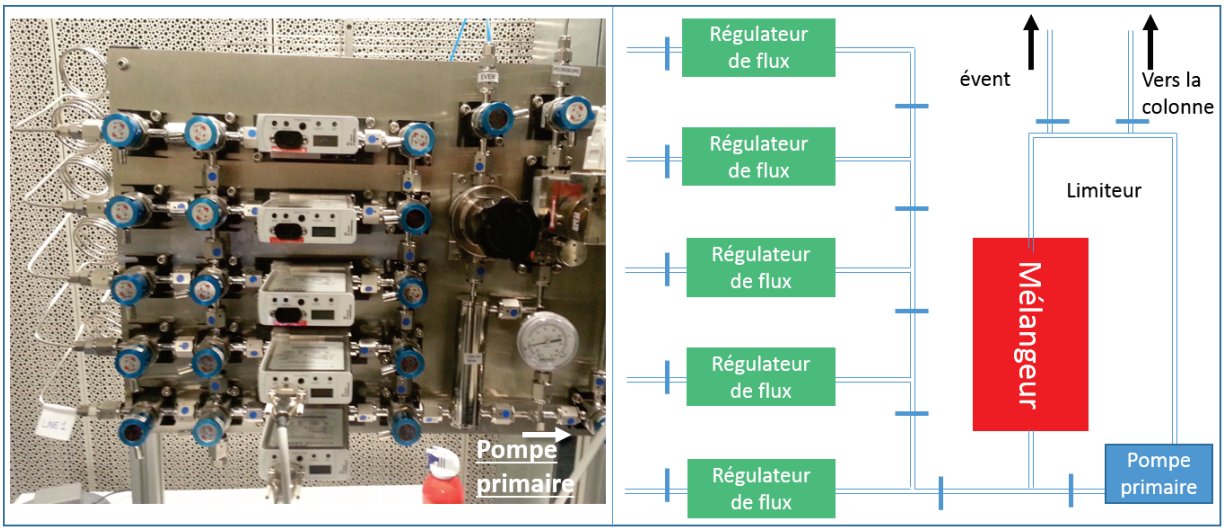


FIGURE 3.19 – Photo du système d'injection de gaz et schéma correspondant.

Aberrations du microscope

Dans un MET, nous pouvons distinguer en première approximation trois types d'aberration : l'astigmatisme, les aberrations chromatiques et les aberrations sphériques (figure 3.20) [134, 135].

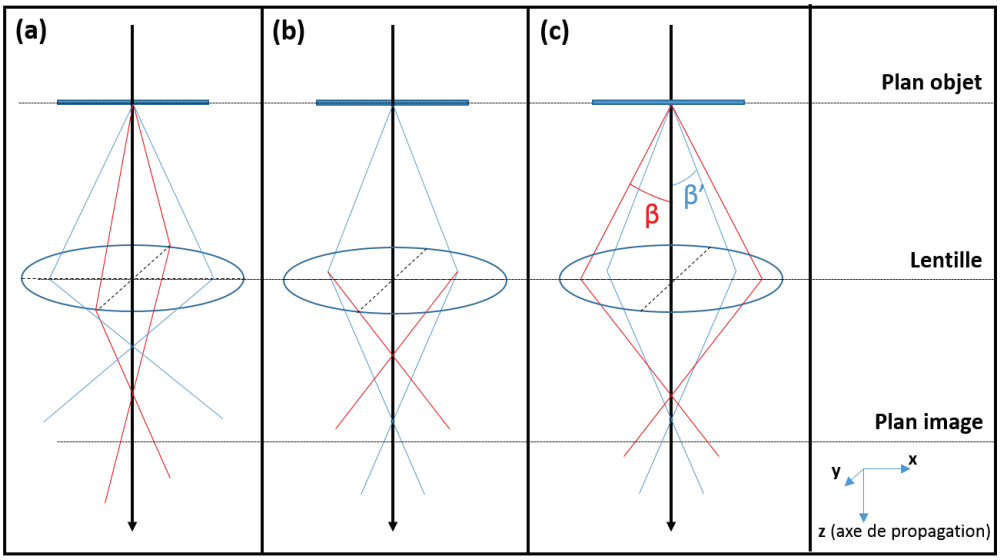


FIGURE 3.20 – Les aberrations rencontrées dans un MET. (a) l'astigmatisme, (b) les aberrations chromatiques et (c) les aberrations sphériques. Les lignes rouges et bleues représentent la trajectoire d'électrons dans deux plans orthogonaux à l'axe optique afin de mettre en évidence les différentes aberrations.

Astigmatisme L'astigmatisme se traduit par un plan image situé à une position différente selon que la trajectoire des électrons soient dans le plan (oxz) ou (oyz) de la lentille (figure 3.20.a). Toutes les lentilles du microscope sont astigmates, dues à une inhomogénéité dans le champ magnétique qu'elles appliquent, elle-même induite par des défauts de lentilles inhérents à leur fabrication. Néanmoins, l'astigmatisme est aisément corrigé par l'ajout de stigmateurs composés de quadrupôles permettant de compenser les les différences de trajectoires par les lentilles.

Aberrations chromatiques Les aberrations chromatiques sont liées à la différence d'énergie, et donc de longueur d'onde des électrons du faisceau (figure 3.20.b). La lentille objectif

va courber plus fortement les électrons ayant une énergie moindre. Ainsi l'image d'un point illuminé par des électrons va être étalée et aura la forme d'un disque dans le plan image. Cette distribution en énergie provient du mode d'émission des électrons et de leur accélération dans le canon à électrons.

Aberrations sphériques Les lentilles du microscope présentent également des aberrations sphériques. Les faisceaux d'électrons émergeant d'un point du plan objet et non-colinéaires à l'axe de propagation vont être plus ou moins focalisés par la lentille objectif (figure 3.20.c). Du fait de ces aberrations, un point objet sera imagé par un disque dans le plan gaussien (ou plan image) dont le diamètre va augmenter avec l'angle de collection β. On peut estimer le diamètre de la tâche comme :

$$\delta = C_S \beta^3 \tag{3.29}$$

Où C_S (homogène à une longueur) représente le coefficient d'aberration sphérique de la lentille. Dans la pratique, toutes les lentilles électromagnétiques présentent des défauts de fabrication engendrant des aberrations sphériques. Si on se réfère à l'équation 3.29, on constate que plus le coefficient C_S est élevé, et plus l'image dans le plan gaussien sera grande. Les aberrations sphériques vont donc être cruciales dans la détermination de la limite de résolution d'un microscope. Pour diminuer la valeur du coefficient C_S, des correcteurs ont été développés depuis quelques années, sous la forme d'une série de quadrupoles et d'hexapoles positionnés tout autour de l'axe de propagation. Ces correcteurs complexes jouent le rôle de lentille concave, permettant de réduire la courbure des électrons ayant un grand angle d'ouverture β. Nous verrons par la suite que la correction des aberrations sphériques de la lentille objectif va être critique, notamment dans le cadre de l'imagerie à haute résolution.

3.3.3 Imagerie haute résolution

Le correcteur d'aberrations sphériques installé dans la colonne du TITAN nous a permis de mettre en oeuvre l'imagerie à haute résolution *in situ* (conventionnellement appelée microscopie électronique à transmission en haute résolution, ou METHR). Cette méthode d'observation permet la visualisation indirecte des colonnes atomiques par l'observation de la figure d'interférence issue de leur interaction avec le faisceau d'électrons. Ici, nous présenterons le principe de la microscopie à haute résolution, puis nous montrerons le rôle clé

du correcteur d'aberration sphérique pour les observations en haute résolution sous environnement gazeux.

Imagerie en haute résolution

Les différentes techniques de caractérisation d'un MET permettent de visualiser sous différentes formes les interactions entre les électrons et la matière. La haute résolution permet de visualiser entre autres les interactions entre les électrons et le potentiel projeté lorsqu'ils traversent l'échantillon. Dans l'approximation de l'objet de phase faible (AOPF) [134], qui suppose un échantillon très fin (une épaisseur Δz inférieure à 10 nm) composé d'atomes de faibles numéros atomiques, ces interactions sont supposées élastiques et n'induisent donc qu'un déphasage entre la fonction d'onde incidente et transmise des électrons après leur passage dans l'échantillon. Ainsi, la fonction d'onde $\psi_T(x, y)$ d'un électron après le passage dans un objet de phase faible s'écrit après un développement au premier ordre :

$$\psi_T(x, y) = \psi_0(x, y)(e^{-i\sigma_T V(x,y)}) = \psi_0(x, y)(1 - i\sigma_T V(x, y)\Delta z)) \tag{3.30}$$

où $\psi_0(x, y)$ et $V(x, y)$ représentent respectivement la fonction d'onde incidente et le potentiel projeté sur le plan (x,y), respectivement. On voit dans l'expression du potentiel de l'échantillon une des conséquences de l'AOPF où sa dépendance en z (la direction du trajet optique) est éliminée. σ_T est appelée constante d'interaction relativiste électron-matière et est égale à :

$$\sigma_T = \frac{2\pi m_0 e\lambda}{h^2}(1 + \frac{eV_0}{m_0 c^2}) \tag{3.31}$$

Dans l'expression de ψt, l'hypothèse d'une interaction élastique est retrouvée car $V(x, y)$ étant très faible, $\psi_T(x, y)$ est très proche de $\psi_0(x, y, z)$. De plus, on peut voir ψt comme la superposition de l'onde incidente et d'un terme perturbatif en quadrature par rapport à l'onde directe qui dépend de $V(x, y)$. C'est ce déphasage entre l'onde transmise et l'onde incidente qui va créer le contraste dans l'imagerie en haute résolution.

Fonction de transfert (FTC) du microscope

Dans l'AOPF, le déphasage du front d'onde d'un électron après son passage dans l'échantillon se traduit par une modulation de l'intensité dans l'image formée. De manière analogue à un montage d'optique photonique classique, le transfert de l'information par le microscope

est déterminé par le produit de convolution de la fonction d'onde dans le plan image par la réponse impulsionnelle du microscope. Cette réponse est également appelée fonction de transfert du contraste (FTC) du microscope [136] et va dépendre des caractéristiques propres au microscope (cohérence spatiale de la source, aberrations chromatiques et sphériques des lentilles). Cette fonction s'écrit dans l'espace réciproque :

$$T(u) = De^{-i\chi(u)} = De^{-i\pi\lambda(C_s\lambda^2\frac{u^4}{2}+\Delta f u^2)} = D(cos(\chi(u) + isin(\chi(u))) \tag{3.32}$$

où u représente la fréquence spatiale (soit la norme de **u**, vecteur du réseau réciproque), $\chi(u) = \lambda(C_s\lambda^2\frac{u^4}{2} + \Delta f u^2)$ le déphasage total, λ la longueur d'onde des électrons, C_S le coefficient d'aberration sphérique de la lentille objectif, Δf la défocalisation et D la fonction enveloppe (cette fonction sera abordée au paragraphe suivant). De manière générale, le terme réel de $T(u)$ ($cos\chi(u)$) est considéré comme négligeable devant la partie imaginaire $sin(\chi(u))$. C'est pourquoi il est usuel de ramener l'étude de la FTC d'un microscope à l'étude de $sin(\chi(u))$. Cette fonction est continue et va donc varier entre -1 et 1 avec la fréquence spatiale u et composée de plusieurs fréquences de coupure, correspondant à des fréquences au contraste nul sur l'image. Ce sont ces changements de signe qui vont être à l'origine du contraste observé sur une image haute résolution et qui vont traduire le déphasage plus ($sin(\chi(u)) < 0$, contraste clair) ou moins ($sin(\chi(u)) > 0$, contraste sombre) important subis par les électrons. On remarque de plus que pour un microscope dépourvu de correcteur d'aberrations sphériques (C_s=0) et à une défocalisation nulle (Δf=0), la fonction sin(χ(u)) sera toujours nulle, ce qui signifie qu'aucune information sur le déphasage de l'onde ne sera transmise sur l'image. Scherzer [136] a montré que pour obtenir une bande passante maximale avant la première fréquence de coupure correspondant à un contraste nul ($sin(\chi(u))$=0), la défocalisation devrait suivre la relation ci-après :

$$\Delta f = -\left(\frac{4}{3}C_S\lambda\right)^{1/2} \tag{3.33}$$

L'équation 3.33 met en avant que la meilleure résolution n'est pas obtenue dans le plan focal. On peut exprimer la résolution d_0 obtenue à la défocalisation de Scherzer [136] :

$$d_0 = 0.66C_S^{1/4}\lambda^{3/4} \tag{3.34}$$

Donc plus C_S sera petit, plus il sera possible d'accéder à de meilleures résolutions spatiales.

Commentaires sur la fonction enveloppe D

Au-delà des réglages manuels réalisés par l'opérateur, des limites inhérentes au microscope existent, telles que la cohérence spatiale de la source et les aberrations chromatiques des lentilles. Ces défauts sont pris en compte au sein du terme D, également appelé fonction enveloppe et s'exprime :

$$D = E_c E_a \tag{3.35}$$

où E_c et E_a représentent respectivement les contributions à la FTC des aberrations chromatiques et de la cohérence spatiale du faisceau. Dans la pratique, cette fonction n'influe que très peu sur la fréquence de coupure et sur la défocalisation de Scherzer, mais induit un affaissement conséquent de la FTC aux hautes fréquences, en particulier après la défocalisation de Scherzer, d'où l'importance de se placer dans des conditions satisfaisant l'équation 3.33 afin d'agrandir la bande passante de la FTC.

La haute résolution en mode environnemental

Dans la colonne, les pièces polaires hautes et basses composant les lentilles électromagnétiques sont séparées d'une distance ("gap") inversement proportionnelle au champ magnétique qu'elles peuvent appliquer. En d'autres termes, les lentilles auront une focalisation plus grande à mesure que le gap diminue. En haute-résolution, il est nécessaire que la lentille objectif ait une grande focale, et donc un "gap" très faible. Cependant l'ajout de correcteurs d'aberrations sphériques permettent de construire des lentilles à gap plus élevées, les déviations des électrons étant compensées par ces correcteurs. Cela permet de libérer assez d'espace pour introduire le porte-échantillon tout en permettant de réaliser de l'imagerie à haute résolution en environnement gazeux car les correcteurs compensent suffisament les déviations des électrons lors de leur passage dans le gaz.

3.3.4 Analyse des images hautes résolution

A l'échelle nanométrique, les nanoparticules peuvent présenter des structures cristallines, spontanément ou après une exposition prolongée sous le faisceau d'électrons. Si la nanoparticule se trouve en axe de zone par rapport à l'axe de propagation, leur périodicité est retrouvée dans leurs potentiels projetés visualisables en imagerie haute résolution et vont se traduire par plusieurs franges d'interférences sous plusieurs orientations qui représentent les familles de plan. La transformée de Fourier numérique des images présentant des

franges va permettre d'accéder aux distances interréticulaires et aux angles qu'elles forment entre elles, paramètres propres à la ou aux différentes phases cristallines composant la nanoparticule. Nous avons utilisé une méthodologie permettant de réaliser ces indexations de manière rapide et efficace tout en évitant certains pièges typiques de l'indexation des clichés. Généralement, une image "brute" haute résolution présente un bruit de fond pouvant être dû au substrat amorphe ou à la contamination de l'échantillon (figure 3.21.a). Ce bruit altère l'information sur la cristallinité de la structure. En première approximation, il est possible de séparer le signal de la région cristalline de celui de ce bruit en appliquant un filtre numérique de Wiener sur l'image[137]. Les images HRTEM que nous étudions sont traitées avec le logiciel GATAN Digital Micrograph (GDM, GATAN ©). Dave Mitchell a proposé en source libre un script permettant d'appliquer un filtre de Wiener sur une zone carrée de côté 2^n pixels avec n entier (figure 3.21.b). [138].

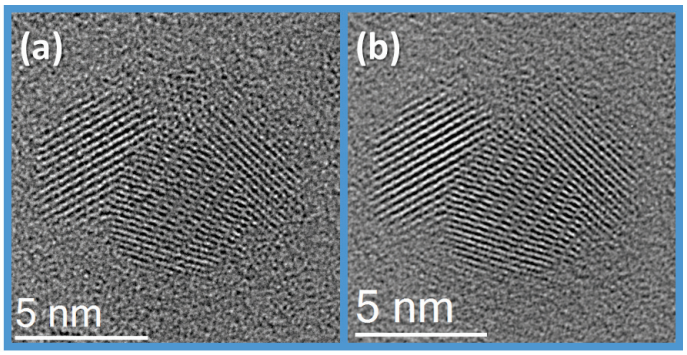


FIGURE 3.21 – (a) Image HRTEM brute d'une nanoparticule $Ag_{25}In_{75}$. (b) La même image après avoir retiré le fond amorphe par l'application d'un filtre numérique Wiener.

La nanoparticule que nous avons sélectionnée pour illustrer notre procédure d'indexation figure (3.21) est composée de plusieurs cristallites. Toute la difficulté réside dans la réalisation d'une transformée de Fourier (TF) numérique sur un seul de ces cristallites. Les outils proposés par GDM proposent de réaliser des transformées de Fourier numériques sur des zones carrées de côté 2^n pixels (figure 3.22.a). Une géométrie carrée est cependant rarement adaptée à une sélection précise qui ne contiendrait qu'une seule cristallite apparaissant sur la TF (figure 3.22.a). De plus, pour des carrés plus petits que la taille de l'image (carré rouge sur la figure 3.22.a), ces limites apparaissent sur la TF (figure 3.22.c) sous la forme de traits continus horizontaux et verticaux qui altèrent les informations exploitables. On pallie à cette contrainte par un autre script. Sur une image HR, une région d'intérêt dont les contours sont tracés par l'utilisateur est réalisée (limites bleues sur la figure 3.22). Ensuite, le script calcule la TF d'un carré de côté 2^n avec n le plus petit possible de sorte que ce carré contienne toute

la région d'intérêt tracée. Seule les fréquences contenues dans la région sont affichées (figure 3.22.d). Sur la nanoparticule montrée ici, la région entoure la cristallite situé à gauche et le résultat montre clairement que les tâches de diffraction correspondant aux autres cristallites ne sont pas visibles. Les limites de la région apparaissant sur la TF sous la forme de la TF de la forme dessinée, il est nécessaire de réaliser des régions aux bords les plus arrondis possibles pour n'avoir que des anneaux concentriques autour de la tache centrale. Les distances

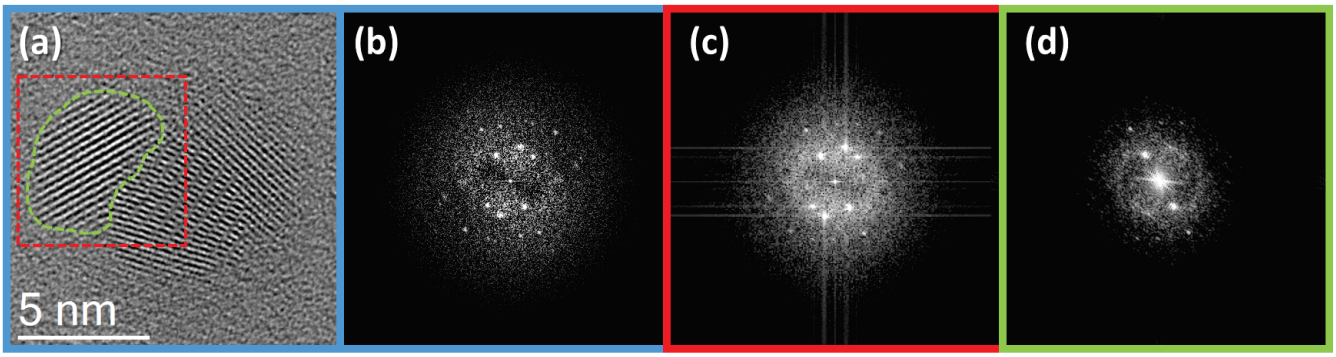


FIGURE 3.22 – (a) Image HRTEM filtrée de la même nanoparticule présentée que celle présentée figure 3.21. Trois transformées de Fourier numériques ont été réalisées sur cette image : (b) TF de l'image entière. (c) TF délimitée par le carré rouge. (d) TF délimitée par la région bleue, réalisée avec notre script.

interréticulaires et les angles entre les familles de plans sont ensuite calculées dans l'espace réciproque à partir de la TF numérique, à l'aide d'un script écrit par Ruben Bjorge basée sur l'interpolation sub-pixel [139]. Après avoir sélectionné manuellement au moins deux régions sur la TF, la fréquence spatiale du sub-pixel le plus lumineux (déduit des pixels de l'image) de chaque région est calculée et convertie en une distance dans l'espace réel, ainsi que les angles entre les différents subpixels. Nous possédons donc deux paramètres cruciaux à l'identification d'une structure cristalline. Un logiciel interne, DiffWorkshop (développé par Thierry Epicier au laboratoire MATEIS) propose des solutions d'axe de zones (figure 3.23.a) en rentrant comme paramètres la TF de l'image et des "fiches" d'identification (sous la forme de fichiers ".cif") des systèmes attendus (ces systèmes peuvent être soit des métaux simples, soit des alliages ou bien encore des oxydes métalliques). En revanche, ce logiciel ne prend pas en compte les différences d'amplitudes entre les spots de diffraction. C'est pourquoi il est nécessaire de comparer les solutions proposées avec leur modélisation dans le cadre de la théorie cinématique, simulations que nous réalisons avec le logiciel JEMS (figure 3.23.b).

Cette procédure a permit par exemple d'indexer la cristallite comme de l'oxyde d'indium bixbyite, structure cubique centrée de formule In_2O_3 et orientée selon l'axe de zone [-3,1,-2].

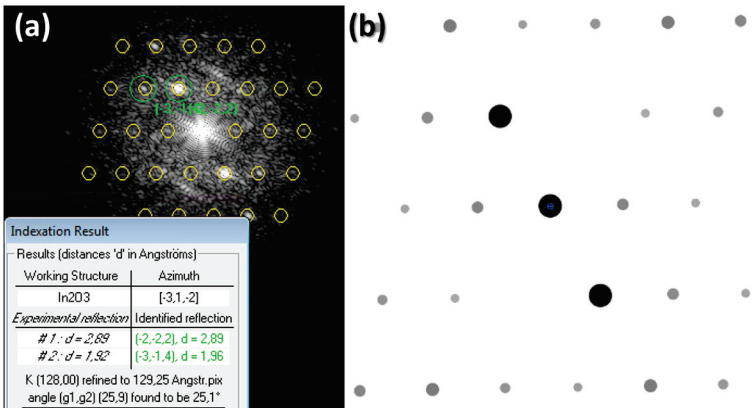


FIGURE 3.23 – (a) Cristallite d' In_2O_3 bixbyte orienté selon un axe de zone [-3,1,-2] proposé comme solution par DiffWorkshop. (b) Cette proposition est confirmée par la modélisation dans le cadre de la théorie cinématique fournie par JEMS.

3.3.5 Les autres techniques de caractérisation

Microscopie en champ sombre : STEM - HAADF

Le TITAN possède également des outils pour pratiquer d'autres techniques de caractérisation. En complément de la METHR, nous avons également utilisé la microscopie électronique à balayage en transmission (MEBT ou STEM en anglais). Cette technique repose sur la formation d'une nanosonde d'une taille comprise entre 0.1 et 10 nm que l'on fait balayer par le biais de bobines déflectrices sur une zone définie par l'opérateur. Un détecteur annulaire grand angle en champ sombre (HAADF) récolte les électrons diffusés, pour chaque position de la sonde. Il en résulte une cartographie selon le plan (x,y) avec un contraste marqué entre les élements très diffusants (contraste clair) et les éléments moins denses, et donc moins diffusants (contraste sombre). La diffraction d'un élément étant liée à son numéro atomique, le STEM-HAADF (domaine angulaire collecté pour une longueur de caméra de 245 mm) est particulièrement adapté pour distinguer la présence ou non de plusieurs phases aux densités atomiques différentes sur une même nanoparticule [101, 140, 141]

Analyse par dispersion de l'énergie des rayons X (EDX)

Nous avons également déterminé qualitativement la composition et la localisation des éléments au sein de nanoparticules par la mesure d'énergie des rayons X émis par les électrons des atomes lors du passage du faisceau. Les électrons du faisceau incident peuvent arracher des électrons de coeur des atomes, c'est-à-dire ceux situés sur les premières couches électroniques. En effet, les électrons incidents possèdent une énergie largement supérieure

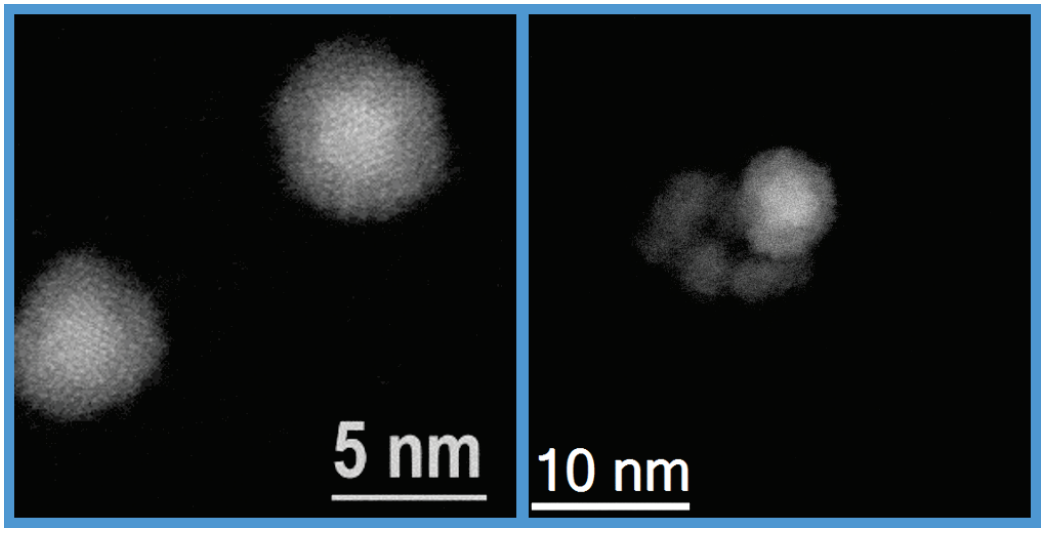


FIGURE 3.24 – Exemples d'image STEM. (a) Nanoparticules de composition $Ag_{25}In_{75}$ déposées sur du carbone amorphe et mettant en évidence la configuration coeur@coquille des agrégats. Le coeur plus contrasté indique un numéro atomique plus grand que la coquille et suppose donc un coeur d'argent pur ou allié argent-indium, et une coquille d'oxyde. (b) Image STEM-HAADF d'un agrégat $Ag_{50}Fe_{50}$ noyé dans une matrice de silice. Une hétérostructure est observée, avec la phase plus contrastée correspondant à de l'argent et l'autre phase à de l'oxyde de fer (magnétite ou maghémite).

aux énergies de liaison qui relient les électrons de coeur aux atomes (principalement les couche K, L et M). Ces atomes vont donc s'ioniser et un photon X va être émis lors du retour à l'état fondamental. Un électron d'une couche n' supérieure au niveau excité n va occuper cette orbite. Le gain d'énergie E'_n-E_n, où E'_n et E_n sont respectivement le niveau d'énergie de l'état excité n' et le niveau d'énergie fondamental n émis sous la forme d'un photon X est caractéristique de l'atome excité. Le détecteur de rayons X est placé au-dessus de l'échantillon et va mesurer l'énergie des photons émis par l'échantillon pour produire un spectre en énergie. Dans ce spectre, des raies vont émerger à des énergies caractéristiques des électrons excités. Cette technique peut s'utiliser en microscopie à transmission en champ clair sur un ensemble de nanoparticules ou sur une nanoparticule en haute résolution, et elle présente surtout un intérêt quand elle est couplée à la technique STEM-HAADF. La sonde étant très petite, il est possible de collecter un spectre pour chaque position de la sonde. Ainsi, des cartographies chimiques peuvent être effectuées sur un ensemble de nanoparticules [142] mais son intérêt réside surtout dans les cartographies réalisées sur des nanoparticules individuelles. L'analyse EDX permet notamment de localiser les métaux dans une nanoparticule bimétallique et de mettre en évidence une ségrégation ou la formation d'un alliage [74, 143, 144].

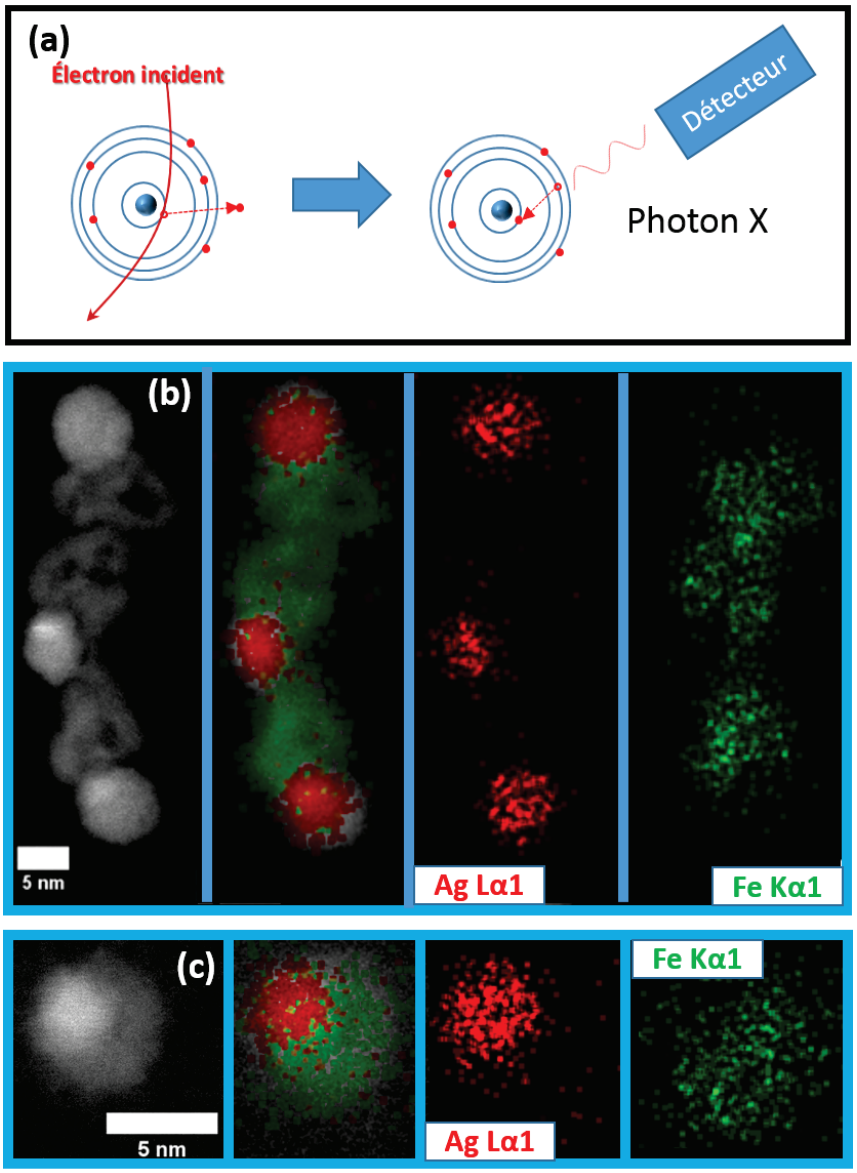


FIGURE 3.25 – (a) Principe de l'analyse EDX. (b) et (c) Cartographies chimiques réalisées sur des nanoparticules individuelles $Ag_{50}Fe_{50}$ supportées sur de la silice et recouvertes d'une autre couche de silice. Pour les cartographies réalisées sur ce système, les orbitales K_{α_1} et L_{α_1} du fer et de l'argent, respectivement, ont été sondées.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes méthodes de caractérisation que nous avons utilisées afin de suivre en environnement contrôlé la réactivité d'agrégats bimétalliques que nous avons produits par la technique LECBD. La plasmonique environnementale permet une caractérisation à une échelle globale, c'est-à-dire sur une grande population d'objets. Ce suivi global est complété par des caractérisations à l'échelle locale, c'est-à-dire sur des agrégats individuels qui sont possibles grâce aux performances du MET-E TITAN

ETEM G2. Afin de tester les performances de ces deux dispositifs, nous avons étudié la réactivité en environnement oxydant et réducteur de systèmes alliés modèles à base d'argent : le système Argent-indium et Argent-Fer, qui vont faire l'objet des deux prochains chapitres.

Chapitre 4

Effets de composition sur la structure et les propriétés optiques de nanoparticules $\mathbf{Ag}_x\mathbf{In}_{1-x}$

4.1 Introduction

Les propriétés des nanoparticules bimétalliques peuvent être modifiées avec la configuration chimique qu'elles adoptent. Par exemple Alayoglu et al. [145] ont montré que les performances catalytiques de nanoparticules platine-rhutenium s'améliorent lorsqu'elles adoptent une configuration coeur@coquille avec le platine en surface par rapport à une phase alliée dans l'oxydation préférentielle du monoxyde de carbone en milieu gazeux (H_2-CO). Un des paramètres régissant l'arrangement chimique des métaux dans une nanoparticule bimétallique est la composition initiale des deux métaux. Cet effet a notamment été observé sur des nanoparticules bimétalliques argent-cuivre par Langlois et al. [56], où une transition d'une configuration coeur@coquille à Janus a été constatée lorsque la concentration relative en argent augmente.

Il est donc essentiel d'étudier les conditions pour lesquelles la configuration chimique des nanoparticules bimétalliques peut évoluer avec la concentration des métaux les constituant. Le système argent-indium est approprié à l'étude des effets de composition sur l'arrangement chimique adopté lorsqu'il se présente sous la forme de nanoparticules. En effet, le diagramme de phase montre de nombreuses phases alliées à température ambiante, notamment dans le domaine des faibles concentrations d'indium (x_{at}(In)<33%) tandis que les propriétés spécifiques de chaque métal prévoient plutôt une tendance à la ségrégation (énergies de surface, rayon de Wigner-Seitz).

D'autre part ce système présente un intérêt en optique, car il permet d'ajuster la RPS du bleu à l'UV en jouant sur la composition (système intéressant pour la détection de biomolécules). En effet, l'indium métal trivalent, a une densité électronique trois fois plus élevée qu'un métal monovalent et sa fonction diélectrique peut être décrite par une fonction de Drude. L'écrantage dû aux électrons de coeur étant quasi-négligeable, sa fréquence RPS est nettement plus élevée par rapport à celle de l'argent. Comme l'indium est très sensible à l'oxydation, les études optiques couplées aux observations MET ont révélé que le système (après remise à l'air) adoptait une structure coeur@coquille de type métal@oxyde, le coeur pouvant être constitué d'argent pur ou d'un alliage In-Ag et l'oxyde étant de l'oxyde d'indium. Le caractère purement métallique des agrégats a pu être restauré en réalisant des recuits sous atmosphère réductrice, la réversibilité des processus d'oxydation et de réduction étant directement reflétée dans les mesures optiques à travers des décalages de RPS. Les études réalisées par l'équipe s'étaient alors limitées à la composition 50%/50% ($Ag_{50}In_{50}$).

Nous avons étendu la caractérisation de ce système à d'autres compositions de la configuration chimique adoptée et la réponse optique d'agrégats Ag_xIn_{1-x} produits par vaporisation laser d'un barreau d'alliage. La première partie de ce chapitre est dédiée aux rappels sur les propriétés physico-chimiques du système argent-indium ainsi que sur les propriétés cristallines des alliages possibles entre ces deux métaux. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation d'agrégats Ag_xIn_{1-x} (x=0, 0.25, 0.5, 0.75) par MET en haute résolution. Enfin, ce chapitre est clos par les résultats préliminaires que nous avons obtenus sur la réponse optique d'agrégats $Ag_{25}In_{75}$ et $Ag_{75}In_{25}$.

4.2 Considérations préliminaires sur le système Argent-Indium : configuration chimique et oxydes

4.2.1 Règles de ségrégation pour le système Ag-In

Le diagramme de phase du système argent-indium donné figure 4.1 montre que les deux métaux forment des alliages, notamment dans le domaine des faibles compositions d'indium (jusqu'à 35%). Dans ce domaine de concentration d'indium, on distingue plusieurs solutions solides. Entre 0 et 20%, l'indium enrichit la structure CFC de l'argent. Son paramètre de maille augmente avec la concentration d'indium pour atteindre un paramètre de

4.15 $\AA$ lorsque la concentration est de 20%. A 25 % de concentration d'indium, la solution solide transite d'une structure CFC à une phase α' cubique simple avec un paramètre de maille équivalent (4.14 $\AA$). Campbell et al. ont émis l'hypothèse que la phase α' serait une solution ordonnée de la phase α, où l'indium occuperait systématiquement la position (0,0,0) de la maille et les atomes d'argent seraient localisés sur le centre des faces [146]. Entre 20% et 25%, les deux structures coexistent. Ensuite, une phase hexagonale compacte ζ (Ag_3In) domine le diagramme entre 26 et 29%. Enfin, une dernière phase cubique simple de formule Ag_2In est formée à environ 30% de concentration d'indium dans le système.

On peut noter qu'à plus haute température (T> 312°)C), la structure cubique simple Ag_2In transite vers une phase hexagonale ζ et que le domaine d'existence de la phase ζ s'élargit vers des concentrations plus riches en indium.

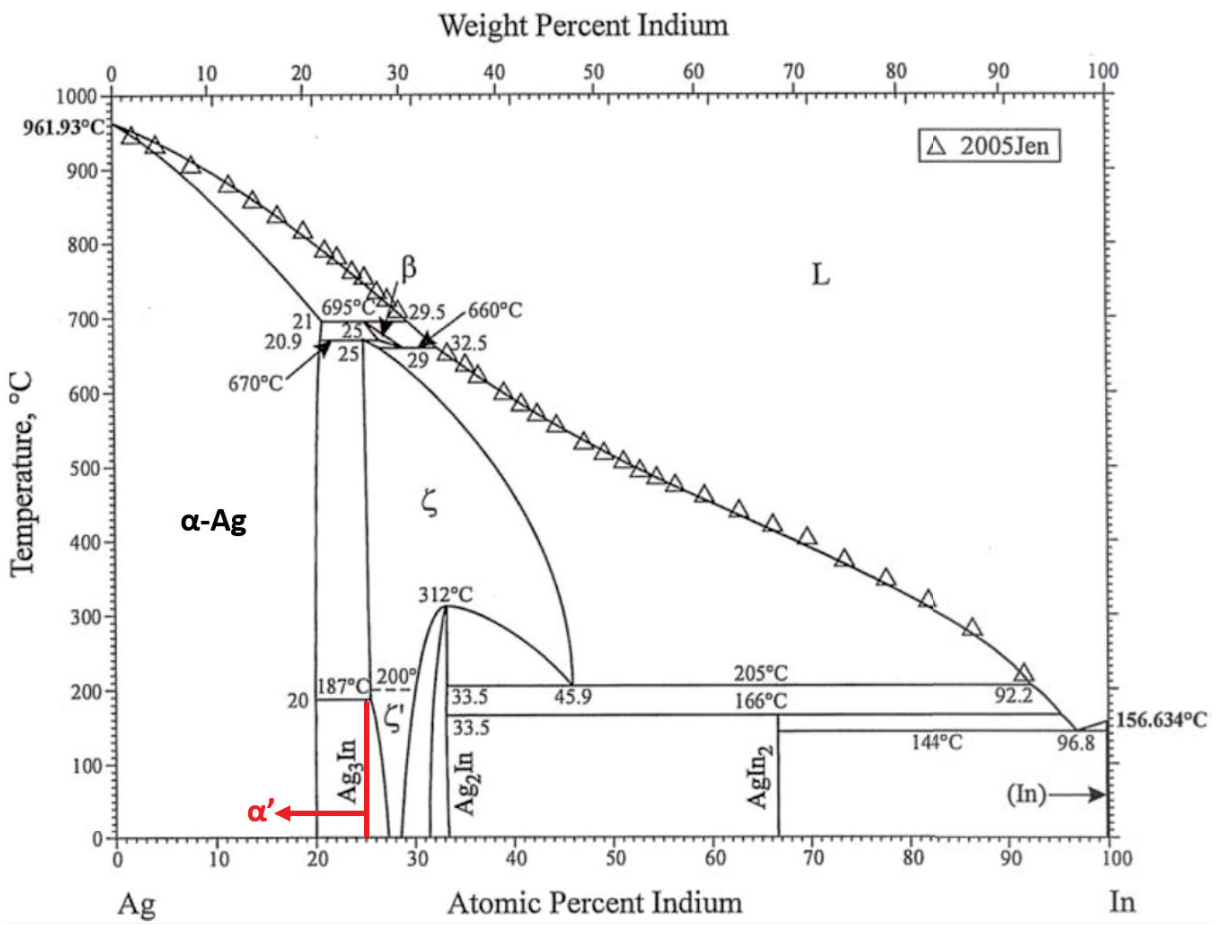


FIGURE 4.1 – Diagramme de phase du système argent-indium, tiré de [147]

En revanche, l'analyse des rayons de Wigner-Seitz et des énergies de surface de l'indium et de l'argent suggèrent que la surface des nanoparticules est enrichie en indium (tableau 4.1).

	In	Ag
Rayon atomique (nm)	0.180	0.165
Energie de surface (dynes.cm^{-1})	560	925

TABLE 4.1 – Quelques paramètres physico-chimiques de l'indium et de l'argent. Les énergies de surface sont tirées de [148]

On peut donc raisonnablement supposer que des alliages pourront être formés dans les nanoparticules Ag-In, mais que l'indium ou une partie du moins se situera préférentiellement en surface, à l'instar du système argent-platine [93], qui présente un alliage dans le volume et un enrichissement en argent de la surface.

4.2.2 Structures cristallines des métaux

Les structures cristallines de l'argent et de l'indium sont reportées sur la figure 4.2.

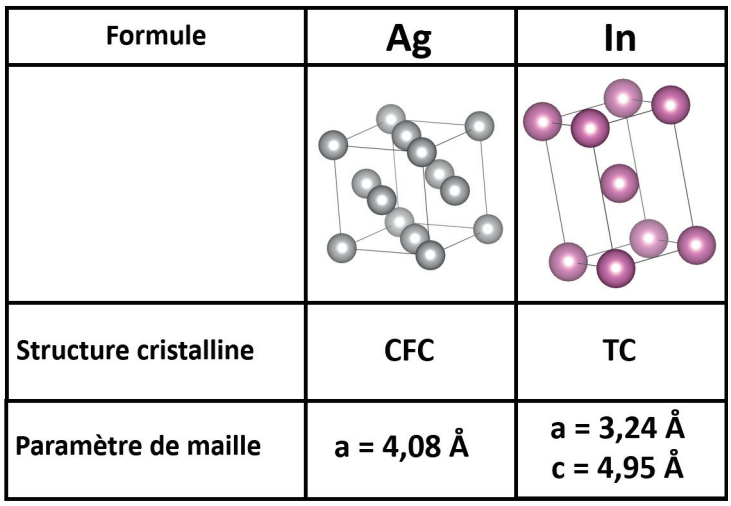


FIGURE 4.2 – Propriétés cristallines de l'argent et de l'indium. L'argent s'organise en une structure cubique à faces centrées (CFC) et l'indium adopte une structure tétragonale centrée (TC).

L'argent s'organise en une structure cubique face centrées avec un paramètre de maille de 4.08 $\AA$ et l'indium adopte une structure tétragonale centrée dont les paramètres de maille sont de 3.24 $\AA$ et 4.95 $\AA$. Il est donc possible de distinguer clairement les deux structures en haute résolution.

4.2.3 Structures cristallines des phases alliées

Les propriétés cristallines des quatre phases coexistant dans le domaine des faibles concentrations d'indium sont reportées sur la figure 4.3.

En premier lieu, on constate que les structures cristallines d'argent pur, d'argent enrichie en

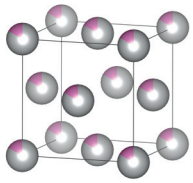
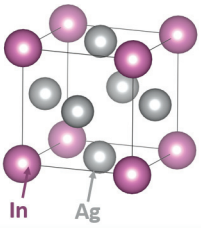
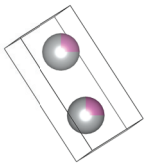
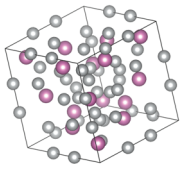
Formule	Ag -> Ag_4In	Ag_3In	Ag_7In_3 (ζ)	Ag_2In
				
Structure cristalline	CFC	C S	HC	C S
Paramètre de maille	a = 4,08 Å (0%) Å a = 4,14 (20%) Å	a = 4,14 Å	a = 2,95 Å c = 4,79 Å	a = 9,92 Å

FIGURE 4.3 – Propriétés cristallines des différentes structures alliées argent-indium dans le domaine des faibles concentrations d'indium (<33%). Les acronymes des structures signifient : cubique faces centrées (CFC), cubique simple (CS) et hexagonale compacte (HC). Sur la première colonne (structure cristalline), les pourcentages indiquent la concentration d'indium. Les données sont tirées de : [146] pour les phases Ag_3In et Ag_4In cubiques et hexagonale (1) et [149] pour la phase cubique Ag_2In (2).

indium Ag_4In conservant la structure CFC et la phase Ag_3In ont des paramètres de maille trop peu éloignés pour qu'elles soient distinguées par les distances interréticulaires observées en haute résolution. En revanche, la phase Ag_3In étant cubique simple, les conditions de réflexion des plans dans l'espace réciproque ne sont pas les mêmes que pour la structure CFC. En effet les conditions de diffraction d'une structure CFC imposent la parité entre les indices hkl, alors que tous les plans diffractent pour une structure cubique simple. Il est donc possible de distinguer les deux structures par la présence de tâches de diffraction n'existant pas pour la structure CFC de l'argent ou de la solution Ag_4In. En revanche, la phase ζ-Ag_3In peut diffracter sous des orientations spécifiques à sa nature hexagonale qui permet de la distinguer des structures cubiques. Enfin, la phase Ag_2In, bien que cubique simple, possède un paramètre de maille bien plus élevé que celui de la structure cubique Ag_3In et qui permet de l'identifier clairement.

4.2.4 Les oxydes métalliques

L'argent est connu pour être résistant à l'oxydation. Néanmoins de l'oxyde argenteux (Ag_2O) peut être formé s'il est exposé suffisamment longtemps à une atmosphère oxydante. En revanche, l'indium a une sensibilité à l'oxydation bien plus élevé que l'argent. Mis à

l'air, l'indium s'oxyde très rapidement et forme une structure cubique centrée type bixbyite *c*-In_2O_3 (avec un paramètre de maille de 10.117 $\AA$ [150]) qui est l'oxyde le plus souvent rencontré et le plus stable dans les conditions normales de température et de pression. Notons qu'un autre oxyde d'indium peut être formé avec une structure rhomboédrique métastable type corrundum *h*-In_2O_3, mais il est peu probable de l'observer ici étant donnée les conditions de température et de pression élevées nécessaires à sa formation [151]. De ces considérations, la formation d'oxyde d'indium *c*-In_2O_3 semble la plus favorable dans nos conditions de synthèse et d'observation.

4.3 Caractérisation structurale des nanoparticules Ag_xIn_{1-x}

Afin d'étudier les effets de composition sur le système Ag-In, nous avons réalisé des dépôts d'agrégats Ag_xIn_{1-x} de différentes stœchiométries (x=0, 0.25, 0.5, 0.75) sur des substrats de carbone amorphe soit en vide secondaire, soit en ultra-vide et recouverts par une couche de carbone rajoutée après dépôt afin de protéger les agrégats d'une oxydation spontanée à l'air. Pour les deux types de dépôt, le substrat est à température ambiante. Nous allons présenter les résultats obtenus sur chaque composition en fonction des conditions de dépôt que nous avons pu réaliser. Les indexations des structures cristallines ont été réalisées suivant la procédure décrite dans le chapitre 3.

Ici, sauf indications contraires dans le texte, les figures montrant des images haute résolution contiennent trois images. La première est une image HR "brute" d'une nanoparticule ou bien une image sur laquelle un filtre de Wiener numérique a été appliqué afin de supprimer le fond amorphe et faire ressortir les plans diffractés. La deuxième image montre la TF numérique d'une région dont les contours sont tracés manuellement (si les contours ne sont pas montrés, la TF correspond à la totalité de la nanoparticule). Enfin, la dernière image montre la simulation par JEMS de la figure de diffraction dans l'axe de zone proposée par le logiciel DiffWorkshop et qui est la plus probable.

4.3.1 Évolution de la structure avec la composition des agrégats

Des observations en STEM-HAADF permettent d'obtenir une première tendance sur l'évolution de la configuration chimique des agrégats avec la composition initiale. Les figures 4.4.a,b et c présentent des images STEM-HAADF à faible grossissement d'agrégats non triés en taille $Ag_{25}In_{75}$, $Ag_{50}In_{50}$ et $Ag_{75}In_{25}$ respectivement, déposés en vide secondaire

et issus de trois grilles différentes.

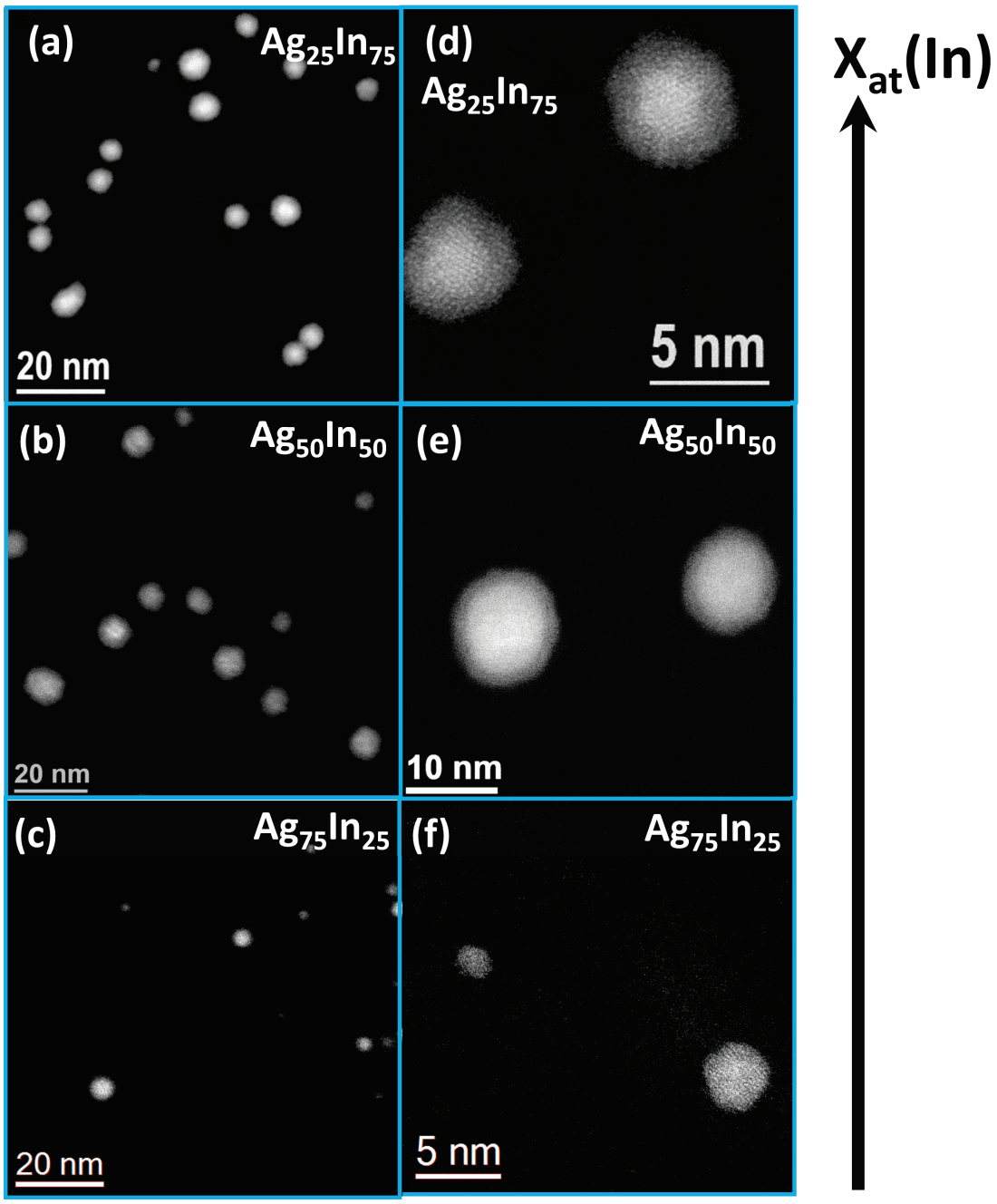


FIGURE 4.4 – Images STEM à faible et fort grossissement d'agrégats Ag_xIn_{1-x} (x=0.25, 0.5, 0.75) déposés en vide secondaire sur un substrat de carbone amorphe. (a), (b) et (c) représentent respectivement des images STEM à faible grossissement d'agrégats $Ag_{25}In_{75}$, $Ag_{50}In_{50}$ et $Ag_{75}In_{25}$. (d), (e) et (f) représentent des images STEM à plus fort grossissement d'agrégats $Ag_{25}In_{75}$, $Ag_{50}In_{50}$ et $Ag_{75}In_{25}$ respectivement.

Sur les images à faible grossissement réalisées sur les compositions x=0.25 et 0.5 (figures 4.4. b et c respectivement), on voit que les agrégats semblent adopter une configuration coeur@coquille. Cette tendance est confirmée sur les images à plus fort grossissement (figures 4.4.d et e pour x=0.25 et 0.75). De plus, l'épaisseur de la coquille semble augmenter

avec la concentration initiale d'indium (figure 4.4.d). Au vu des contrastes entre le coeur et la coquille sur les images STEM-HAADF, le coeur semble plus dense que la coquille. En comparant les densités respectives des deux métaux et de l'oxyde d'indium (d_{Ag} = 10.49 g.cm^{-1}, d_{In} = 7.31 g.cm^{-1}), il est probable que le coeur soit majoritairement composé d'argent et la coquille d'indium. En revanche, les agrégats faiblement enrichis en indium (x=0.75, figure 4.4.a) semblent globalement adopter une configuration monophasée, ce qui est confirmée par une image à plus fort grossissement visible sur la figure 4.4.e. Afin d'obtenir plus d'informations sur la nature des différentes phases, on a observé ces agrégats en haute résolution.

Imagerie sur agrégats $Ag_{25}In_{75}$

Nous présentons ici des observations faites sur des agrégats triés en taille (2 ± 0.2 nm et 5 ± 0.4 nm), déposés en ultra-vide et protégés par une couche de carbone. La figure 4.5 montre tout d'abord une image en STEM-HAADF à faible grossissement des agrégats.

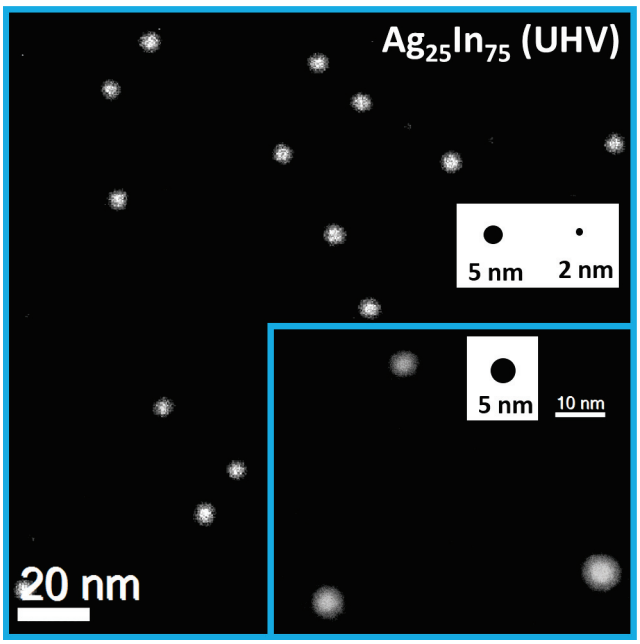


FIGURE 4.5 – Image STEM à faible grossissement d'agrégats $Ag_{25}In_{75}$ triés en taille (2 et 5 nm) déposés en ultra-vide et protégés par une couche de carbone. Une image STEM-HAADF en plus fort grossissement est visible à l'intérieur de la figure. Les disques noirs à l'intérieur des images ont un diamètre égal aux tailles sélectionnées au moment du dépôt.

Dans ces conditions de dépôt, les tendances générales sur la configuration chimique sont les mêmes que pour des dépôts en vide secondaire (figure 4.4.a), à savoir une configuration coeur@coquille avec une coquille moins dense que le coeur.

Nous avons aussi réalisé des observations en haute résolution. Ces observations montrent comme tendance un coeur cristallin et une coquille amorphe qui cristallise partiellement ou totalement sous le faisceau. Les cristallites apparaissants sur la coquille sont systématiquement indexés comme de l'oxyde d'indium c-In_2O_3 bixbyite(figure 4.6.a), confirmant que les dépôts réalisés dans ces conditions ne protègent pas les agrégats de l'oxydation.

De manière générale, on peut distinguer les coeurs présentant une phase clairement identifiable en un alliage ζ (figure 4.6.b) ou Ag_2In. En revanche, les coeurs orientés selon un axe de zone d'une structure CFC ne peuvent clairement être identifiés. En effet, nous avons vu que ces structures pouvaient correspondre à une phase argent pur ou α-Ag qui sont caractérisés par un paramètre de maille trop proches pour être distingués en haute résolution. La

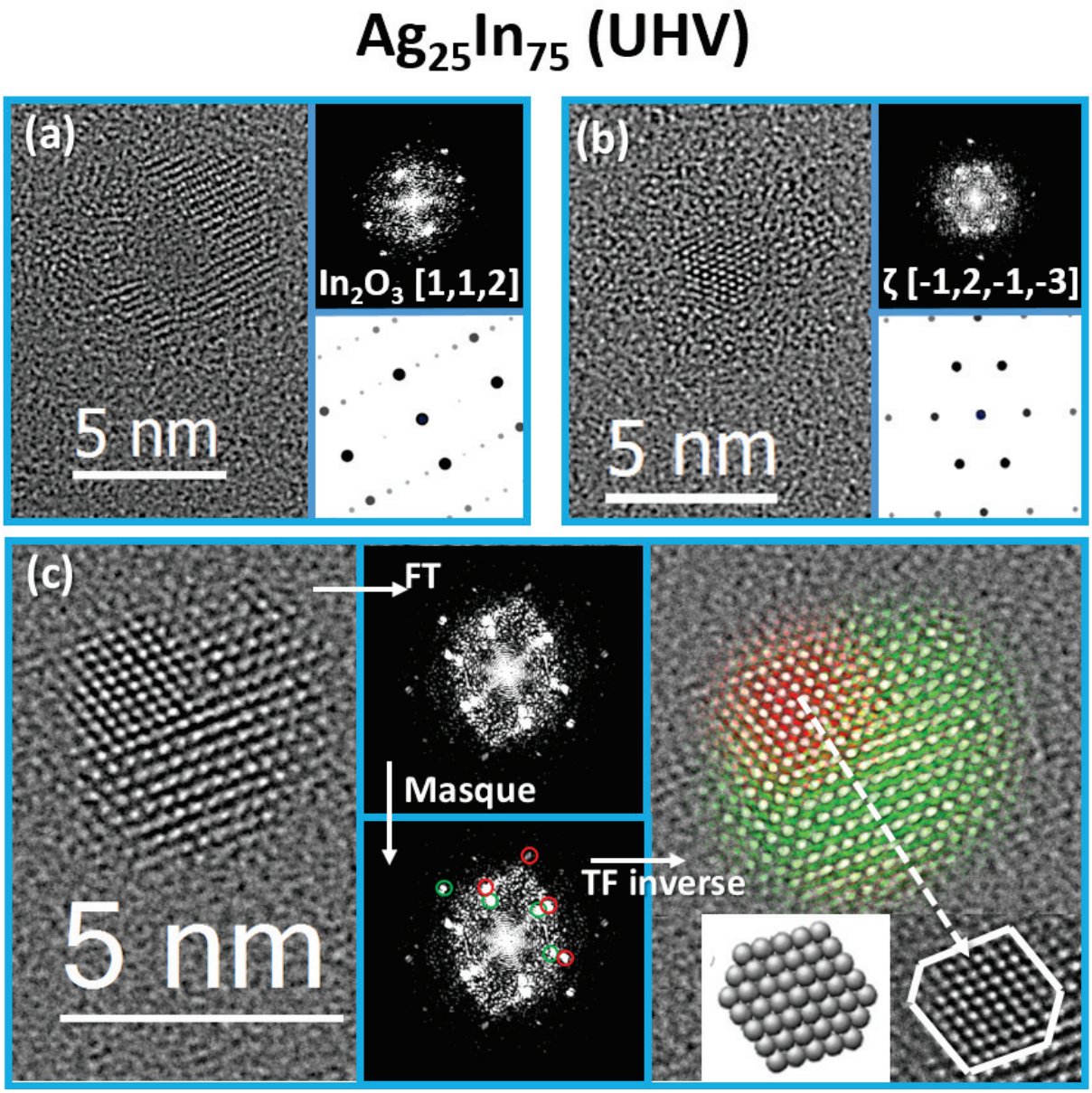


FIGURE 4.6 – Images haute résolution d'agrégats $Ag_{75}In_{25}$ triés en taille, (2 et 5 nm) déposés en ultra vide et protégés par une couche de carbone. (a) Nanoparticule présentant une coquille partiellement cristallisée d'oxyde d'indium c-In_2O_3 bixbyite. (b) Nanoparticule présentant un coeur cristallin indexé comme une phase ζ. (c) Hétérostructure dont la TF numérique met en évidence la relation épitaxiale entre le coeur et la coquille. L'application de masques sur la TF (voir texte) permet de localiser l'interface entre la coquille et le coeur. Ce dernier est une structure CFC prenant la forme d'un cuboctaèdre tronqué. L'illustration du cuboctaèdre à l'intérieur de la figure est tiré de [2].

présence distincte de deux phases ségrégées est également montrée sur la figure 4.6.c. La TF de la nanoparticule dans son ensemble met clairement en évidence une relation épitaxiale cube sur cube entre les deux phases en appliquant des masques sur la TF, on peut sélectionner les tâches de diffraction des deux phases de manière individuelle. Ici, les masques sont représentés sur la TF par une couleur rouge pour le coeur et verte pour la coquille. La TF

inverse des masques de couleurs permettent de localiser précisément sur l'image l'interface entre les deux phases. De plus, le coeur semble adopter une configuration cuboctaédrique tronquée.

Enfin, la présence d'oxyde d'indium indique que les conditions de dépôt en ultra-vide et l'ajout d'une couche de carbone ne sont pas efficaces pour protéger les agrégats d'une oxydation spontanée à l'air. Il est de plus important de préciser que nous n'avons pas identifié de carbure d'indium sur les agrégats.

Imagerie sur agrégats $Ag_{50}In_{50}$

La figure 4.7 montre une image à faible grossissement d'agrégats $Ag_{50}In_{50}$ triés en taille (3 ± 0.3 nm et 5 ± 0.4 nm), déposés en ultra-vide et protégés par une couche de carbone. Pour ces compositions, on peut également voir les mêmes tendances que pour des agrégats déposés en vide secondaire. En effet, les agrégats semblent ici aussi adopter une configuration coeur@coquille.

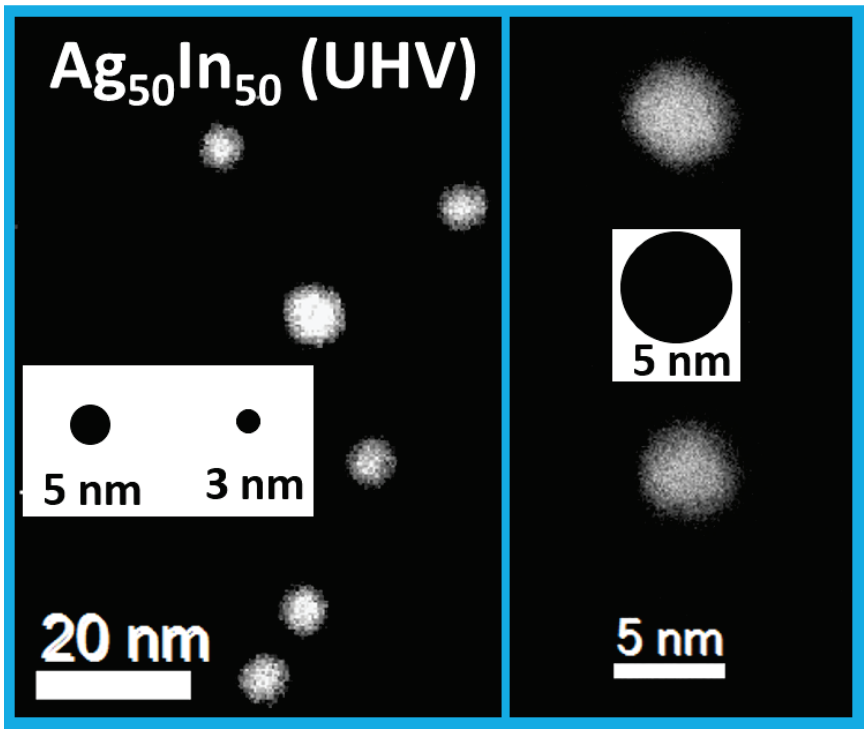


FIGURE 4.7 – Image STEM faible grossissement d'agrégats $Ag_{50}In_{50}$ triés en taille (3 et 5 nm), déposés en ultra-vide et protégés par une couche de carbone. Une image STEM-HAADF en plus fort grossissement est visible à l'intérieur de la figure. Les disques noirs à l'intérieur des images ont un diamètre égal aux tailles sélectionnées.

Cela est confirmé par des observations HR réalisées sur des agrégats $Ag_{50}In_{50}$ (figure 4.8).

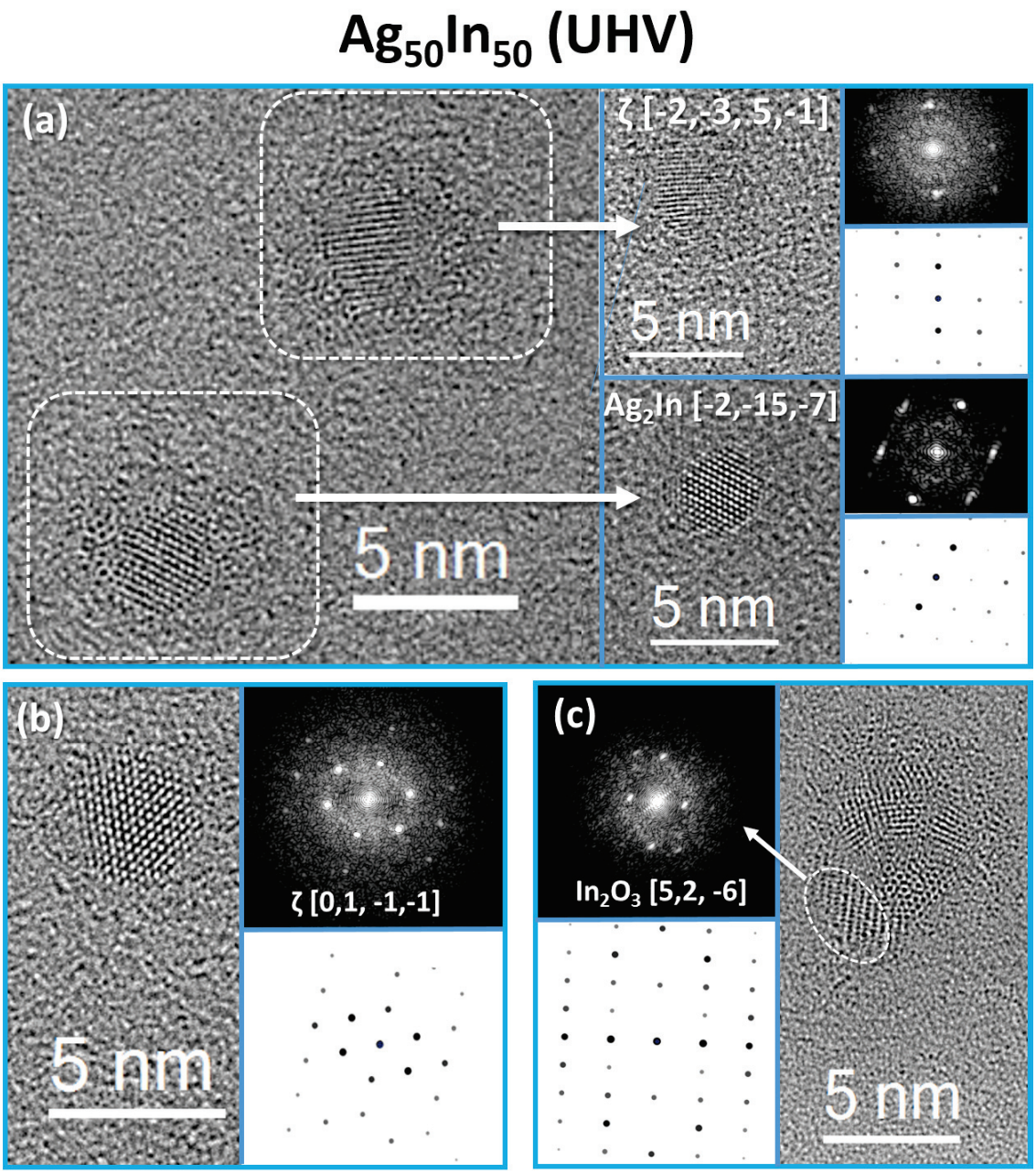


FIGURE 4.8 – Images METHR d'agrégats $Ag_{50}In_{50}$ triés en taille (3 et 5 nm), déposés en ultra-vide et recouvert d'une couche de carbone. (a) Deux nanoparticules présentant une configuration coeur cristallin@coquille amorphe. Les coeurs s'indexent comme des alliages Ag_2In et ζ. (b) Nanoparticule configurée en coeur@coquille avec une coquille amorphe et de faible épaisseur. Le coeur s'indexe comme un alliage ζ. (c) Nanoparticule en configuration coeur@coquille. Le coeur est un icosaèdre, et la coquille est composée de phases amorphes et de cristallites indexées comme de l'oxyde d'indium.

On voit les mêmes tendances que sur la composition fortement enrichie en indium. Les agrégats présentent une configuration coeur@coquille. Le caractère initialement amorphe de la

coquille est également observé. Des structures cristallines n'ont pu clairement être identifiées comme de l'argent pur ou des solutions solides Ag_4In ou Ag_3In. Des alliages ζ et Ag_2In ont pu ont été indexés à partir des structures cristallines observées au coeur (figure 4.8.a et b). On peut également noter la présence de coquilles partiellement cristallisées autour de coeurs multimaclés (MTP). La figure 4.8.c montre notamment un icosaèdre dans une coquille qui présente plusieurs cristallites indexables comme une phase c-In_2O_3. Les observations confirment également que ces conditions de dépôt sont inefficaces pour une protection efficace contre l'oxydation.

Nous avons également des résultats pour des agrégats non triés de cette composition déposés en vide secondaire (figure 4.9).

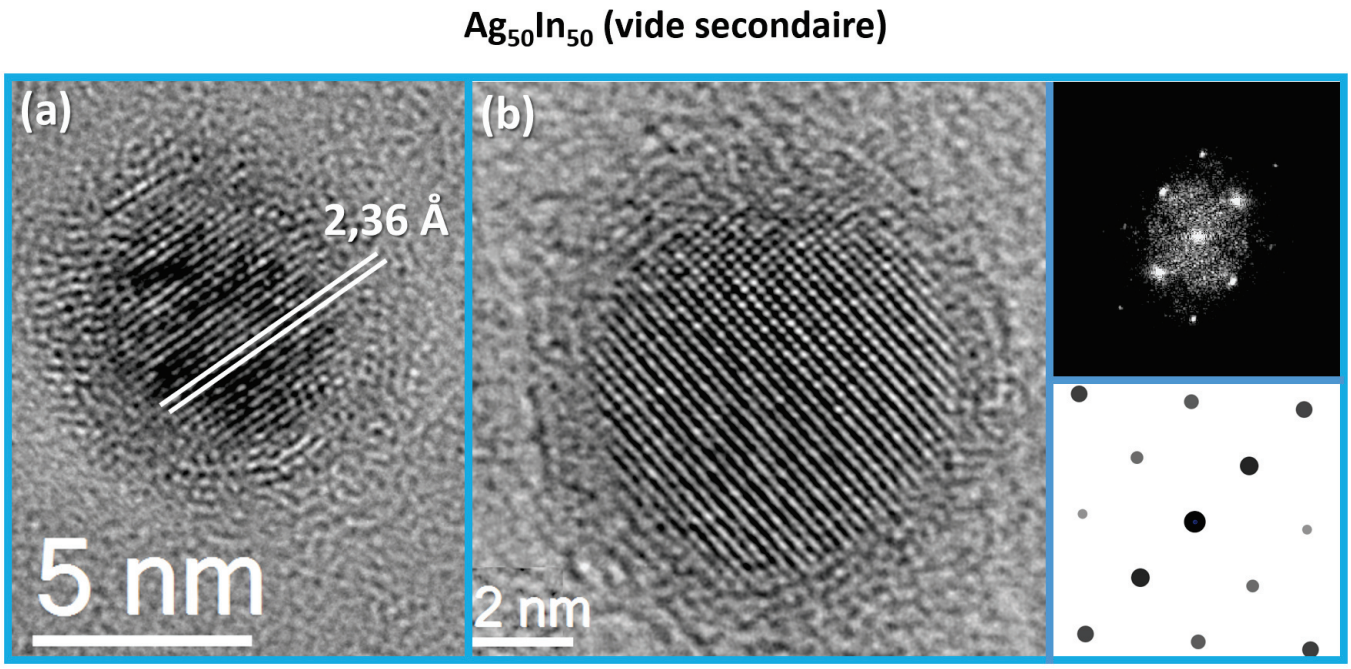


FIGURE 4.9 – Imagerie HR sur des agrégats non triés $Ag_{50}In_{50}$ déposés en vide secondaire. (a) Configuration "coeur cristallin"@"coquille amorphe". Le coeur ne peut être identifié comme de l'argent ou un alliage. (b) Configration "coeur cristallin@coquille amorphe" où le coeur a été identifié comme un alliage Ag_2In.

On constate que les agrégats semblent adopter une géométrie plus sphérique que ceux déposés en ultra-vide. De plus, la coquille semble moins épaisse. Cela peut être un effet du recouvrement du carbone lors des dépôts en ultra-vide. Il serait intéressant par exemple de réaliser une étude comparative entre le rapport des tailles de coeur et des agrégats pour confirmer la déformation de la coquille selon le dépôt. La figure 4.9.a montre un agrégat dont le coeur ne peut être clairement identifié, au contraire du coeur visible sur la figure

4.9.b qui est indexé comme une phase Ag_2In. Il semble donc que la nature des coeurs (alliage ou argent) est indépendante des conditions de dépôt, des alliages ayant été indexés sur les deux grilles (en vide secondaire et en ultra-vide avec le recouvrement d'une couche de carbone).

Imagerie sur agrégats $Ag_{75}In_{25}$

Sur cette composition, on présente des études d'échantillons d'agrégats déposés sous vide secondaire.
Pour cette concentration, deux grilles composées d'agrégats pré-sélectionnés en taille ont été réalisées en vide secondaire. Sur la première grille, nous avons déposé des agrégats d'une taille d'environ 2 ± 0.2 nm (grille 1). Globalement, les agrégats présents sur la grille 1 présentent des structures multimaclées (MTP) sans coquille en accord avec les travaux de Baletto et al. [8] qui ont montré que pour l'argent, les configurations MTP étaient favorisées par rapport aux structures cristallines dans ce domaine de taille. Ici, l'absence de coquille indiquerait des structures MTP alliées. De plus, certains agrégats présentent des structures cristallines indexables comme des alliages (figure 4.10.b).

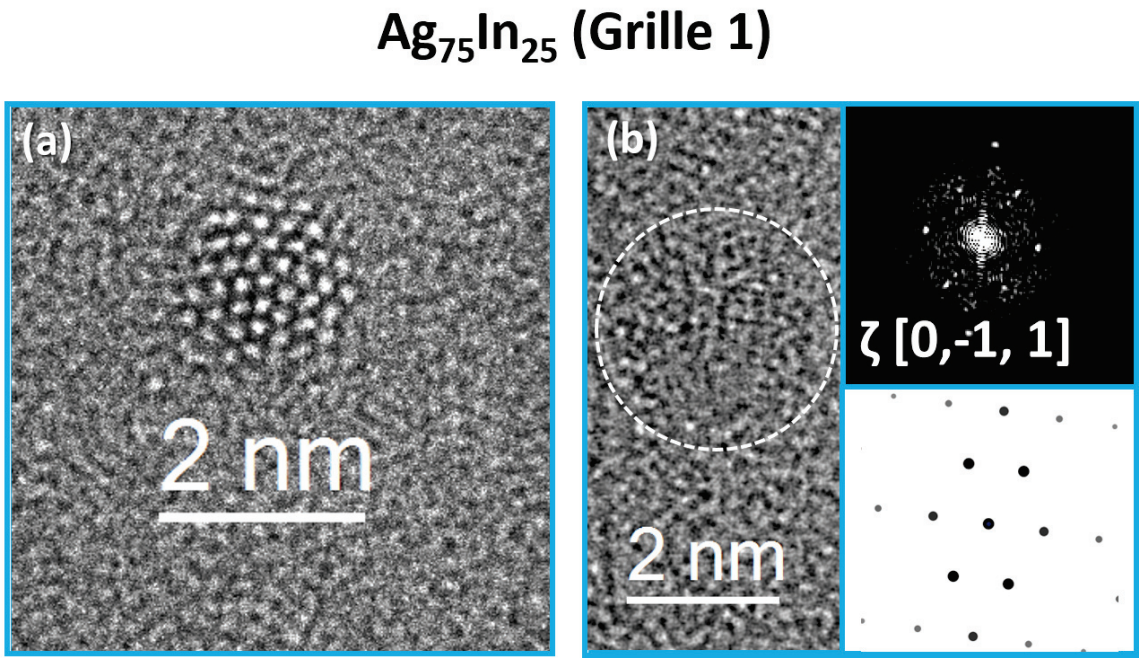


FIGURE 4.10 – Image METHR d'agrégats $Ag_{75}In_{25}$ de la grille 1 (une taille sélectionnée de 2 nm). (a) Nanoparticule multimaclée (décaèdre) d'une taille d'environ 2 nm. (b) Nanoparticule monophasée présentant une structure hexagonale et identifiée comme un alliage ζ (la TF a été réalisée dans la zone entourée en pointillés blancs).

Sur la deuxième grille, deux tailles ont été sélectionnées (3.3 ± 0.3 nm et 5 ± 0.4 nm) et

déposées (grille 2). Pour ces tailles, des structures multimaclées, bien que dans des proportions moindres par rapport à la grille 1, sont encore observables (figure 4.11.a et b) ainsi que des arrangements en polydomaines (figure 4.11.d). De manière générale, il est difficile de distinguer la présence d'une coquille autour du coeur pour ces compositions et ces tailles. Cependant, les indexations que nous avons réalisées sur les structures cristallines observées montrent que de nombreux agrégats présentent une phase alliée appauvrie en indium. On peut notamment voir un alliage Ag_2In dans la particule montrée figure 4.11.c, suggérant que la proportion relative entre l'argent et l'indium du barreau cible n'est pas toujours retrouvée au niveau d'une particule individuelle.

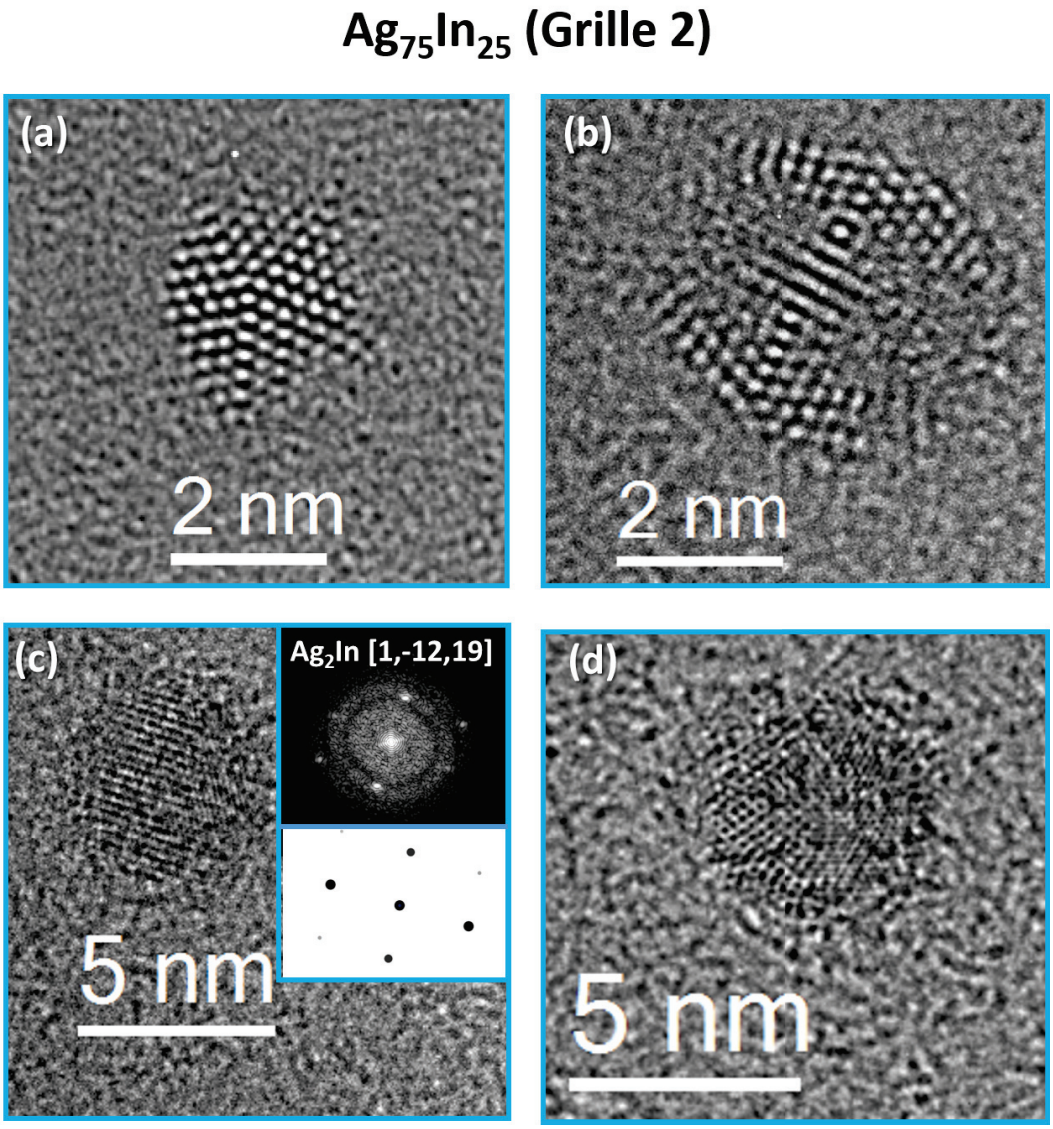


FIGURE 4.11 – Images METHR d'agrégats $Ag_{75}In_{25}$ de la grille 2 (deux tailles sélectionnées de 3.3 et 5nm). (a) et (b) Nanoparticules présentant une structure décaédrale et icosaédrale, respectivement . (c) Nanoparticule monophasée indexée comme un alliage Ag_2In. (d) Nanoparticule avec une structure en polydomaines.

Relation entre la configuration chimique et la stoechiométrie des agrégats

Les observations que nous avons réalisées sur des nanoparticules Ag-In pour différentes compositions d'indium montrent que la structure évolue d'une nanoparticule monophasée ou à polydomaines à une configuration coeur@coquille quand la concentration initiale d'indium augmente. De plus, seuls des alliages à faible composition d'indium ont pu être clairement identifiés. L'alliage le plus riche en indium observé est la phase Ag_2In. Cependant, on ne peut exclure la possibilité de la formation de coeurs d'argent pur, en raison de l'impossibilité de réaliser des indexations assez précises sur les structures CFC. De plus, on ne peut conclure sur la composition exacte des coeurs ne présentant qu'une seule famille de plans dont la distance interréticulaire pourrait correspondre à de l'argent ou un alliage.
A partir de ces résultats, on peut néanmoins extraire une tendance sur la structure des agrégats lorsque la composition initiale d'indium est modifiée. A mesure que cette composition augmente, il semble qu'une saturation en indium se produit et l'excédent va ainsi s'agglomérer en surface de l'alliage pour former une coquille qui va s'oxyder spontanément une fois exposée à l'air (figure 4.12). Ce comportement est finalement assez en accord avec les règles de ségrégation que nous avons cités en début de ce chapitre. Le diagramme de phase prédisait des phases alliées dans le domaine des concentrations d'indium inférieures à 33% (Ag_2In) alors que les propriétés atomiques et thermodynamiques des métaux donnaient une tendance à l'enrichissement d'indium en surface.

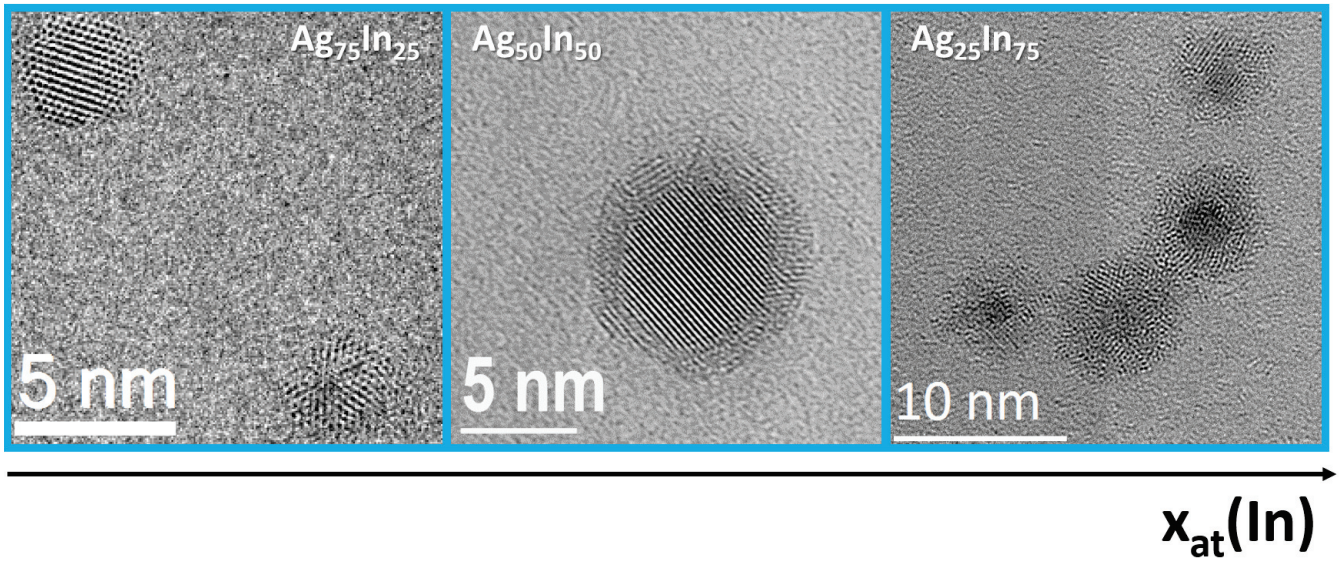


FIGURE 4.12 – Evolution de la configuration chimique des nanoparticules Ag-In avec l'augmentation de la concentration d'indium. A mesure que la concentration d'indium augmente, une coquille d'oxyde d'indium se forme autour d'un coeur (alliage faiblement enrichi en indium ou argent pur).

4.3.2 Résistance à l'oxydation des alliages

Sur les agrégats de composition $Ag_{75}In_{25}$ (grilles 1 et 2), nous n'avons pu confirmer la présence d'oxyde d'indium, contrairement aux compositions $Ag_{50}In_{50}$ et $Ag_{25}In_{75}$. Nous avons donc laissé la grille 2 à l'air durant 3 semaines pour "forcer" l'oxydation et réitérer les observations en MET.

Globalement, les images en champ clair et à faible grossissement montrent que la configuration des agrégats n'a pas ou peu évolué (figure 4.13.a). Cependant, comme les configurations coeur@coquille sont moins visibles en MET, on a réalisé des observations en STEM-HAADF (figure 4.13.b). On observe la même tendance, bien que certaines nanoparticules (insert de la figure 4.13.b) présentent également une phase moins dense sur une partie de la surface.

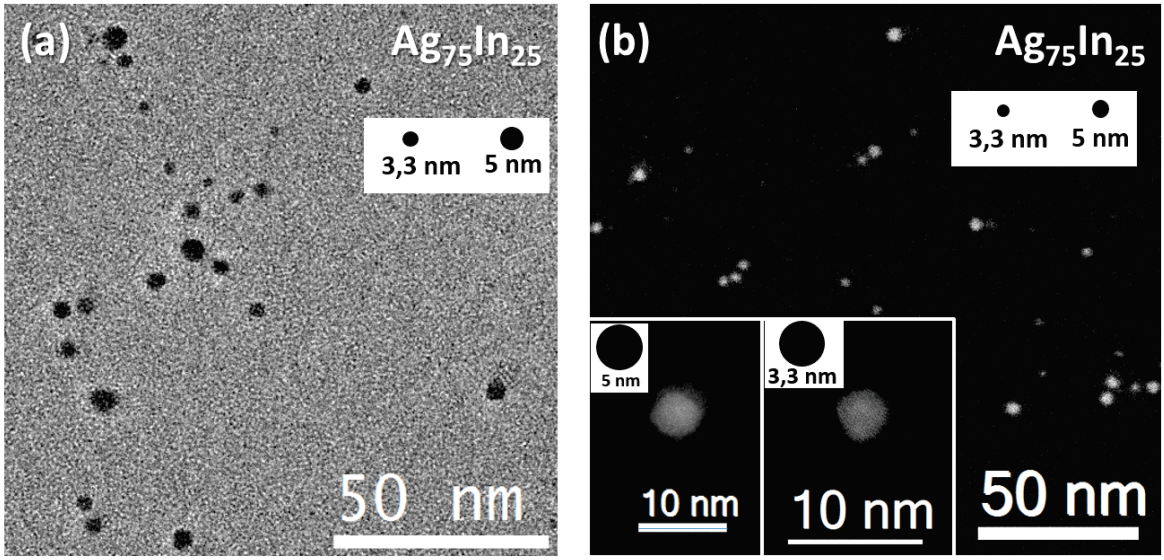


FIGURE 4.13 – Images TEM et STEM-HAADF de la grille 2 après 20 jours d'exposition à l'air. (a) image TEM à faible grossissement. (b) Image STEM-HAADF montrant que quelques agrégats présentent des hétérostructures. Des images à plus fort grossissement montrent une de ces hétérostructures ainsi qu'une nanoparticule monophasée(intérieur de la figure). Les disques noirs à l'intérieur des images ont un diamètre égal aux tailles sélectionnées.

Les structures cristallines observées en haute résolution sur cette même grille (figure 4.14) montrent encore la présence d'alliages (figure 4.14.a).

Néanmoins, sur certaines nanoparticules, seule une famille de plans est visible, rendant l'indexation compliquée comme nous pouvons le voir sur la figure 4.14.b, où la distance interréticulaire de 2.38 $\AA$ peut correspondre à une phase alliée (Ag_3In cubique, ζ ou Ag_2In) ou bien à la famille de plans (111) de l'argent (d_{111}(Ag) =2.345 $\AA$). On peut également noter la présence de structures MTP ou en polydomaines (figure 4.14.c d et e). Il semblerait que les alliages formés à partir d'un barreau de cette composition ($Ag_{75}In_{25}$) soient plus résistants

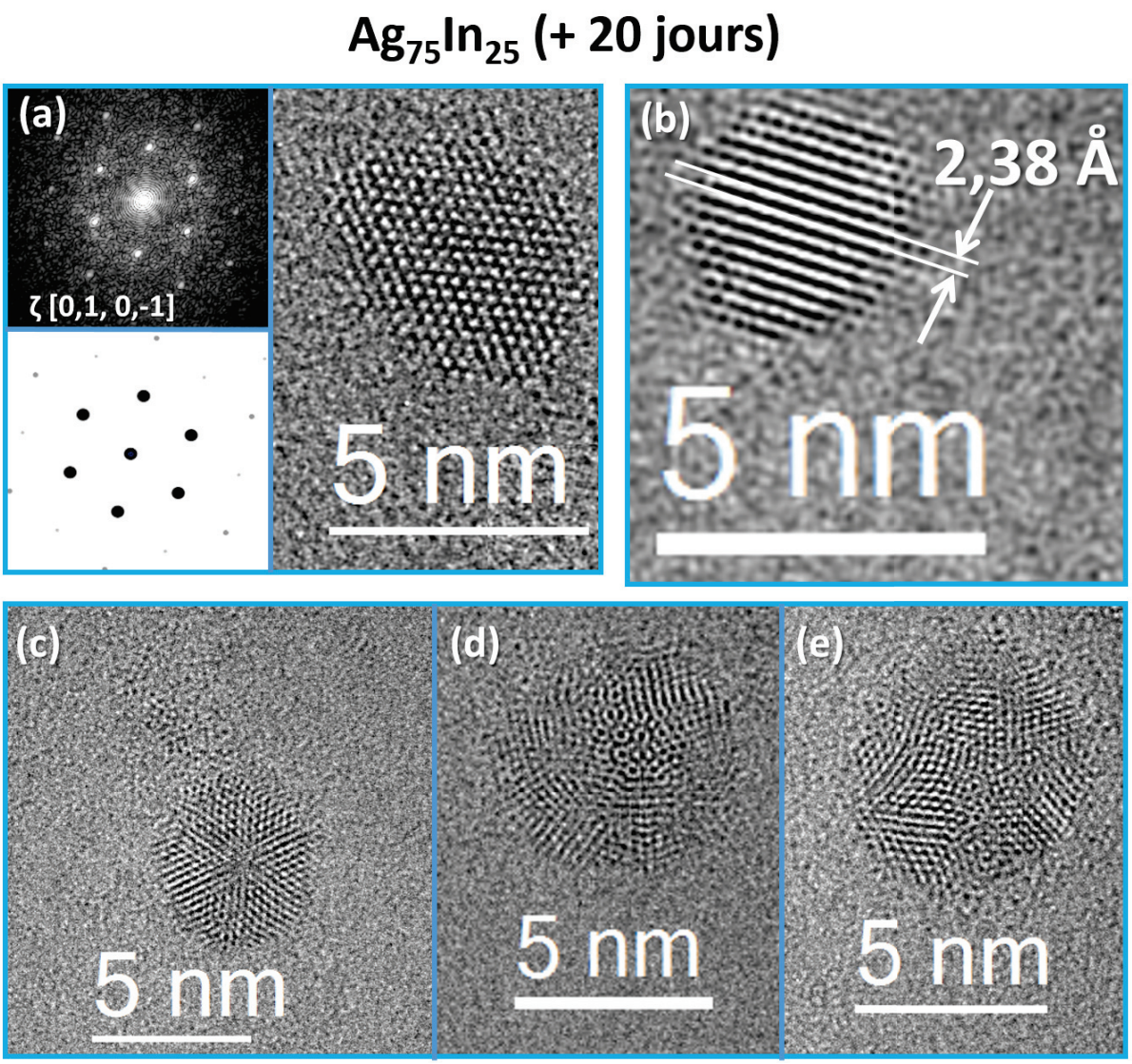


FIGURE 4.14 – Image METHR d'agrégats $Ag_{75}In_{25}$ de la grille 2. (a) Nanoparticule cristalline indexée comme une phase ζ (b) Nanoparticule monophasée avec une famille de plans pouvant correspondre à un alliage ou une phase d'argent pure. (c) Nanoparticule avec une structure icosaédrale et des traces de phases amorphes en surface. (d) Icosaèdre. (e) Nanoparticule présentant une structure en polydomaines.

à l'oxydation que lorsque le barreau est enrichi en indium. Cette résistance accrue à l'oxydation par l'insertion d'un autre métal a par ailleurs été observée sur des nanoparticules bimétalliques FePt où le fer, connu pour sa haute réactivité, conserve son caractère métallique dans les alliages [152].

Afin de confirmer la sensibilité de l'indium à l'oxydation, on a déposé en vide secondaire des agrégats d'indium pur triés en taille (6 ψ 0.5 nm). Les observations en champ clair et à faible grossissement (figure 4.15.a) montrent la présence exclusive de particules monophasées.

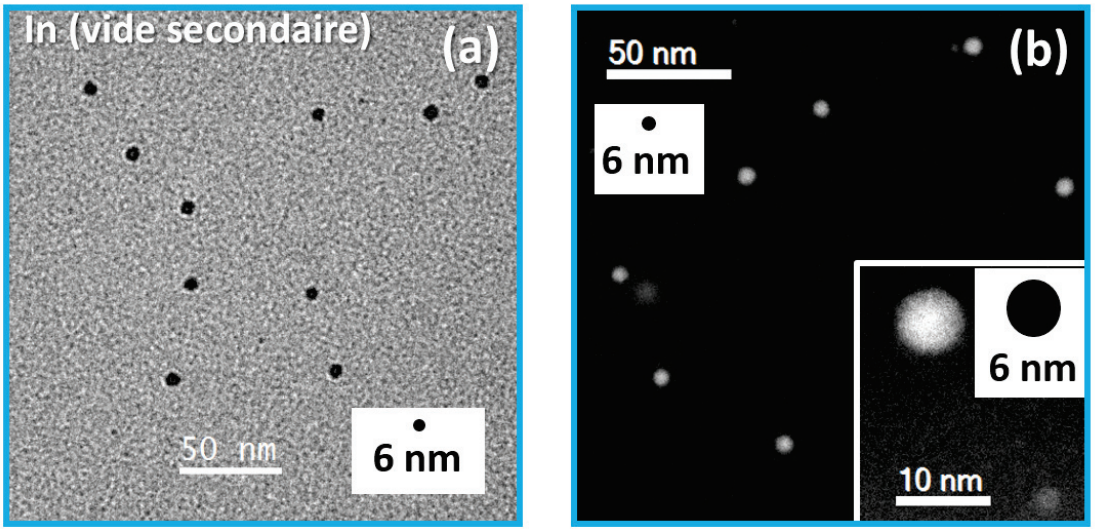


FIGURE 4.15 – Images TEM et STEM-HAADF de nanoparticules d'indium purs déposés en vide secondaire sur un substrat de carbone amorphe. L'imagerie TEM (a) et STEM-HAADF (b) montrent des nanoparticules monophasées.

L'absence d'hétérostructures est confirmée par des observations en STEM-HAADF (figure 4.15.b). Les observations en haute résolution montrent systématiquement que ces nanoparticules sont initialement amorphes (figure 4.16. a, b et c). La formation de cristallites après une exposition prolongée sous le faisceau est clairement mise en évidence sur les figures 4.16.d et e, montrant des clichés d'une même nanoparticule en HR à 90 secondes d'intervalles d'observation. Les indexations réalisées sur les deux cristallites (figure 4.14.e) indiquent que l'indium est totalement oxydé.

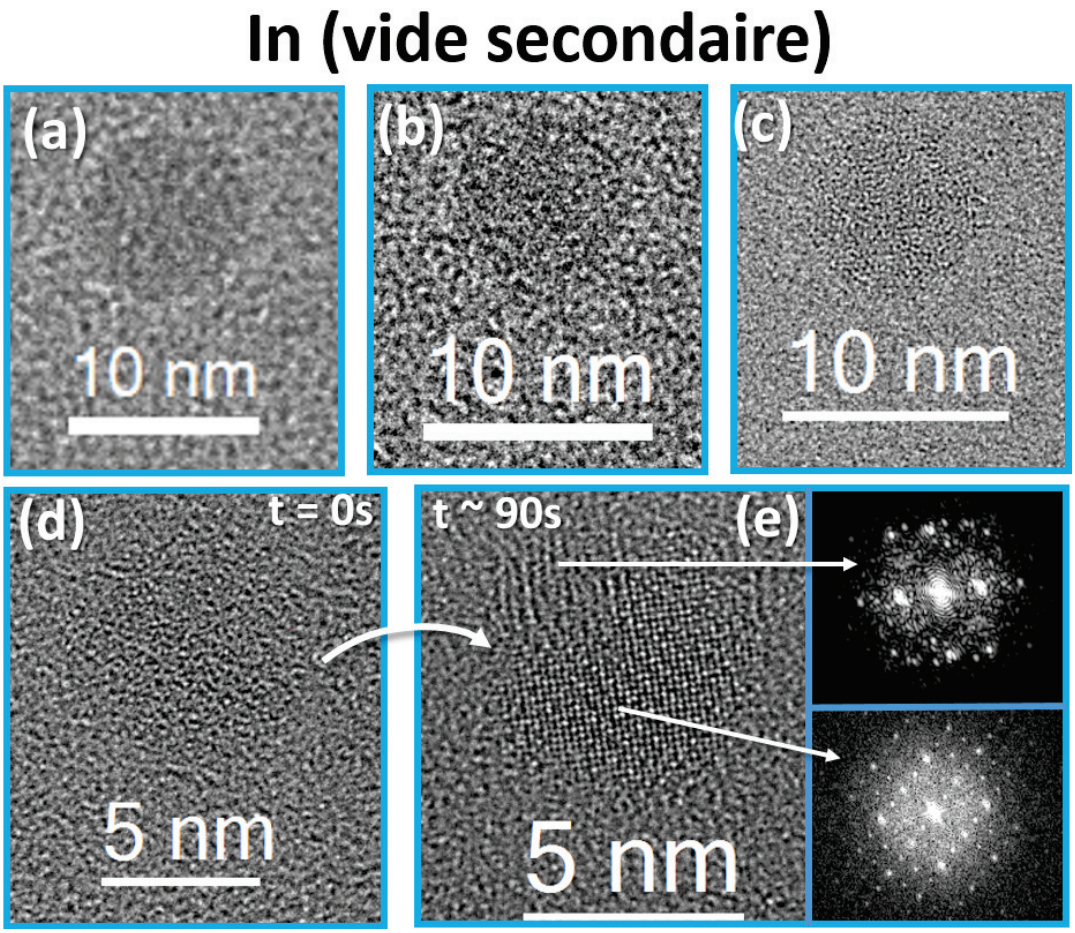


FIGURE 4.16 – Image METHR de nanoparticules d'indium pur. (a), (b), (c) nanoparticules amorphes. La cristallisation sous le faisceau de la phase amorphe est mise en évidence sur les figures (d) et (e) montrant les clichés d'une même nanoparticule, au début de l'observation (d) et au bout de 90 secondes (e) d'observation. Les cristallites formées peuvent être indexées comme de l'oxyde d'indium c-In_2O_3 bixbyite.

4.3.3 Conclusion générale des analyses de microscopie électronique

Nous avons montré ici que les nanoparticules bimétalliques Ag_xIn_{1-x} pouvaient présenter des configurations alliées jusqu'à une certaine limite de composition d'indium d'environ 30%. Au-delà de cette limite, il semble que l'excédent d'indium migre en surface et forme une coquille métallique autour de coeurs alliés. La haute réactivité de l'indium le rendant très sensible à l'oxydation (ce qui a été confirmé sur des agrégats d'indium pur) induit l'oxydation spontanée de cette coquille. Les observations réalisées sur des agrégats déposés selon les deux conditions de dépôt ont montré que la structure chimique était la même. En revanche, les agrégats déposés en vide secondaire semblent adopter une géométrie plus sphérique que ceux déposés en ultra-vide et recouverts de carbone. De plus, le rapport entre le diamètre du coeur et celui de l'agrégat semble supérieur pour les dépôts en vide secondaire.

Il serait intéressant de réaliser une étude statistique de ce rapport pour chaque composition et les deux types de dépôts afin de confirmer cette tendance.
De plus, il s'avère que les alliages formés résistent à une oxydation à l'air, comme nous avons pu le voir après 3 semaines d'expositions à l'air libre. Il est néanmoins difficile de savoir si la couche la plus périphérique est enrichie en indium qui est susceptible de s'oxyder.

4.4 Propriétés optiques d'agrégats Ag_xIn_{1-x} : Résultats préliminaires

En parallèle des observations en microscopie, nous avons également commencé à explorer les effets de composition sur la réponse optique des agrégats Ag_xIn_{1-x} (x=0.25 et 0.75) afin de compléter l'étude publiée sur le système $Ag_{50}In_{50}$. Cette partie est dédiée à la présentation de ces premiers résultats ainsi qu'aux calculs préliminaires réalisés afin d'identifier l'arrangement chimique des agrégats pour chaque composition. Ici, les fonctions diélectriques de l'argent, de l'indium et de l'oxyde d'indium sont respectivement tirées de [81, 153, 105].

4.4.1 Réponse optique d'agrégats $Ag_{50}In_{50}$ en silice

Nous avons vu en microscopie que les agrégats adoptaient des configurations coeur@coquille avec un coeur présentant un caractère allié faiblement enrichi en indium et une coquille d'oxyde d'indium. Cependant, la présence de coeurs d'argent purs ne peut être exclue [101]. Nous avons donc complété les calculs réalisés précédemment en simulant la réponse optique d'agrégats présentant des arrangement chimiques coeur@coquille avec un coeur allié. La figure 4.17 montre une comparaison entre les spectres d'absorption expérimentaux réalisés et tirés de [101] sur $Ag_{50}In_{50}$ (spectre bleu sur la figure 4.17) .
La résonance de plasmon de surface est clairement élargie et décalée vers les basses énergies après un vieillissement de 60 jours (spectre rouge sur la figure 4.17), signature de l'oxydation de la coquille d'indium.
On a réalisé des calculs de réponse optique pour des configurations coeur@coquille présentant un coeur allié (Ag_3In ou Ag_2In) ou d'argent pur, avec une coquille d'indium métallique (spectres noir sur la figure 4.17) ou oxydée (spectres verts figure 4.17). Pour ces calculs, les agrégats ont un diamètre de 5 nm, soit à peu près la même taille des agrégats étudiés

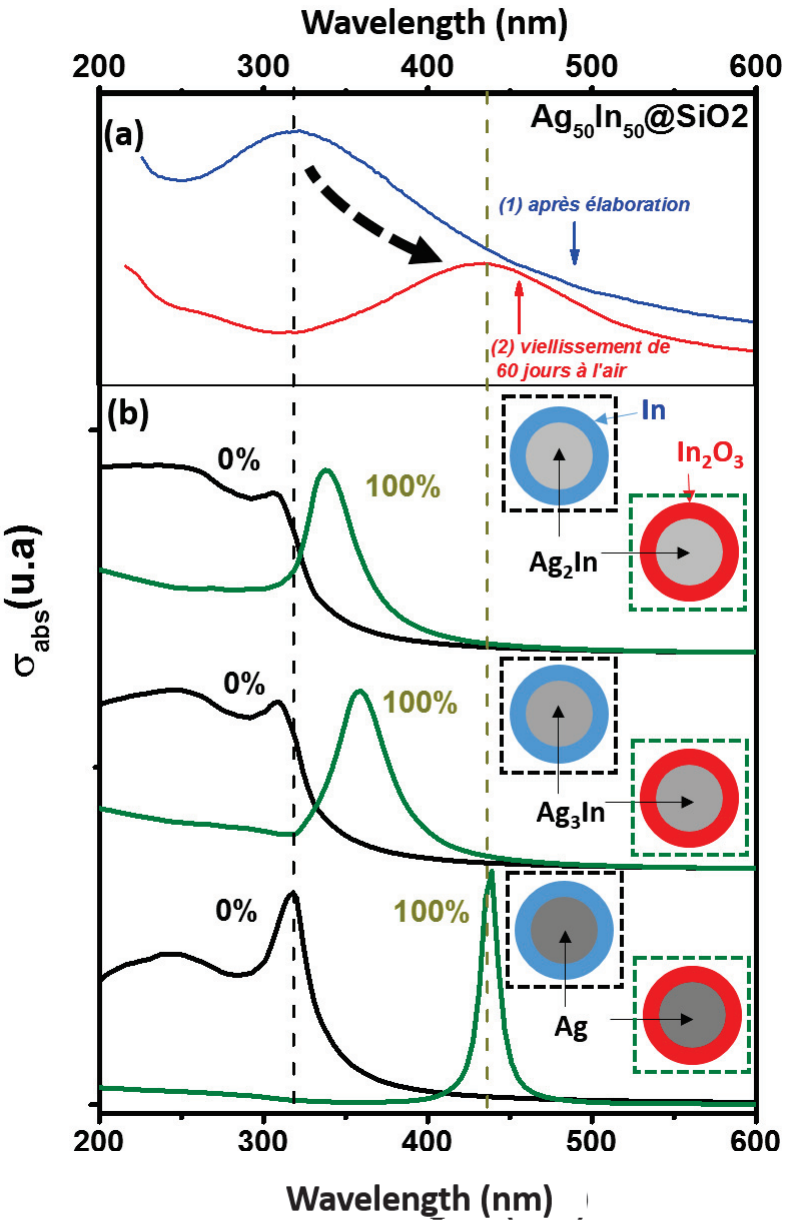


FIGURE 4.17 – (a) Spectres expérimentaux mesurés sur des agrégats $Ag_{50}In_{50}$ en matrice de silice après élaboration (spectre bleu) et 60 jours de vieilissement à l'air (spectre rouge). (b) Sections efficaces d'absorption d'agrégats $Ag_{50}In_{50}$ de 5 nm en matrice de silice ($\varepsilon_m(SiO_2) = 2.14$) pour trois configurations coeur@coquille avec un coeur de composition Ag_2In (en haut), Ag_3In (au milieu) et Ag (en bas). Les sections efficaces ont été calculées dans le cas d'une coquille d'indium métallique (spectres noirs) et oxydée (spectres verts).

(environ 4.5nm). Les calculs présentés ici sont classiques et réalisés dans l'approximation dipolaire. Donc la taille n'intervient que par un facteur multiplicatif. La fonction diélectrique effective des coeurs alliés est égale à la moyenne des fonctions diélectriques de l'argent et de l'indium pondérée par leur concentration volumique, comme nous l'avons décrit dans le chapitre 2, ce qui signifie que l'on fait l'hypothèse de nanodomaines d'argent ou d'indium

répartis aléatoirement dans l'agrégat. De plus, nous n'avons pas pris en compte les effets de réduction du libre parcours moyen dans la particule qui ne sont plus négligeables aux tailles considérées. En conséquence, les résonances calculées sont étroites. Elles auraient beaucoup plus large si l'on avait pris en compte cet effet.
Les simulations réalisées sur les trois configurations pour une coquille d'indium métallique montrent que leur résonance respective se trouve dans une fenêtre spectrale très étroite, entre 310 et 320 nm. Le spectre expérimental quant à lui, présente une RPS à une énergie qui se situe dans cette fenêtre. La réponse optique ne permet donc pas de déduire l'arrangement chimique initial des agrégats, puisque ces trois configurations sont compatibles avec l'expérience. De plus, différents coeurs alliés ont été observés en MET. En revanche, les différences entre les énergies de résonance des trois configurations simulées sont plus prononcées lorsque la coquille d'indium présente un caractère totalement oxydé (spectres verts sur la figure 4.17). La RPS expérimentale se situe à une énergie assez éloignée des cas où le coeur est un alliage et est en revanche assez proche de celle de la configuration oxydée avec un coeur d'argent pur. Néanmoins, la largeur expérimentale de la résonance après oxydation ainsi que les observations en MET indiquent très probablement une coexistence de plusieurs configurations avec des coeurs d'argent pur ou faiblement enrichis en indium.

4.4.2 Réponse optique d'agrégats $Ag_{25}In_{75}$ et $Ag_{75}In_{25}$

On a élaboré deux autres échantillons avec des compositions différentes afin de compléter l'étude optique de ce système. Les résultats préliminaires sont présentés ici.

La figure 4.18 présente les spectres d'absorption optiques obtenus sur des agrégats $Ag_{25}In_{75}$ (5.1 nm) codéposés dans une matrice de silice. Cependant, nous n'avons pu mesurer la réponse optique de cet échantillon juste après élaboration. Or ce spectre est crucial pour connaître l'état initial des agrégats avant un traitement environnemental (un vieillissement ou un recuit en atmosphère gazeuse). Ainsi, seuls deux spectres ont été réalisés, le premier sur l'échantillon après 2 mois de vieillissement suivi d'un recuit à 200°C sous mélange gazeux H_2/N_2 durant quelques minutes (spectre bleu sur la figure 4.18.a), et le second 6 mois après le recuit tout en ayant laissé l'échantillon à l'air (spectre rouge sur la figure 4.18.a).
Le spectre réalisé après recuit présente une résonance aux alentours de 350 nm. On observe un décalage vers le rouge de la résonance (400nm) sur le spectre mesuré 6 mois après le recuit.
On a réalisé des calculs pour les trois mêmes configurations coeur@coquille. Pour les trois

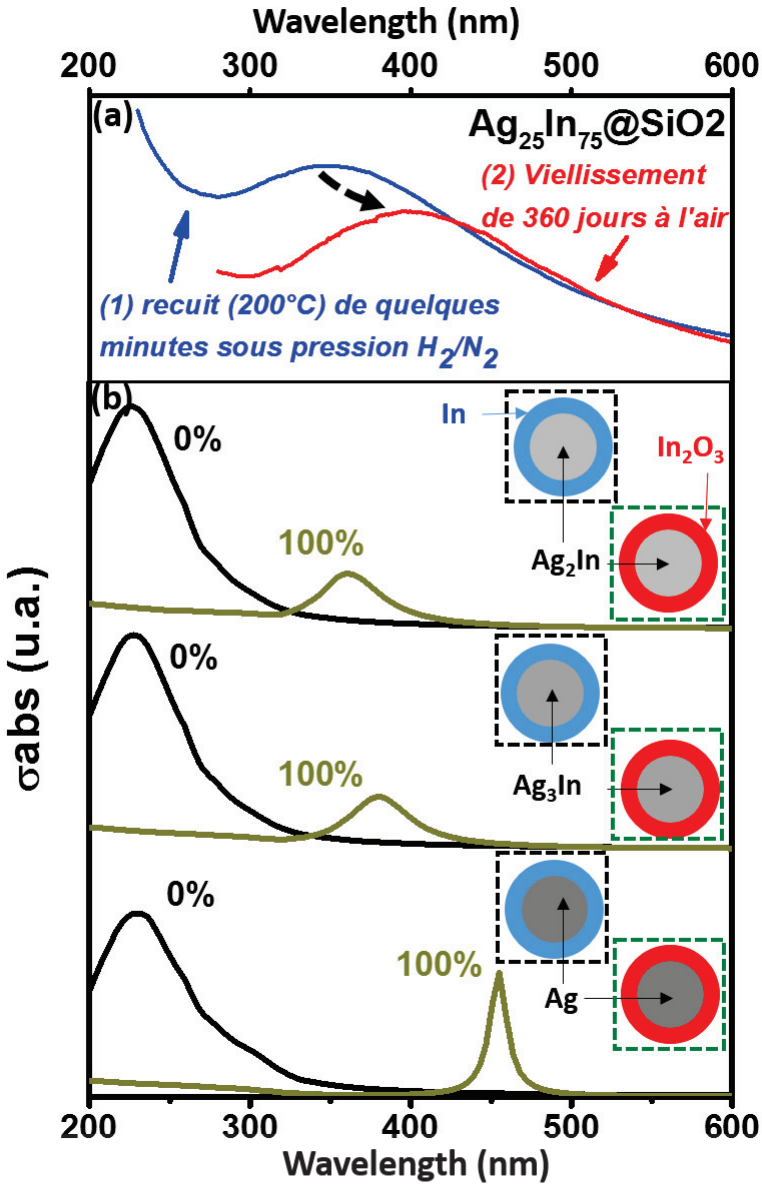


FIGURE 4.18 – (a) Spectres expérimentaux mesurés sur des agrégats $Ag_{25}In_{75}$ en matrice de silice laissés deux mois à l'air après un recuit à 200°C sous atmosphère d'hydrogène/azote (spectre bleu) puis 6 mois après ce recuit (spectre rouge). (b) Sections efficaces d'absorption d'agrégats $Ag_{25}In_{75}$ d'un diamètre de 5 nm en matrice de silice ($\varepsilon_m(SiO_2) = 2.14$) pour trois configurations coeur@coquille avec un coeur de composition Ag_2In (en haut), Ag_3In (au milieu) et Ag (en bas). Les sections efficaces ont été calculées dans le cas d'une coquille d'indium métallique (spectre noirs) et oxydée (spectres verts).

configurations non oxydées (spectres noirs sur la figure 4.18), la réponse optique présente une résonance située aux alentours de 220 nm, assez éloignée de la résonance mesurée après recuit. Il semble donc que les conditions de réduction que nous avons appliquées soient insuffisantes pour réduire complètement les agrégats. Ici encore, un décalage vers le rouge

de la résonance est très prononcé sur les calculs réalisés lorsque la coquille d'indium est complètement oxydée. Néanmoins, il est très compliqué d'émettre des conclusions définitives à partir de la comparaison entre les spectres expérimentaux et les calculs que nous avons réalisés. De même que pour les résultats sur la composition $Ag_{50}In_{50}$, la largeur expérimentale de la résonance est tout à fait compatible avec une distribution de configurations coeur@coquille, où les coeurs présenteraient des alliages plus ou moins enrichis en indium, en accord avec les observations en MET. Il serait néanmoins nécessaire d'élaborer d'autres échantillons afin de mesurer la réponse optique juste après la synthèse. Il peut être également intéressant de réaliser des recuits à plus haute température et sur des durées plus longues pour essayer de réduire complètement l'indium.

Le deuxième échantillon produit contient des agrégats plus riches en argent, de composition $Ag_{75}In_{25}$, triés en taille (3 nm) et codéposés en matrice de silice. Le spectre d'absorption réalisé après dépôt est présenté sur la figure 4.19.a (spectre noir).
Le spectre d'absorption est dominé par une bande plasmon située aux alentours de 420 nm. Après deux mois de vieillissement à l'air, le spectre présente une RPS dont la position spectrale est sensiblement la même (spectre rouge sur la figure 4.19), mais le pic est fortement atténué. Après un premier recuit de quelques minutes à 400°C sous atmosphère d'hydrogène (réalisé dans un four et non dans l'enceinte), on peut constater que le pic plasmon est très marqué et décalé vers le bleu (spectre bleu sur la figure 4.19.a) par rapport au spectre initial.
Pour interpréter ces résultats, on a réalisé des calculs pour différentes configurations. En premier lieu, on a supposé une configuration coeur@coquille Ag@In avec une coquille qui va graduellement s'oxyder (figure 4.19.b). Ensuite, on a pris en compte l'hypothèse de la formation d'un alliage. Ici encore, l'alliage est décrit par la moyenne pondérée des fonctions diélectrique de l'argent et de l'indium. On fait varier la concentration d'indium dans cet alliage, et l'excédent d'indium se trouve en surface pour former une couche d'oxyde (figure 4.19.c). Dans la première hypothèse, un système purement métallique présente une résonance vers 350 nm. L'oxydation progressive de la coquille induit un décalage vers le rouge du pic jusqu'à une résonance de 420 nm pour une coquille totalement oxydée. Concernant les arrangements "coeur allié"@coquille d'oxyde, on peut voir que la diminution de la quantité d'indium (qui s'accompagne donc d'une coquille d'oxyde plus épaisse) se traduit par une décalage de la résonance vers le rouge. Ainsi, la résonance se situe entre 340 et 375

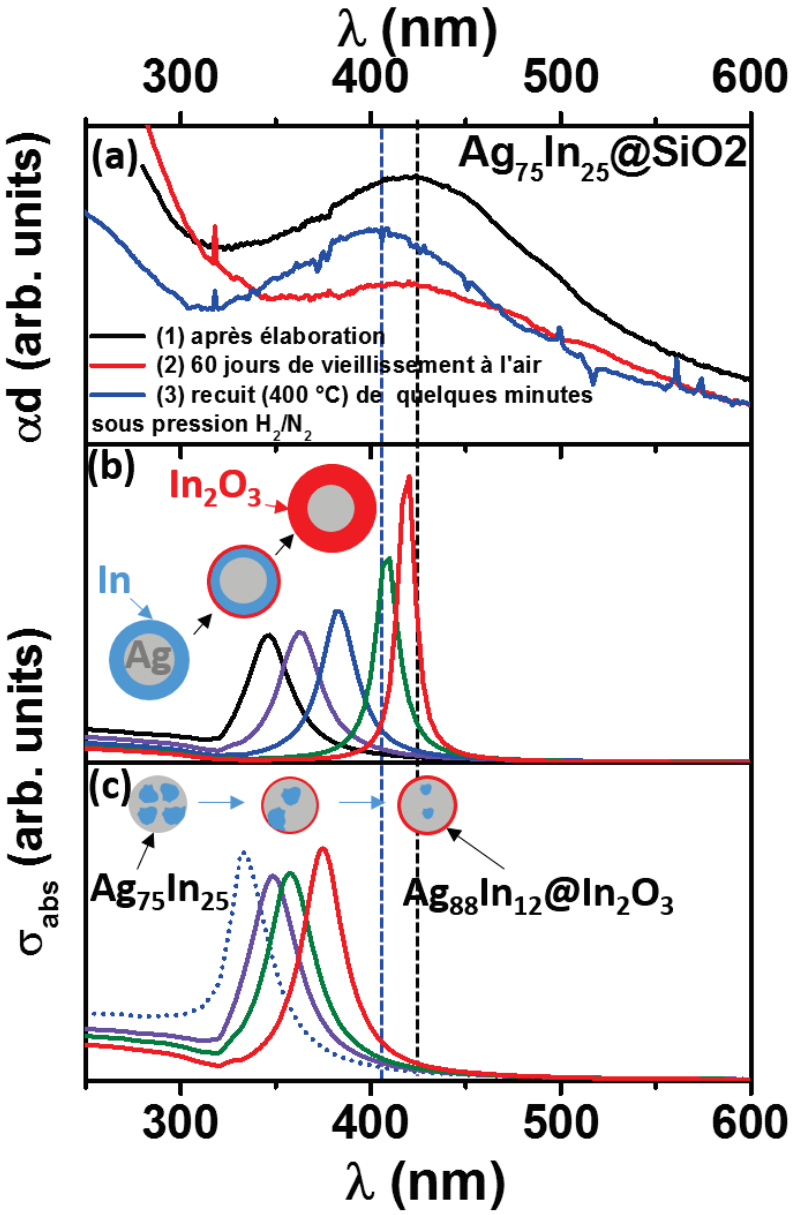


FIGURE 4.19 – (a) Spectres expérimentaux mesurés sur des agrégats $Ag_{75}In_{25}$ après élaboration (noir), après un vieillissement de deux mois à l'air (spectre rouge) et après recuit à 400°C sous atmosphère d'hydrogène/azote (spectre bleu). (b) Sections efficaces d'absorption d'agrégats $Ag_{75}In_{25}$ d'un diamètre de 5 nm en matrice de silice ($\varepsilon_m(SiO_2) = 2.14$) pour une configuration coeur@coquille Ag@In avec une augmentation graduelle du taux d'oxydation de la coquille d'indium. Les taux d'oxydation montrés sont de 0% (spectre noir), 100% (spectre rouge) et des taux intermédiaires (30%, 60% et 90%). (c) Sections efficaces d'absorption pour des configurations "coeur allié"@coquille d'oxyde pour différents taux d'enrichissement d'indium au coeur. Les concentrations d'indium dans le coeur sont de 25%, 20%, 16%, et 12% (spectres bleus pointillés, violet, vert et rouge respectivement).

nm quand la concentration d'indium au coeur varie entre 25% et 12 %. Comparons les résultats théoriques avec les spectres expérimentaux. Il semble que la configuration dont la

réponse optique se rapproche le plus des spectres d'absorption expérimentaux soit un arrangement coeur@coquille avec une ségrégation totale entre les deux métaux (figure 4.19.b). Néanmoins, les spectres expérimentaux présentent un élargissement spectral prononcé autour du pic d'absorption. Ces élargissements sont dûs à des effets d'inhomogénéité en taille, en forme et en environnement des agrégats, et signifient que la position du pic d'absorption peut se trouver dans une fenêtre spectrale plus ou moins large autour du maximum de signal. De plus, nous avons vu en METHR que les agrégats $Ag_{75}In_{25}$ présentaient très souvent des configurations alliées plus ou moins enrichies en indium. Ces variations de composition vont également s'ajouter aux effets d'inhomogénéités qui se reflètent par l'élargissement de la RPS. Ainsi, il est probable que de nombreux alliages aux compositions différentes d'indium soient présent dans l'échantillon, engendrant en partie cet élargissement. De fait, on ne peut vraiment conclure sur l'adoption d'une configuration chimique uniquement à partie des spectres optiques. Cela montre que la réponse optique seule de ces agrégats n'est pas "discriminante" et que les observations en METHR sont cruciales pour conclure.

4.5 Conclusion

Les effets de composition sur la configuration chimique d'agrégats Ag@In ont été étudiés par microscopie électronique et spectroscopie optique. Les observations en MET à haute résolution montrent clairement la formation d'alliages stables pour des faibles concentrations d'indium (25%). L'augmentation de la concentration d'indium s'accompagne de la formation d'une coquille d'indium autour de ces coeurs alliés, qui s'oxyde spontanément et totalement après un simple contact à l'air. La possibilité d'une configuration totalement ségrégée des deux métaux (coeur d'argent@coquille d'indium) n'est pas à exclure. Cependant, la distinction entre une phase d'argent pur et une solution solide pauvre en indium (concentration d'indium inférieure à 20%) s'avère compliquée en raison d'une structure cristalline identique et un écart entre les paramètres de maille des deux structures trop faible pour être distingué par les indexations des phases cristallines observées en haute résolution (4.08 $\AA$ et 4.14$\AA$ pour une phase d'argent pur et enrichie en indium à hauteur de 20%, respectivement). On a également constaté une résistance à l'oxydation de ces alliages dans les agrégats initialement appauvris en indium ($Ag_{75}In_{75}$), où des phases alliées ont été clairement identifiées après trois semaines de vieillissement à l'air.

Cependant, il est compliqué d'observer une signature optique de la formation de ces alliages, comme l'ont montré les comparaisons entre les spectres d'absorptions théoriques et expérimentaux réalisés sur plusieurs agrégats plus ou moins initialement enrichis en indium. il est fort probable que nos échantillons en matrice de silice soient composés de populations mixtes d'agrégats avec des alliages ou bien de phases d'argent pur au coeur, et se traduit par une bande plasmon élargie Des études expérimentales et théoriques complémentaires sur les propriétés optiques et structurales des agrégats Ag_xIn_{1-x} sont nécessaires pour pleinement conclure sur la structure chimique des agrégats. On peut envisager par exemple de réaliser des dépôts d'agrégats en matrice de silice sur des grilles pour la microscopie et voir si la matrice joue un rôle sur la structure des agrégats au moment du codépôt.

Chapitre 5

Etude environnementale en METHR sur l'évolution structurale de nanoparticules $Ag_{25}In_{75}$ en environnement réducteur

5.1 Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent l'influence de la composition d'indium dans la configuration chimique adoptée par des agrégats bimétalliques Ag-In. A mesure que la concentration d'indium augmente, une coquille d'oxyde d'indium se forme autour d'un coeur pouvant être une phase d'argent pur ou un alliage faiblement enrichi en indium. Le travail présenté ici est une exploration réalisée en MET environnementale (METE) sur le comportement d'agrégats oxydés initialement enrichis en indium (75%) en environnement réducteur. Le milieu réducteur choisi est l'hydrogène pur qui est introduit sous la forme d'un flux gazeux directement dans la colonne du microscope, au niveau de l'échantillon qui est monté sur un porte-échantillon chauffant. Les performances offertes par la METE nous ont permis de suivre en temps réel et avec la résolution atomique de nombreuses restructurations se produisant sur des agrégats individuels sous différentes conditions de température, de pression d'hydrogène et de dose fournie par le faisceau d'électrons.
Cette exploration fait suite à un travail publié par l'équipe sur la caractérisation optique et structurale d'agrégats $Ag_{50}In_{50}$ piégés en matrice de silice [101] qui a notamment mis en évidence les décalages de la RPS de ces agrégats après l'exposition à des environnements oxydant (à l'air à température ambiante) puis réducteur (600°C en atmosphère enrichie en hydrogène) de l'échantillon (figure 5.1). Ces décalages révèlent le caractère oxydé ou réduit de la coquille d'indium.

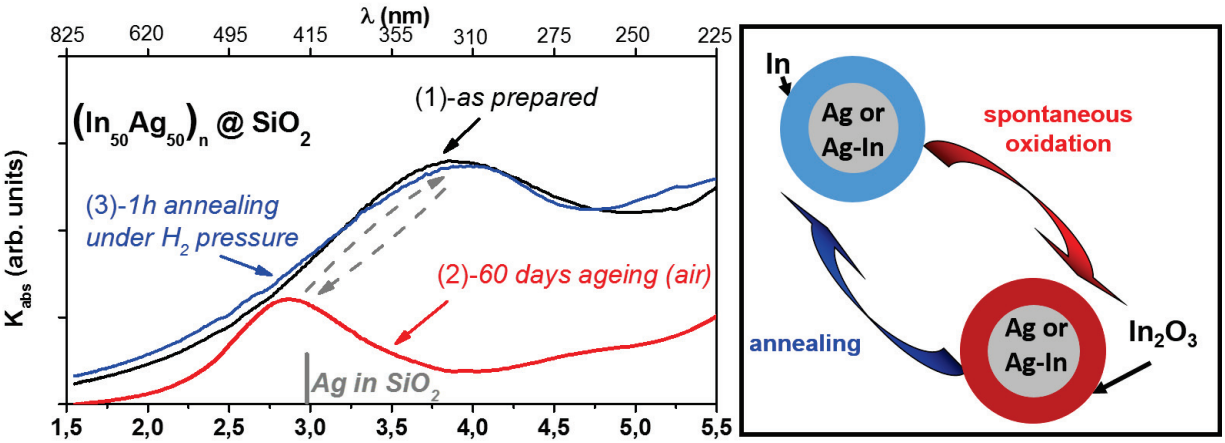


FIGURE 5.1 – Spectres d'absorption mesurés sur un échantillon d'agrégats $Ag_{50}In_{50}$ en matrice de silice. La réversibilité de la réponse optique après le recuit sous pression d'hydrogène (spectre bleu) traduit 1e rétablissement du caractère métallique des agrégats oxydés (notamment la coquille d'oxyde d'indium).

Dans ce chapitre, nous présentons en premier lieu le protocole expérimental que nous avons suivi pour cette exploration. La deuxième partie est consacrée à la description des modifications structurales observées sous le faisceau d'électrons . La dernière partie est dédiée à une discussion sur l'interprétation de ces processus ainsi qu'à l'élaboration d'un "diagramme de structure" permettant de mettre en exergue l'existence de domaines de configuration pour les agrégats $Ag_{25}In_{75}$ selon les conditions de pression d'hydrogène et de température.

5.2 Protocole expérimental

L'échauffement du porte-échantillon que nous avons utilisé s'effectue par effet Joule grâce à un fil conducteur relié à la grille MET. Un thermocouple situé à proximité de la grille mesure la température. L'ensemble est contrôlé électroniquement par application d'une consigne de température. En présence de gaz dans la colonne du microscope, au niveau de la chambre du porte-échantillon, les transferts thermiques sont tels que la température de la grille décroît rapidement à courant de chauffage constant. Le contrôleur doit donc augmenter le courant pour maintenir le porte-échantillon à une température stable. Le courant fourni par le contrôleur étant limité, les conditions maximum de température et de pression obtenues sont de 500°C sous une pression de 10 mbar. Afin de ne pas dépasser la limite de courant fournie par le contrôleur, les montées en température sont réalisées sous vide. Puis on injecte le gaz (de l'hydrogène) dans la colonne du microscope, au niveau du porte-échantillon. Après avoir réalisé des observations pour plusieurs paliers de pression, le gaz est évacué

afin d'augmenter la température. La dose fournie par le faisceau d'électrons a également été évaluée qualitativement en réalisant des observations en haute résolution avec un faisceau d'électrons condensé (forte dose) ou étalé (faible dose).

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les agrégats Ag-In présentaient une coquille d'oxyde d'indium dont l'épaisseur variait avec la composition initiale d'indium. L'objectif étant ici de suivre la réduction de la coquille d'oxyde, on a réalisé des dépôts d'agrégats $Ag_{25}In_{75}$ triés en taille (3 et 6 nm) sur quatre grilles élaborées dans des conditions identiques (vide secondaire, substrat de carbone amorphe). Chaque grille a été exposée à des conditions de température et de pression différentes (figure 5.2). Les observations réalisées sur la première grille (échantillon 1) l'ont été avec une forte dose d'électrons, contrairement aux deux grilles suivantes (échantillon 2 et 3). La dernière grille (échantillon 4) est une grille témoin sur laquelle les observations ont été réalisées sous vide à différentes température et à forte dose.

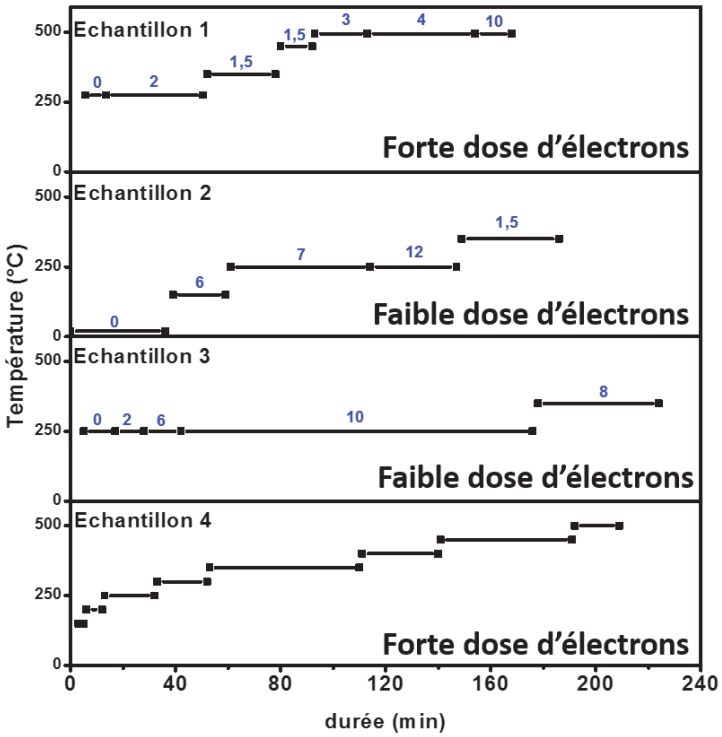


FIGURE 5.2 – Pressions et températures appliquées sur les quatre échantillons. Les chiffres bleus indiquent la pression (en mbar) à laquelle les observations ont été réalisées. Les études sur l'échantillon 1 ont été réalisées sous forte dose d'électrons, tandis qu'une faible dose a été appliquée aux échantillons 2 et 3. Le dernier échantillon (4) est un témoin où les observations ont été réalisées sous vide et à forte dose d'électrons.

5.3 Résultats

Plusieurs changements de configuration ont été observés dans le microscope à différentes températures et pressions d'hydrogène. Par la suite, nous utiliserons l'écriture (Température, pression d'hydrogène) afin de donner les conditions dans lesquelles les observations ont été réalisées. De plus, précisons que les images haute résolution montrées dans ce chapitre sont des clichés issus de vidéos acquises durant les observations.

5.3.1 Sortie du coeur : transition coeur@coquille –> "Janus"

Pour plusieurs conditions environnementales, on observe la transition d'une configuration coeur@coquille à une hétérostructure de type "Janus" , et une quasi-séparation entre le coeur et la coquille. La figure 5.3 montre des clichés issus d'un film réalisé à (250°C, 12 mbar) et sous faible dose d'électrons.
Initialement, la nanoparticule présente une configuration "coeur cristallin" @" coquille amorphe", où le coeur est indexé comme une phase alliée ζ et où les indexations réalisées sur les cristallites de la coquille apparaissant tout au long de l'observation permettent de l'identifier comme de l'oxyde d'indium bixbyite. La nanoparticule reste stable durant quelques dizaines de secondes (figure 5.3.a), avant que la diffusion du coeur ne s'active (figure 5.3.b). Ce dernier va lentement migrer en périphérie de la coquille (figure 5.3.c), puis va sortir de cette coquille (figure 5.3.d). Au bout de quelques minutes, la nanoparticule présente une configuration "Janus" avec une interface très peu étendue entre le coeur et la coquille. Il est à noter que le coeur est facetté à sa sortie (un zoom du coeur est montré à l'intérieur de la figure 5.3.d). On voit également que le carbone du substrat se dégrade tout au long de la vidéo. Une exposition prolongée sous le faisceau d'électrons peut irradier le carbone [154] et le détériorer. Il est également envisageable que la présence d'hydrogène induise l'évaporation du carbone et la formation d'hydrocarbures [155].

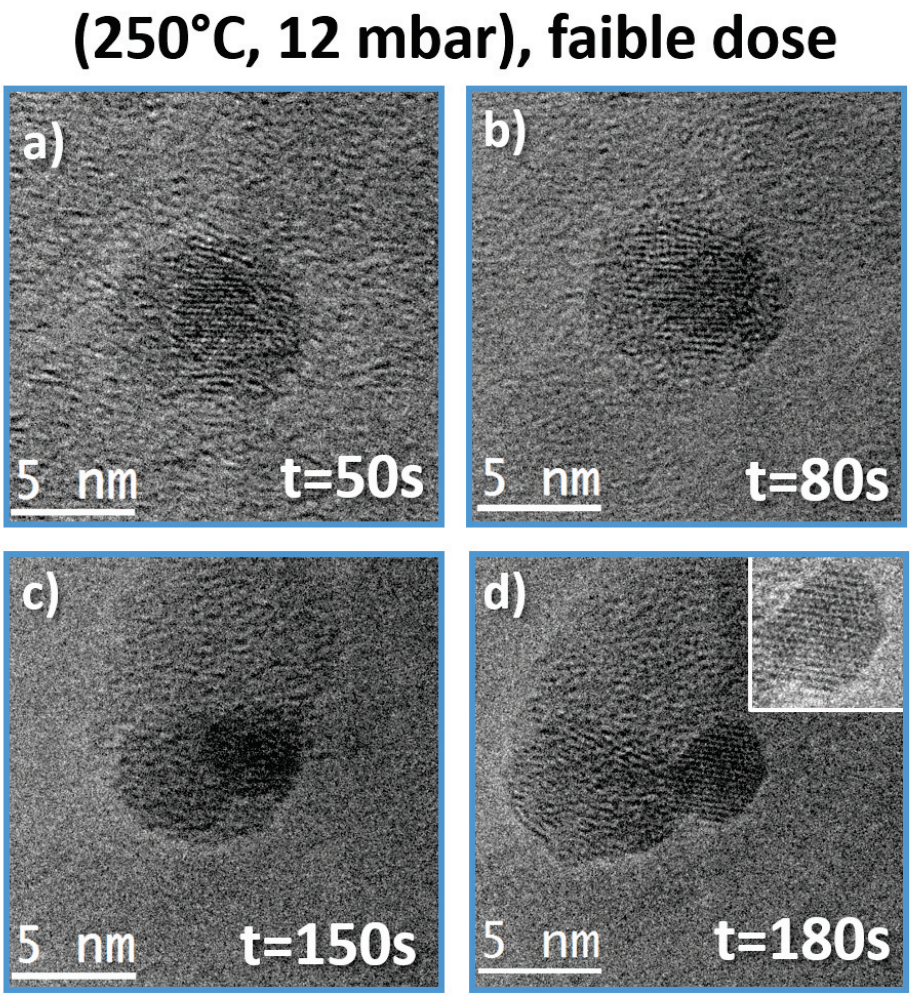


FIGURE 5.3 – Images extraites d'une video HR suivant une nanoparticule réalisée à (250°)C,12 mbar) avec une faible dose. Les images sont extraites après différents temps d'exposition : 50 (a), 80 (b) , 150 (b) et 180 (d) secondes. L'image à l'intérieur de la figure (d) montre un zoom du coeur après sa sortie de la coquille.

La transition d'une configuration coeur@coquille à Janus a également été observée à (450°, 1.5 mbar) sous forte dose d'électrons (figure 5.4), soit à plus haute température et une pression d'hydrogène plus faible que précédemment. A la différence de l'observation décrite précédemment (figure 5.3), le coeur, indexable comme une phase alliée ζ, se situe en périphérie de la coquille au début de l'observation (figure 5.4.a). La coquille amorphe se cristallise totalement sous le faisceau (figure 5.4.b,c et d) et conserve son caractère cristallin tout au long de l'observation. On observe les mêmes phénomènes que précédemment, à savoir la détérioration graduelle du carbone sous le faisceau et le facettage du coeur lors de sa sortie de la coquille (un cliché à plus fort grossissement du coeur à sa sortie est montré à l'intérieur de la figure 5.4.d). De tels réarrangements, d'une configuration coeur@coquille

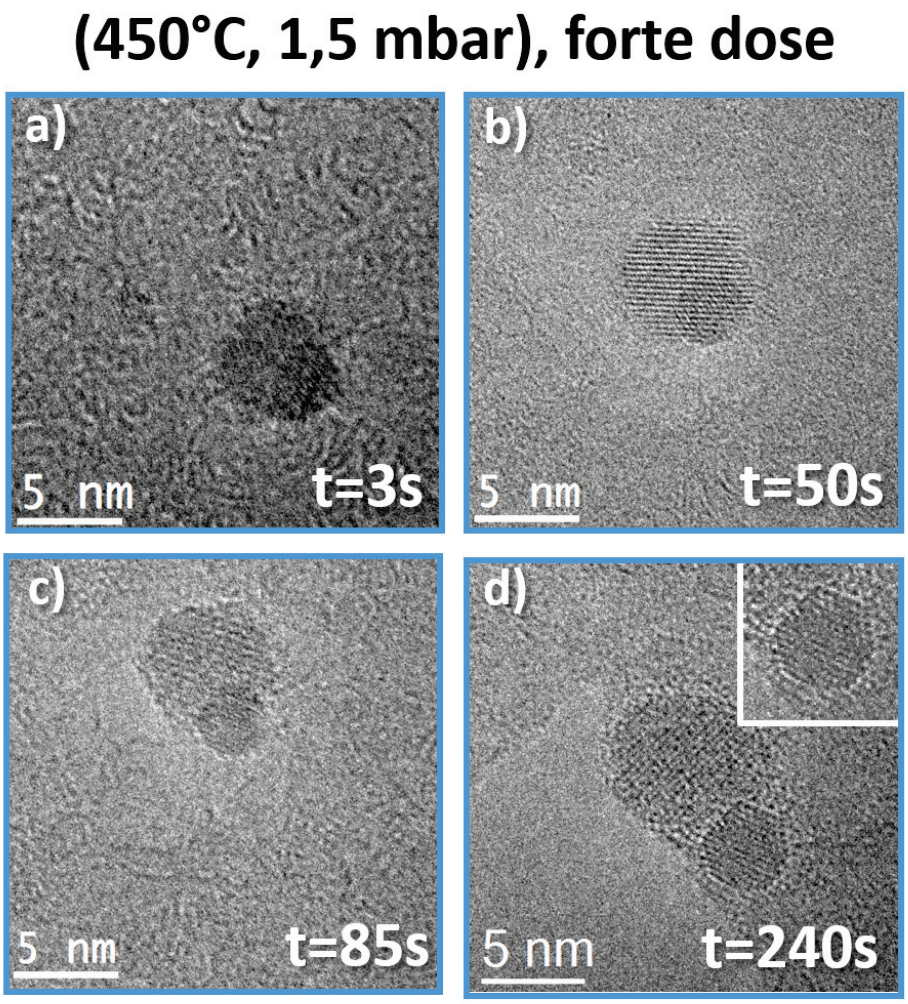


FIGURE 5.4 – Images extraites d'une vidéo HR suivant une nanoparticule réalisée à (450°C,1.5 mbar) avec une forte dose d'électrons. Les images sont extraites après différents temps d'exposition : 3 (a), 50 (b) , 85 (b) et 240 (d) secondes. L'image à l'intérieur de la figure (d) montre un zoom du coeur après sa sortie de la coquille.

à une hétérostructure "Janus" ont déjà été observés *ex situ* sur des nanoparticules bimétalliques oxydées à base de fer (Fe-Au, Fe-Pt et Fe-Rh) [156]. Dans notre cas, étant donné que la transition d'une configuration coeur@coquille à Janus s'accompagne d'une diminution progressive de l'interface entre le coeur et la coquille, il est possible que la température et la présence d'hydrogène induisent des variations d'énergies de surface suffisantes pour déclencher la migration du coeur hors de la coquille. Néanmoins le changement de configuration ne semble pas s'accompagner de la réduction de l'oxyde d'indium dans ces conditions opératoires.

5.3.2 Réduction de l'oxyde d'indium sous le faisceau d'électrons

Le second processus que nous avons observé est la réduction de l'oxyde d'indium. La figure 5.5 montre cette réduction observée à faible dose d'électrons et à (350°C, 8 mbar) et suivie sur une nanoparticule dont le coeur est indexé comme un alliage ζ et la coquille comme de l'oxyde d'indium bixbyite.

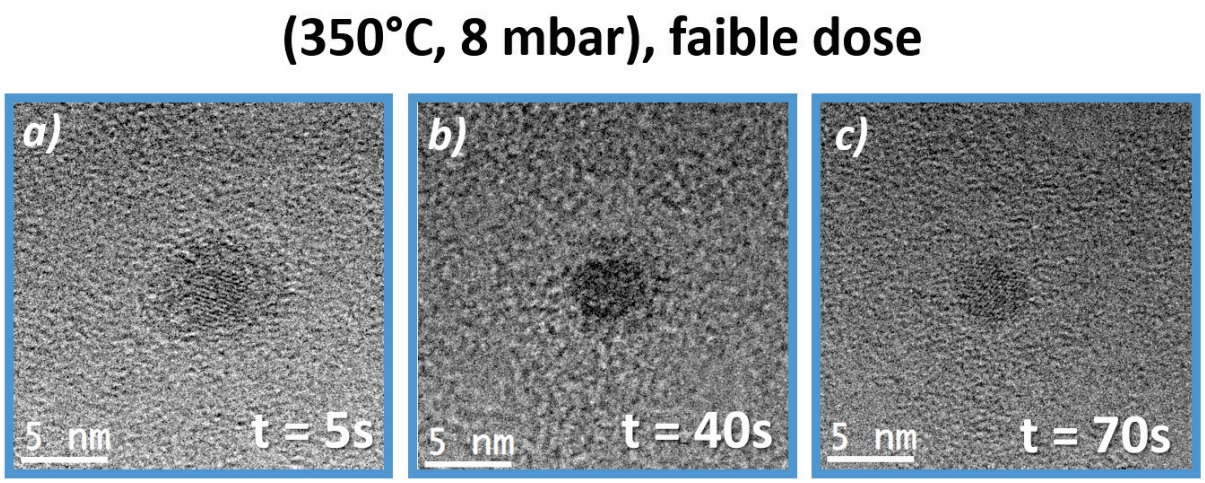


FIGURE 5.5 – Images extraites d'une vidéo HR suivant une nanoparticule réalisée à (350°)C, 8 mbar) avec une faible dose d'électrons. Les images sont extraites après différents temps d'exposition : 5 s(a), 40 s(b) et 70 s(c) .

La structure de la nanoparticule reste stable pendant quelques secondes, puis la réduction est activée et se traduit par une diminution progressive de l'épaisseur de la coquille (figure 5.5) jusqu'à sa disparition (figure 5.5.c) au bout de 70 secondes d'exposition.

Dans les mêmes conditions environnementales et à faible dose d'électrons, on a pu suivre la réduction de l'oxyde d'indium sur une autre nanoparticule (figure 5.6). La nanoparticule présente une configuration initiale coeur@coquille (figure 5.6.a) avec un coeur présentant une famille de plans espacés de 2.25 $\AA$, correspondant aux plans (101) de la phase ζ. La réduction suit une cinétique similaire à celle décrite sur la figure 5.5, à savoir un délai de latence d'environ 50 secondes précédant la manifestation visuelle du processus de réduction (figure 5.6.b) s'accompagnant d'une diminution de l'épaisseur de la coquille, qui disparaît complètement au bout de 90 secondes (figure 5.6.c). A la fin de la réduction, la famille de plans visibles est caractérisée par une distance interréticulaire de 2.38 $\AA$, qui pourrait correspondre à la famille de plans (111) de l'argent ou (002) de la phase ζ. On a également constaté un grossissement du coeur entre le début et la fin de la réduction de la coquille. En effet, le rayon du coeur passe d'une valeur initiale d'environ 2.3 nm à environ 2.6 nm (figures 5.6.c,d

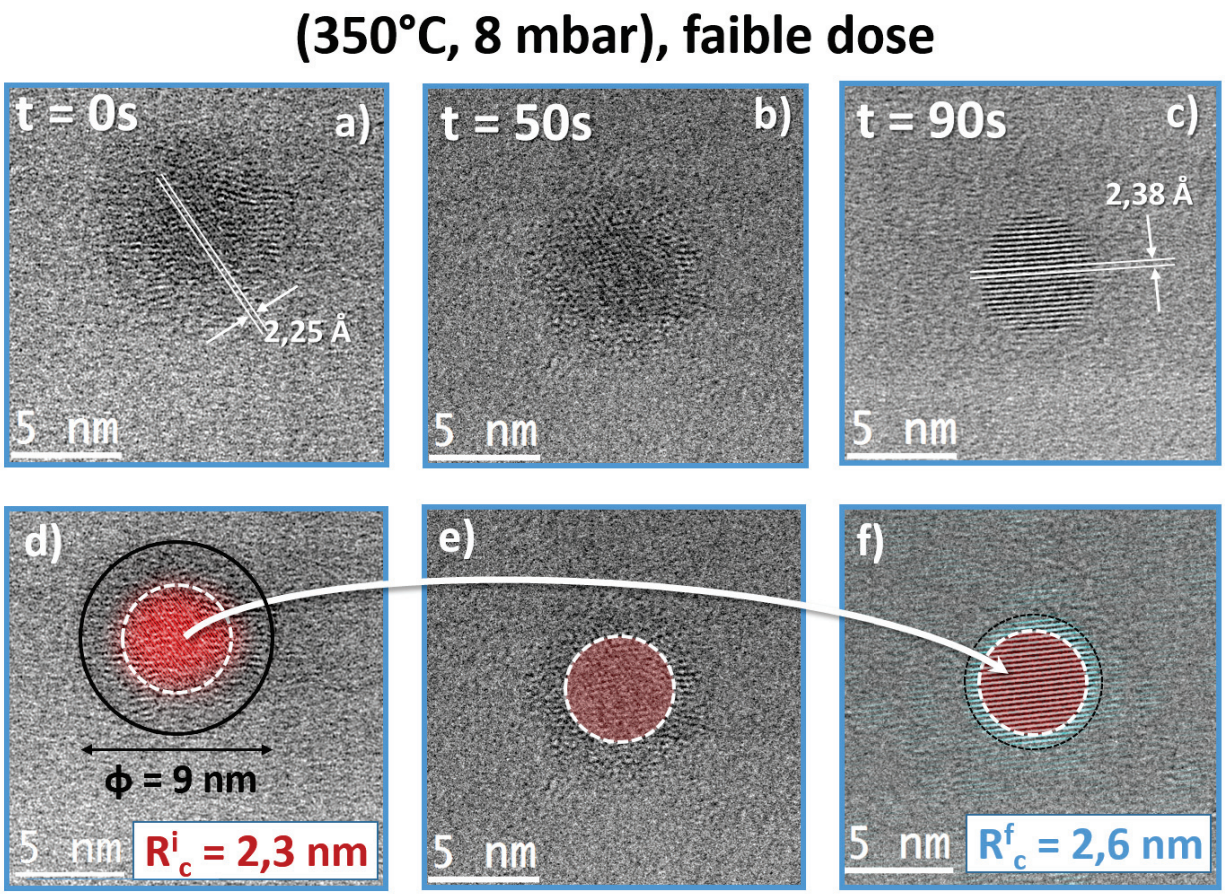


FIGURE 5.6 – Suivi d'une nanoparticule par vidéo HR. Conditions : (350°)C, 8 mbar) avec une faible dose d'électrons. Les images sont extraites après différents temps d'exposition : 5s (a), 50 s(b) et 90 (c) s. (d)-(e) Mêmes images que (a)-(c), respectivement, mais avec le coeur colorié avant (en rouge) et après (en bleu) la réduction de la coquille. La nanoparticule avant réduction est entourée en trait noir continu et son diamètre correspondant (R) est indiqué (d), . Le rayon du coeur avant (R_c^i)et après (R_c^f) réduction sont mentionnées à l'intérieur des figures (d) et (f), respectivement. Le cercle représentant la taille initiale en blanc est reportée sur l'image de la nanoparticule après réduction (f).

et e)

Une autre réduction a également été observée en temps réel à (500°C,10mbar) (figure 5.7) à haute dose d'électrons, soit aux conditions environnementales les plus élevées que nous pouvions alors appliquer sur le microscope. Il est intéressant de noter que la nanoparticule observée présente une configuration initiale "Janus" (figure 5.7), alors que les observations réalisées sous vide et à température ambiante ne montraient que des nanoparticules en coeur@coquille (voir chapitre 4). L'activation de la réduction de l'oxyde, qui présente un caractère cristallin au début de l'observation (figure 5.7.a) se produit au bout de quelques secondes et s'accompagne de la diminution de son volume , qui conserve néanmoins une structure cristalline pendant la réduction (figure 5.7.b). La réduction est complète au bout de

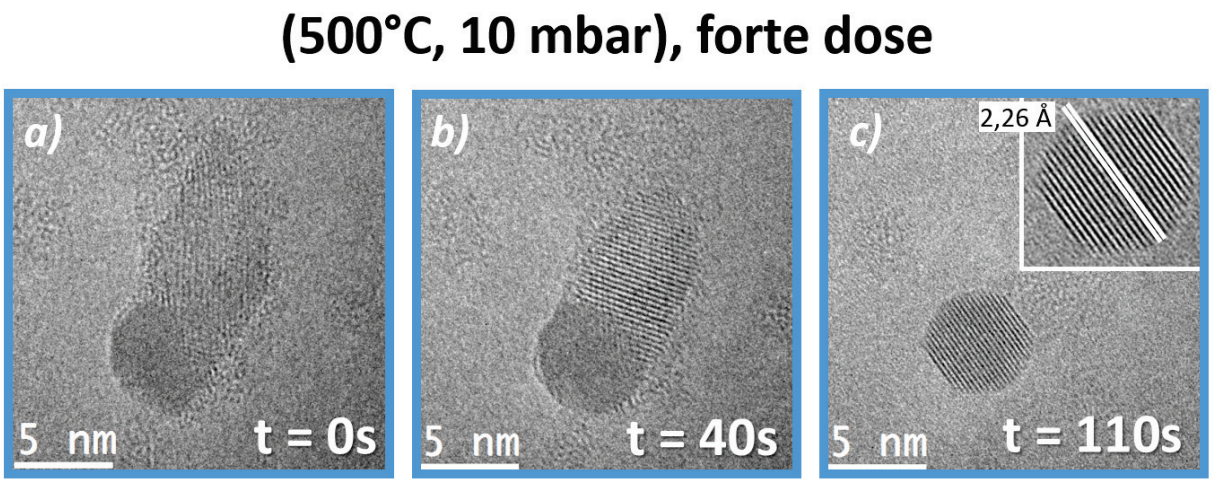


FIGURE 5.7 – Images extraites d'une vidéo HR suivant une nanoparticule réalisée à (500°)C, 10 mbar) avec une forte dose. Les images sont extraites après différents délais d'exposition : 0 (a), 40 (b) et 110 (c) secondes. Un zoom du "coeur" après 110 secondes sous le faisceau est montré dans la figure (c). La famille de plans visibles correspond au plan (101) de la phase ζ.

110 secondes et seul subsiste le coeur présentant des facettes une fois la disparition complète de l'oxyde effective (figure 5.7.c). La famille de plans visibles sur la figure 5.7.c présentent la même distance interréticulaire (2.25 $\AA$) que la famille de plans (101) de la phase ζ.

5.3.3 Réduction globale (hors faisceau) de l'oxyde d'indium

Suite à l'observation réalisée à (500°C,10 mbar) (figure 5.7), une vue à plus faible grossissement (figure 5.8.a) a montré que la grille ne contenait plus aucune hétérostructures, ce qui signifie que la réduction de l'oxyde d'indium s'est produite sur l'ensemble des nanoparticules présentes sur la grille et non uniquement sous le faisceau d'électrons. Afin d'identifier la nature des phases restantes, des analyses EDX post-mortem ont été réalisées sur des nanoparticules uniques. Le porte-échantillon chauffant ne permettant pas ces analyses, il était nécessaire de changer de porte-échantillon, impliquant une remise à l'air de la grille. Une image à faible grossissement après le changement de porte-échantillon confirme la présence exclusive de nanoparticules monophasées (figure 5.8.b). Les analyses EDX sur agrégats individuels montrent que certains ne sont composés que d'argent (figure 5.8.c), alors que d'autres présentent encore des traces d'indium (figure 5.8.d).

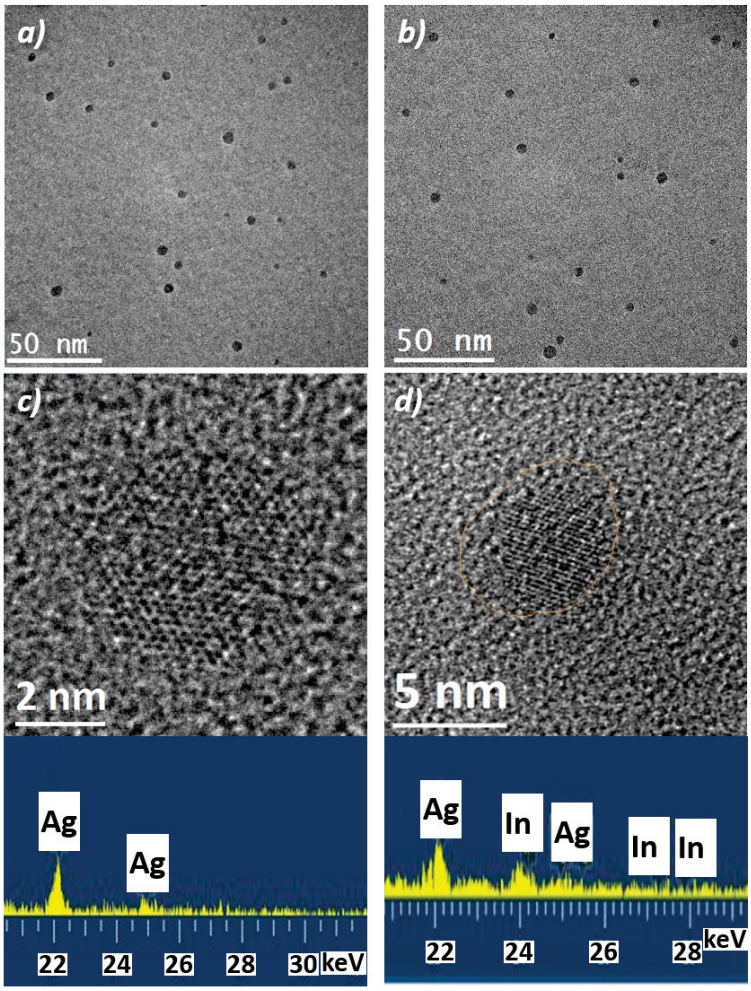


FIGURE 5.8 – (a) Images TEM à faible grossissement prise juste après la vidéo réalisée à (500°C, 10 mbar) montrée sur la figure 5.7. (b) Images TEM à faible grossissement sous vide à température ambiante et prise après la remise à l'air de la grille. (c) et (d) : analyses EDX de nanoparticules individuelles montrant une nanoparticule d'argent et faiblement enrichie en indium, respectivement.

5.4 Discussion

5.4.1 Analyse du processus de réduction

Disparition de la coquille

Les réductions observées en haute résolution à des températures de 350°C (figure 5.5 et 5.6) et 500°C (figure 5.7) s'accompagnent systématiquement de la disparition progressive de la coquille. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour interpréter cette disparition.
On peut en premier lieu envisager que l'irradiation des coquilles par le faisceau d'électrons lors des observations en haute résolution soit suffisante pour fragiliser la structure des coquilles et entraîner leur dégradation [154]. Cependant, la cristallisation (partielle ou totale) des coquilles observée en haute résolution est la preuve que le faisceau apporte l'énergie

nécessaire pour que la coquille atteigne un équilibre plus stable que la phase amorphe. L'hypothèse d'une détérioration ultérieure est donc peu probable. De plus, les coeurs ne semblent pas subir de dommages, même après la disparition de la coquille, et même pour des conditions de température et de pression suffisamment élevées (figure 5.8.a). On peut donc affirmer que si les dommages induits par le faisceau étaient importants, on verrait les coeurs se dégrader. Il est donc raisonnable d'exclure les radiations comme cause principale de la disparition des coquilles d'oxydes. De plus, cette disparition n'a jamais été observée sur la grille témoin où les agrégats étaient observés sous forte dose d'électrons.
Une transition solide-liquide de l'oxyde peut également être envisagée. Elle est cependant peu probable en raison du haut point de fusion de l'oxyde d'indium (1913°). De plus, l'alliage ζ (qui a été identifié systématiquement dans les nanoparticules que nous avons suivies) reste à l'état solide jusqu'à environ 650°C. Dans l'hypothèse d'une fusion des coquilles, les coeurs fusionneraient également, ce qui n'est pas le cas.
La dernière hypothèse proposée est l'activation de la réduction de l'oxyde. On pourrait s'attendre alors à observer de l'indium solide. Mais le point de fusion de l'indium (156°) est très inférieur aux températures appliquées lors des observations. Ainsi, la réduction de l'oxyde a de fortes chances d'entraîner une fusion-évaporation rapide de l'indium réduit, ou bien sa sublimation.

Grossissement du coeur lors de la réduction

Le grossissement du coeur qui accompagne la réduction observée sur la figure 5.6 peut être interprété comme une diffusion d'atomes d'indium provenant de la coquille réduite dans le coeur. En effet, Shibata et al [157] ont observé sur des nanoparticules Au-Ag dans une configuration coeur@coquille (Au@Ag) une augmentation du coefficient de diffusion des deux métaux avec la diminution de leur taille. Plus précisément l'augmentation des coefficients de diffusion des atomes (du coeur à la coquille et inversement) est locale, au niveau de l'interface entre le coeur et la coquille, et entraîne la formation d'une interface alliée. Récemment, Ouyang et al. [158] ont proposé un modèle qui décrit l'évolution des coefficients d'interdiffusion dans des nanoparticules bimétalliques A-B en configuration "coeur métallique A"@"coquille métallique B". Leurs résultats montrent, pour une taille de coeur fixée, une augmentation de ces coefficients avec la diminution de la coquille. On peut faire un raisonnement similaire ici. En effet, la réduction de la coquille s'accompagne systématiquement

d'une diminution progressive de son épaisseur, qui peut être liée à la fusion ou l'évaporation de l'indium réduit. On peut raisonnablement affirmer qu'en deçà d'une épaisseur seuil de la coquille (e_s sur la figure 5.9), la diffusion de l'indium vers le coeur sera favorisée par rapport aux autres processus envisagés (fusion, évaporation ou diffusion de l'indium sur le substrat). De plus, nous avons identifié le coeur comme un alliage ζ avant la réduction de la coquille. Cet alliage a un domaine d'existence assez large à 350°C (entre 25 et 45% de concentration d'indium). On a vu que la famille de plans visible à la fin de la réduction était compatible avec phase ζ. Dans l'hypothèse où le coeur est toujours un alliage à la fin de la réduction, il est tout à fait envisageable que la diffusion d'atomes d'indium dans le coeur augmente la concentration d'indium dans l'alliage.

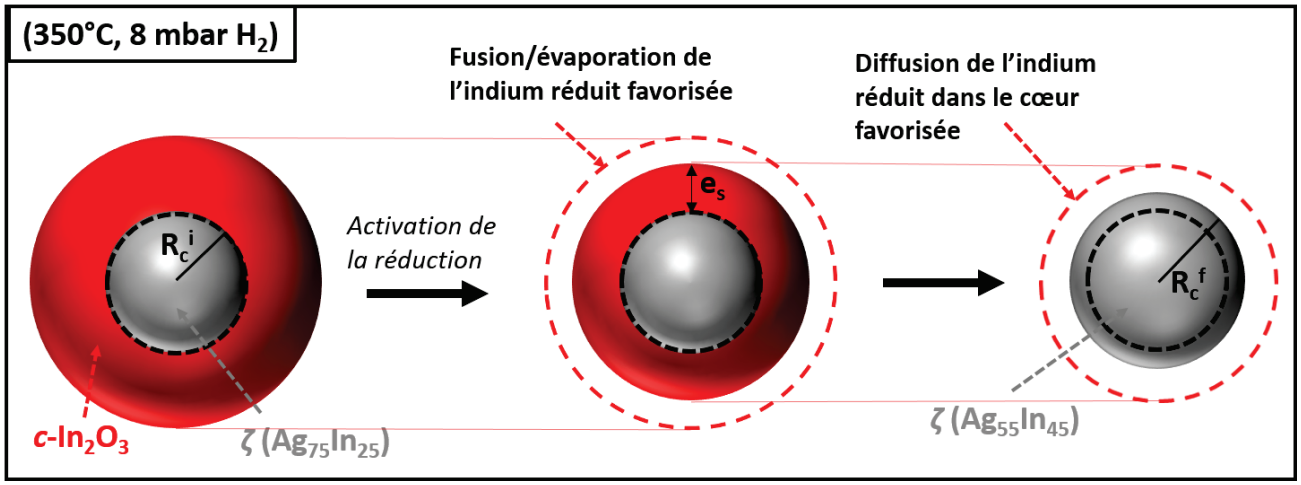


FIGURE 5.9 – illustration de la réduction de la coquille d'oxyde entraînant un grossissement du coeur observé à (350°C, 8 mbar) (figure 5.6). Ici, le coeur est considéré comme un alliage ζ avec une composition initiale de 25% et s'enrichit à la fin de la réduction pour atteindre une concentration de 45%.

En appliquant ce raisonnement, on peut estimer la quantité d'indium nécessaire au grossissement observé compte tenu de plusieurs hypothèses. En premier lieu, on considère que le coeur, identifié comme un alliage ζ (figure 5.6.a) est sphérique et composé d'un nombre constant d'atomes d'argent avant et après la réduction. On fait ensuite l'hypothèse d'un enrichissement maximal en indium dans l'alliage ζ, qui passe donc d'une composition initiale d'indium de 25% avant réduction à 45 % après réduction, qui correspondent aux limites de concentration d'indium de la phase ζ à 350°C. Cela signifie donc que les atomes d'argent vont se diluer et former des mailles ζ supplémentaires. En connaissant les paramètres cristallins de la phase ζ [159] (structure HC, paramètres de maille a et c, taux d'occupation d'indium dans le motif), on peut déterminer approximativement le nombre de mailles ζ contenu dans le coeur avant et après la réduction, en ayant au préalable mesuré son rayon

R_c^i (2.3 nm) à l'état initial et R_c^f (2.6 nm) à l'état final (figures 5.6.d et f). En considérant les concentrations initiales et finales d'indium dans les mailles, on trouve un coeur enrichi d'approximativement 1000 atomes d'indium provenant de la coquille après la réduction. Cette quantité correspond à environ 10 % de l'indium contenu dans la coquille. Le nombre d'atomes d'indium dans la coquille a été déterminé à partir des paramètres cristallins de l'oxyde d'indium bixbyite [160] et de la mesure Φ = 9 nm (figure 5.6.d) de la nanoparticule avant la réduction.

5.4.2 Evolution de la structure chimique avec les conditions environnementales

L'ensemble des observations réalisées est résumé sur le diagramme (pression, température) de la figure 5.10.

Le diagramme peut être divisé qualitativement en trois domaines d'équilibre, à savoir les domaines de configuration coeur@coquille et "Janus", et le domaine où le système est réduit. Ici, les limites du domaine "Janus" ont été tracées empiriquement, à partir des conditions de température et de pression auxquelles elles ont été observées. Les flèches horizontales correspondent à la hausse de température induite par la dose fournie par le faisceau d'électron, selon que cette dose soit faible (flèches rouges) ou forte (flèches bleues). N'ayant aucune données quantitatives sur l'effet du faisceau, nous avons supposé de manière qualitative que la montée en température sous un faisceau condensé était deux fois plus forte que sous un faisceau étalé, soit une longueur de flèche deux fois plus grande. Les flèches verticales en pointillé noir correspondent à des observations successives sur une même grille où une montée en pression (à température constante) a donné lieu à l'observation d'un changement de structure.

Tout d'abord, il est intéressant de remarquer qu'aucune modification de structure n'a été observé sous vide, à haute température et à forte dose d'électrons (points roses sur la figure 5.10), montrant ainsi que les changements de structure ne se réalisent qu'en présence d'hydrogène.

Comme on peut le voir sur le diagramme (figure 5.10), ce sont les montées en température induites par le faisceau en haute résolution qui permettent de suivre en temps réel le passage d'un domaine à l'autre. La montée en température due au faisceau d'électrons, si elle est suffisante, permet notamment aux nanoparticules de franchir le domaine "Janus" et de

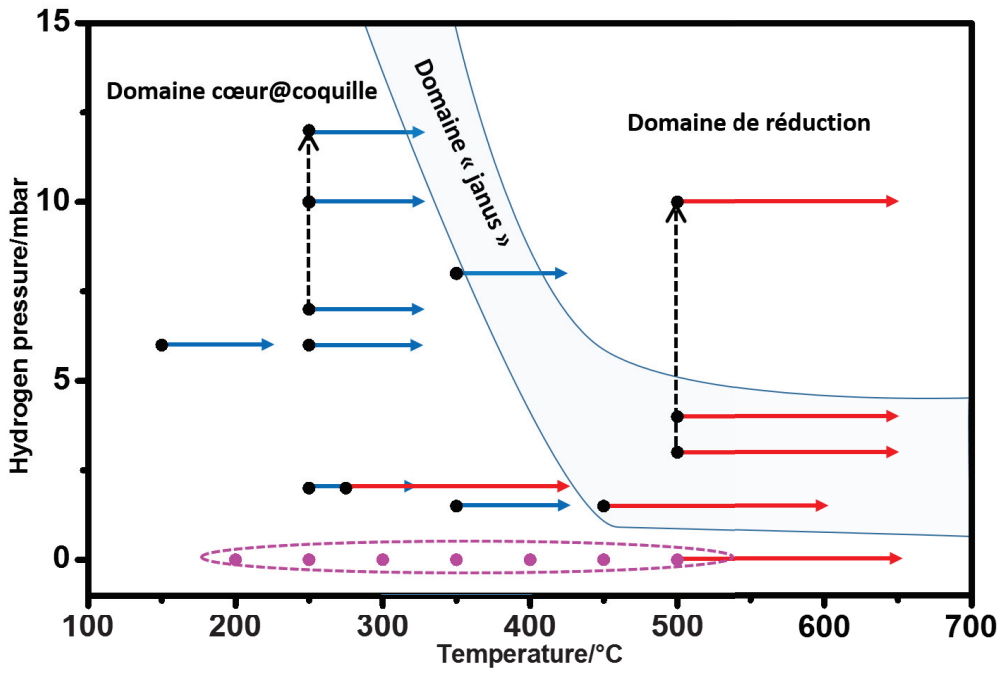


FIGURE 5.10 – Diagramme de de température et de pression partielle d'hydrogène élaboré à partir des observations réalisées, mettant en évidence l'existence de trois domaines (coeur@coquille, "Janus" et système réduit). Les points violets représentent les observations faites sur la grille témoin, à savoir sous vide et avec un faisceau condensé à différentes températures. Les flèches horizontales illustrent la montée en température induite par la dose du faisceau d'électrons. L'hypothèse d'une montée en température deux fois plus importante pour une observation avec un faisceau condensé (flèches rouges) par rapport à un faisceau étalé (flèches bleues) est traduite par la longueur des flèches (une flèche rouge est deux fois plus longue qu'une flèche bleue). Les flèches verticales en pointillés noirs relient des observations consécutives réalisées après une montée en pression et ayant donné lieu à l'observation d'un changement de structure.

se retrouver dans le domaine de la réduction, ce qui explique que les réductions que nous avons observées à (350°C, 8 mbar) l'ont été sur des nanoparticules en configuration initiale coeur@coquille.

L'importance des montées en pression à température constante est également mise en évidence. En effet, on peut voir que l'effet couplé de la montée en pression à 250°C et de la dose d'électrons induisant la montée en température a permis de suivre en temps réel le passage du domaine coeur@coquille à Janus (figure 5.3).

5.4.3 Facettage du "coeur"

Dans nombre de nos observations, le facettage du coeur est clairement mis en évidence lorsqu'il est directement exposé à l'hydrogène. Ce changement de morphologie a déjà été

observé sur des nanoparticules pures d'or et de palladium à des tailles similaires [71] exposées sous pression d'hydrogène à haute température ou encore sur des nanoparticules de cuivre [161] sous des conditions environnementales similaires. Cela suggère que l'adsorption de l'hydrogène à la surface du coeur soit une force motrice suffisante pour provoquer le facettage. L'absence de facette lorsque le coeur est situé à l'intérieur de la coquille suggère également que le gaz (H_2) ne diffuse pas dans la coquille, même à haute température (figure 5.4).

5.5 Conclusion

Les mécanismes liés à la réduction de nanoparticules $Ag_{25}In_{75}$ oxydées ont été étudiés *in situ* en METHR environnementale. Ces nanoparticules adoptent intialement une configuration avec un coeur métallique allié faiblement enrichi en indium et une coquille d'oxyde d'indium. Les nanoparticules ont été exposées à différentes conditions de température et de pression d'hydrogène dans la colonne du microscope. Plusieurs processus de restructuration ont été observés. En premier lieu, il apparaît que sous certaines conditions de température et de pression, le coeur migre hors de la coquille d'oxyde, la configuration de la nanoparticule passant d'un coeur@coquille à une hétérostructure "Janus". Il semble que les variations d'énergie de surface et d'interface à haute température et sous pression d'hydrogène soient suffisantes pour activer la diffusion du coeur hors de la coquille. Un facettage du coeur quasi-systématique a également été observé quand il est directement exposé à l'hydrogène. Le coeur semble donc être protégé du milieu gazeux (H_2) par la coquille d'oxyde d'indium. La réduction de la coquille d'oxyde a ensuité été suivie en temps réel sur plusieurs nanoparticules présentant des configurations coeur-"coquille d'oxyde" ou bien, pour des conditions environnementales critiques, des hétérostructures "Janus". En raison du faible point de fusion de l'indium, la réduction de l'oxyde est probablement directement suivie par la fusion, l'évaporation ou la sublimation de l'indium, entraînant la diminution progressive de l'épaisseur de la coquille tout au long de la réduction. Certaines réductions s'accompagnent également d'un grossissement du coeur que nous avons interprété par la diffusion d'atomes d'indium provenant de la coquille réduite.

A des conditions de températures et de pression partielle d'hydrogène, la réduction ne se produit plus uniquement sous le faisceau d'électrons, mais aussi sur toutes les nanoparticules présentes sur la grille. Les caractérisations réalisées après une remise à l'air indiquent

que la grille ne contient plus d'oxyde. De plus, les analyses EDX montrent que même après une remise à l'air, des agrégats présentent des compositions faiblement enrichies en indium. Ces résultats confirment les observations que nous avons réalisées dans le chapitre précédent, où nous avons montré que les agrégats initialement enrichis en argent présentaient majoritairement une configuration alliée résistant à l'oxydation. Ces mesures ont permis d'élaborer un diagramme expérimental de pression d'hydrogène et de température permettant de localiser les zones favorisant la configuration coeur@coquille et "Janus", ainsi que le domaine où le système est réduit. La dose fournie par le faisceau d'électrons en imagerie haute résolution a également été pris en compte comme une augmentation locale de la température. C'est grâce à cet effet que nous avons pu réaliser des observations résolues temporellement du passage d'un domaine à l'autre. On a également mis en évidence la nécessité de la présence de l'hydrogène comme vecteur dans les modifications structurales que nous avons observées à l'aide d'une grille témoin observée sous vide et à différentes température sous un faisceau fortement condensé.

Chapitre 6

Caractérisation optique et structurale de nanoparticules Ag_xFe_{1-x} : oxydation et réduction du fer en atmosphère réactive

6.1 Introduction

La diminution de la taille des métaux à l'échelle nanométrique leur confère de nouvelles propriétés par rapport à celles qu'ils ont sous la forme de solides massifs. Nous avons notamment pu voir que certains métaux nobles (Ag,Au,Cu) présentaient sous la forme de nanoparticules une forte résonance dans leur spectre d'absorption optique, la résonance de plasmon de surface (RPS) localisée, dont la position spectrale et la forme pouvaient être contrôlées par la géométrie et l'environnement local de ces nanoparticules. Dans le cas de systèmes bimétalliques composés d'au moins un métal plasmonique, la configuration chimique et la composition vont également influer sur leur RPS. Ces systèmes offrent la possibilité de coupler les propriétés spécifiques de chaque métal et d'élaborer des systèmes multifonctionnels. À cet égard, les nanoparticules bimétalliques composées de métaux plasmoniques et de métaux de transition sont largement documentées dans la littérature [162, 163, 164, 165].

D'un côté, la forte réactivité des métaux de transition leur confère des propriétés catalytiques intéressantes, mais d'un autre côté, leur sensibilité à l'oxydation peut être gênante, voire rédhibitoire.

C'est le cas du fer, métal de transition situé dans la colonne 8 du tableau périodique des éléments, et qui est exploité sous la forme de nanostructures pour ses propriétés physico-chimiques dans de nombreuses applications [166, 167, 168]. Sa forte réactivité à cette échelle

en fait un candidat idéal et peu coûteux pour des applications catalytiques [169, 170], notamment dans la procédé Fischer-Tropsch, consistant en la formation d'hydrocarbures à partir de gaz de synthèse (l'hydrogène ou monoxyde de carbone), lui-même produit par vapore-formage du méthane. La forte réactivité du fer l'expose néanmoins à une oxydation rapide et spontanée s'il est soumis à des environnements oxydants, tel que l'air par exemple. Plusieurs méthodes peuvent prévenir ou du moins ralentir ce processus d'oxydation. Sur des nanoparticules de fer suffisamment grandes, l'oxydation spontanée va induire la formation d'une coquille d'oxyde, donnant lieu à une configuration coeur@coquille Fe-Fe_xO_y. Cette coquille aura pour effet d'augmenter la barrière d'activation de la réaction d'oxydation et de ralentir ainsi l'oxydation du coeur de fer [171, 172]. Allier le fer avec un métal moins réactif peut également diminuer sa sensibilité à l'oxydation. L'exemple le plus significatif est la formation de nanoparticules alliées et ordonnées au niveau atomique de fer-platine, stables à l'air [152]. Afin de sonder la réactivité du fer, on peut l'allier à un métal plasmonique et exploiter la sensibilité de la RPS aux variations de l'indice diélectrique de son environnement local.

Les nanoparticules bimétalliques composées de fer et d'un matériau plasmonique -en particulier l'or- ont déjà fait l'objet de nombreuses études [83, 156, 173]. En revanche, l'étude du système fer-argent est peu documentée. Ceci est en partie dû à la difficulté de former des alliages thermodynamiquement stables [174, 175]. Benelmekki et al. [176] ont étudié des nanoparticules bimétalliques argent-fer encapsulées dans une matrice de silicium et synthétisées dans une source magnetron. Avec cette méthode, les trois composants (fer, argent et silicium) proviennent de trois sources différentes et la nucléation se produit en phase gazeuse (0.1 mbar d'argon). Les capsules ainsi formées sont ensuite déposées sur un substrat et caractérisées par microscopie électronique à transmission et par spectroscopie de perte d'énergies d'électrons (EELS). Les observations montrent des nanoparticules d'argent-fer adoptant une configuration Janus enrobées dans une coquille de silice. Plus récemment, Amendola et al. ont étudié des nanoparticules d'argent-fer produits par ablation laser en milieu liquide (LASIS) [177]. Ces nanoparticules ont été étudiées par de nombreuses techniques et ont montré la présence de multiples domaines désordonnés d'argent et de fer au sein de ces nanoparticules. L'explication proposée pour cet arrangement chimique contre-intuitif réside dans la méthode de synthèse employée, la LASIS, où la vitesse de nucléation est très élevée et stoppée par un refroidissement pouvant ainsi donner lieu à des configurations chimiques métastables se relaxant sur des temps très longs.

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus sur l'étude de la structure et les propriétés optiques d'agrégats Ag_xFe_{1-x} (x=0.8, 0.5) par MET et spectroscopie environnementale. Nous avons suivi l'oxydation et la réduction des agrégats en atmosphère réactive par des variations de position spectrale et de forme du plasmon directement mesurées dans notre réacteur.
Dans la première partie de ce chapitre, nous rappellerons rapidement les propriétés physico-chimiques du système fer-argent et de leurs oxydes. La deuxième partie de ce chapitre sera dédiée à la caractérisation structurale d'agrégats de différentes stœchiométries et déposées sur différents supports. La troisième partie sera consacrée à l'étude des propriétés optiques de ces agrégats. Enfin, ce chapitre sera clos par les premiers résultats obtenus dans nos études de plasmonique indirecte.

6.2 Considérations préliminaires sur le système argent-fer : configuration chimique et oxydes

6.2.1 Système bimétallique : règles générales pour une ségrégation de phase

A partir des règles de ségrégation énoncées dans le premier chapitre, on peut en déduire des tendances sur la configuration chimique adoptée par des nanoparticules argent-fer. Dans le diagramme de phase du système à l'échelle macroscopique, représenté figure 6.1, il apparaît clairement que les deux métaux sont immiscibles dans le solide massif, quelle que soit la stoechiométrie de l'alliage. Il est probable que ce comportement soit reproduit à l'échelle nanométrique, et que des hétérostructures soient donc plus probables que des solutions solides.

On peut également se référer aux différents paramètres physico-chimiques propres à l'argent et au fer données dans le tableau 6.1 pour obtenir une tendance sur la structure chimique. Le fer et l'argent présentent respectivement une structure cristalline cubique centrée (CC) et cubique à faces centrées (FCC), ce qui pourrait favoriser la ségrégation entre les deux métaux. Des informations plus précises sur l'organisation des métaux peuvent également être extraites de la comparaison de leur rayon atomique et leur énergie de surface respectives. En effet, le rayon atomique et le paramètre de maille de l'argent sont supérieurs

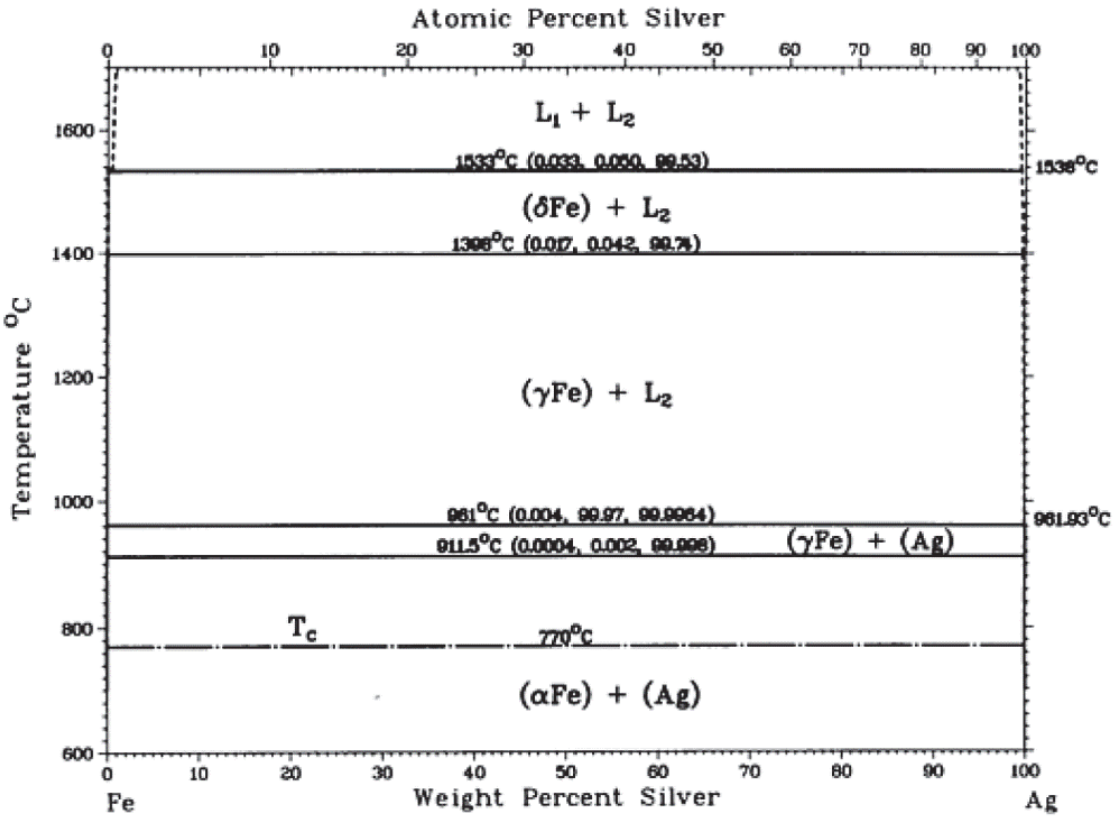


FIGURE 6.1 – Diagramme de phase du système fer-argent, tirée de [175]

à ceux du fer, tandis que la tension de surface de l'argent est inférieure d'un facteur 2 à celle du fer. Cette dernière remarque renforce l'hypothèse d'une surface enrichie en argent.

	Fe (CC)	Ag (FCC)
Paramètre de maille(nm)	2.88	4.08
Rayon atomique (nm)	0.156	0.159
Tension de surface (dynes.cm^{-1})	1860	925

TABLE 6.1 – Quelques paramètres physico-chimiques du fer et de l'argent. Les énergies de surface sont tirées de [148]

6.2.2 Propriétés des oxydes métalliques

Sous certaines conditions environnementales, comme une simple exposition à l'air, les nanoparticules métalliques peuvent s'oxyder. Dans les alliages, cette oxydation ne touche pas forcément les métaux qui les composent de la même manière. Le fer est connu pour être très réactif et s'oxyde spontanément et très rapidement s'il n'est pas protégé. En revanche, l'argent s'oxyde sur une durée plus longue que le fer, pour former de l'oxyde argenteux Ag_2O.

Le diagramme de phase fer-oxygène représenté sur la figure 6.2 montre que plusieurs types

d'oxydes peuvent se former à température ambiante. En premier lieu la magnétite, de formule Fe_3O_4 coexiste avec la phase α du fer pour des concentrations d'oxygène allant jusqu'à 27%. Au-delà de 30% d'oxygène, l'hématite α-Fe_2O_3 domine le diagramme de phase. Entre 27% et 30% existe un domaine de solution intermédiaire, mélange d'hématite et de magnétite. Il est à noter que la magnétite peut s'oxyder et former de la maghémite métastable γ-Fe_2O_3, qui peut ensuite se transformer en hématite. Le wüstite, de formule FeO, ne se forme que pour des températures supérieures à 590°C.

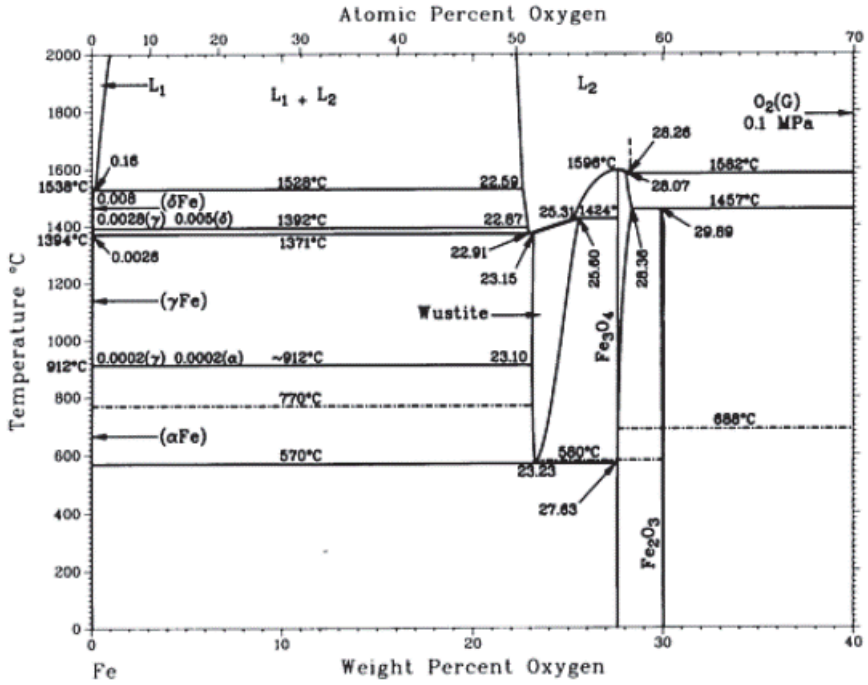


FIGURE 6.2 – Diagramme de phase du système fer-oxygène, tirée de [178].

Les structures et caractéristiques cristallines et thermodynamiques des différents oxydes de fer pouvant être rencontrés lors de cette étude sont reportées figure 6.3.

L'hématite possède une structure rhomboédrique tandis que la magnétite et la maghémite adoptent une structure CFC. Compte tenu de sa structure, l'hématite peut diffracter sous des orientations clairement identifiables en METHR. Ce n'est pas le cas de la magnétite et de la maghémite, qui de plus possèdent des paramètres de maille similaires, les rendant difficiles à discriminer uniquement par l'indexation des structures cristallines observées en METHR. En revanche, en comparant les enthalpies de formation des deux oxydes à température ambiante, on voit que la formation de magnétite est plus favorable que la formation de maghémite. De plus, les énergies de surface des trois oxydes sont inférieures à celles de

Nom	Hématite	Maghémite	Magnétite
Formule	α-Fe_2O_3	γ-Fe_2O_3	Fe_3O_4
Structure cristalline	Rhomboédrique(1)	FCC(2)	FCC(3)
Paramètre de maille	a = 0,506 nm(1) c = 1,364 nm	0,833 nm(2)	0,839 nm(3)
Energie de surface	750 dynes.cm^{-1}(4)	570 dynes.cm^{-1}(4)	790 dynes.cm^{-1}(4)
Enthalpie de formation (298K)	-826,3 kJ.mol^{-1}(5)	-811,6 kJ.mol^{-1}(5)	-1120,9 kJ.mol^{-1}(5)

FIGURE 6.3 – Propriétés cristallines et thermodynamiques de l'hématite, la maghémite et la magnétite. Les données sont tirées de [1] : [179] ; [2] [180] ; [3] : [181] ; [4] : [182] ; [5] : [183]

l'argent et du fer (données dans le tableau 6.1). Il est donc aussi probable que les oxydes formés diffusent préférentiellement en surface des agrégats.

6.3 Résultats

6.3.1 Caractérisation structurale de nanoparticules supportées

Afin d'obtenir une première information sur les configurations pouvant être adoptées par le système Ag/Fe, on a réalisé des observations en microscopie électronique pour deux stœchiométries sous différentes conditions de dépôts. Ici, les substrats (les grilles) sont à température ambiante.

Dépôts sous vide secondaire d'agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ et $Ag_{20}Fe_{80}$ sur carbone amorphe

Des observations préliminaires ont été réalisées par microscopie électronique à transmission sur des agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ triés en taille (4.5 ± 0.3 nm) et déposés sous vide secondaire sur une couche de carbone amorphe d'épaisseur 3 nm. Afin de limiter les processus de coalescence, la concentration d'agrégats sur la grille a été volontairement choisie faible (environ 250 agrégats/μm^2, soit un espacement moyen de 60 nm entre deux agrégats ou encore une épaisseur équivalente d'environ 0.01 nm). La figure 6.4.a représente une vue à faible grossissement d'une des grilles produites dans ces conditions.

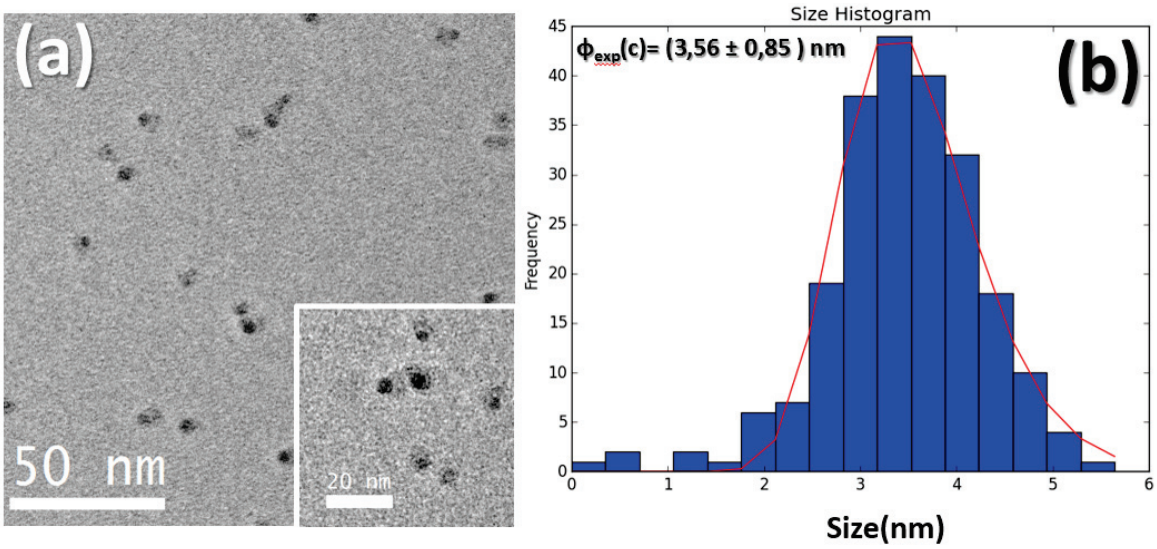


FIGURE 6.4 – Image MET à faible grossissement d'agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ déposés sur une couche de carbone amorphe et sélectionnés en taille (ϕ = 4.5 ± 0.3 nm). (b) distribution en taille mesurée pour les phases denses (les plus contrastées sur l'image (a). La distribution est centrée sur un diamètre moyen de ϕ^C_{exp} = 3.56 nm et suit une loi log-normale (largeur à mi-hauteur de 1.7 nm).

Globalement, les agrégats présentent une configuration à deux phases clairement séparées. La surface projetée de la phase la plus dense (la plus contrastée) est très proche d'un disque alors que celle de la phase plus légère (la moins contrastée) présente des bords plus aléatoires.

On a réalisé une distribution en taille (reportée sur la figure 6.4.b) des phases denses dans une hypothèse de sphéricité, qui suppose que les surfaces S des phases denses mesurées sur les images TEM sont les projections de nanoparticules sphériques de diamètre ϕ ($S = \pi\phi^2/4$). Cette distribution suit une loi log-normale et est centrée sur un diamètre moyen de 3.5 nm. Ce diamètre est assez éloigné de la taille déduite de la spectrométrie de masse (4.5 nm pour rappel).

On peut essayer de déterminer l'origine de cet écart. La spectrométrie de masse permet de mesurer la masse des agrégats sélectionnés en taille et de remonter au nombre d'atomes les constituant. Sur cette grille, la taille de 4.5 nm déduite de la mesure du spectromètre est calculée dans l'hypothèse d'une solution solide avec une concentration atomique similaire à celle de la source (ici, $N \simeq 3340$ atomes). Or l'arrangement chimique adopté par les atomes au sein d'une nanoparticule peut sensiblement modifier la taille comme l'illustre la figure 6.5, où nous avons calculé la taille d'agrégats pour différentes configurations avec même un nombre d'atomes N.

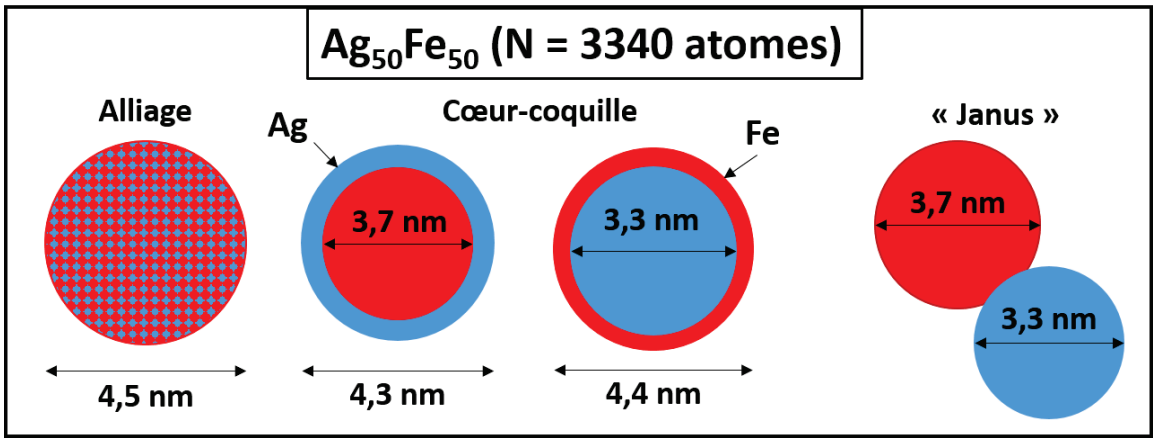


FIGURE 6.5 – Taille d'agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ composés de 3340 atomes pour différentes configurations : une solution solide, une configuration coeur@coquille Fe@Ag et Ag@Fe et une structure "Janus". Les diamètres de l'agrégat et des différentes phases le composant sont indiqués sur la figure.

Nous nous sommes restreints à des configurations ségrégées, en accord avec les règles de ségrégation. On constate que les diamètres des sphères d'argent ou de fer purs contenues dans les configurations coeur@coquille ou "Janus" sont assez rapprochées du centre de la distribution de taille réalisée sur les phases denses (3.5 nm). En considérant les densités respectives des deux métaux (7.87 g/cm^3 et 10.5 g/cm^3 pour le fer et l'argent, respectivement), on peut supposer que ces phases denses sont totalement composées d'argent. Concernant les phases moins denses, elles présentent une surface relativement élevée par rapport à celle attendue si l'on considère la taille des agrégats (dans l'approximation d'une géométrie sphérique). Cette surface apparente importante indique que ces phases sont étalées, ce qui traduit un haut degré de mouillage avec le support.

L'observation des nanoparticules en haute résolution (figure 6.6) confirme la présence dominante d'hétérostructures sur la grille.

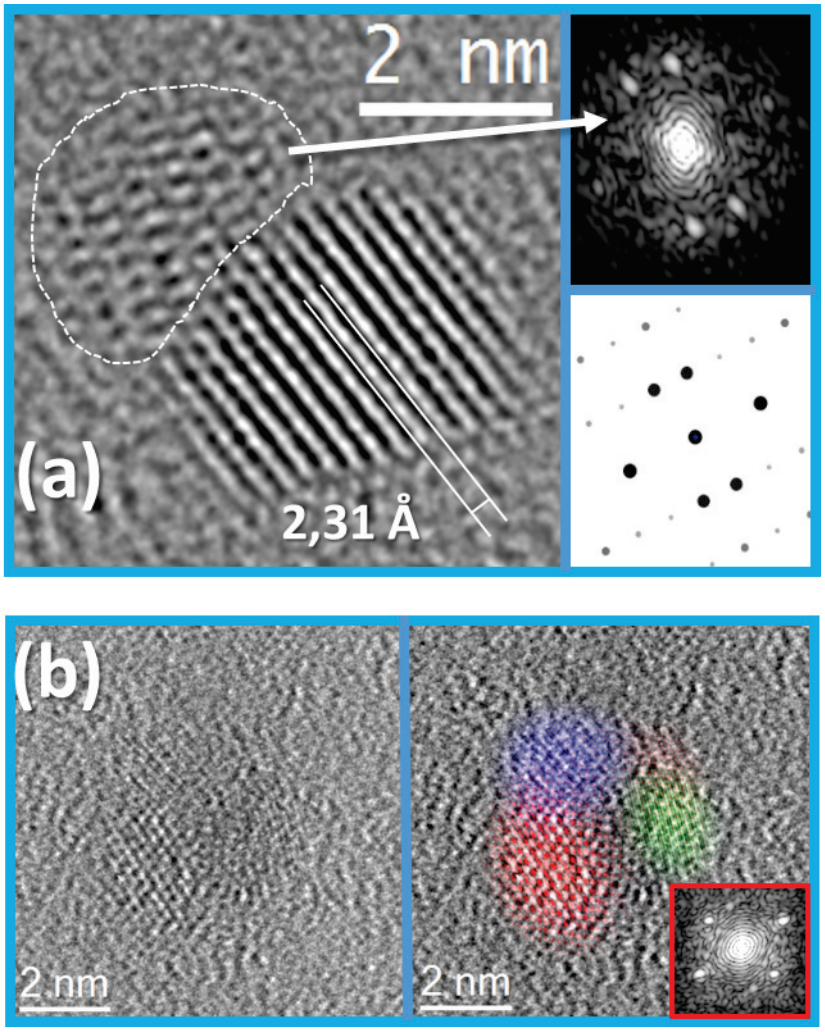


FIGURE 6.6 – Imagerie HR sur des agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ déposés sur une couche de carbone amorphe. (a) Agrégat composé de deux phases cristallines. La TF numérique de la phase légère ainsi que la simulation de la figure de diffraction de la magnétite (et de la maghémite) orienté selon l'axe [1,3,0] sont représentés à l'intérieur de la figure. (b) Hétérostructure composée de deux cristallites de magnétite ou de maghémite (rouge et bleu), d'une phase d'argent (zone verte) et d'une phase amorphe (zone non colorée). La TF numérique à l'intérieur de la figure a été réalisée sur la cristallite rouge.

La phase la moins dense est initialement amorphe et se cristallise après une exposition prolongée sous le faisceau. Les structures cristallines correspondant aux phases plus denses sont indexées comme de l'argent sous différentes orientations ou présentent des paramètres de maille très proches de l'argent . La figure 6.6.a montre l'image d'un agrégat type rencontré. Les plans visibles sur la phase la plus dense sont espacés d'une distance interréticulaire de 2.31$\AA$, très proche de celle la famille (111) de la structure CFC de l'argent (d_{111}(Ag)=2.35$\AA$). Cet écart peut être dû à une simple erreur sur la précision des mesures, mais peut également s'expliquer par des effets de compression du paramètre de maille inhérents à ces tailles

[184]. Les structures cristallines observées sur les phases les moins denses sont principalement orientées dans des axes de zone propres à une structure CFC, et correspondraient à de la magnétite ou de la maghémite, comme montrée figure 6.6.a où le paramètre de maille est compatible avec l'un ou l'autre des deux oxydes.

Sur la figure 6.6.b, la phase la moins dense présente 3 cristallites (zones rouge et bleue) et une phase amorphe (au centre de l'agrégat). Les plans cristallins visibles dans la zone verte sont espacés de 1.42$\AA$, et pourraient correspondre à la famille de plans (220) de l'argent ou (200) du fer. La transformée de Fourier numérique de la zone rouge (à l'intérieur de la figure 6.6.b) montre qu'il s'agit d'un structure CFC, orientée selon l'axe de zone [1,3,0] et avec un paramètre de maille conforme à celui de la magnétite ou de la maghémite. Enfin, il est difficile d'identifier la nature de la phase représentée en bleu. En effet, seule une famille de plans est visible, dont la distance interréticulaire mesurée est de 1.52$\AA$. Elle pourrait correspondre à la famille (220) de la maghémite ou de la magnétite. De manière générale, la phase oxyde de fer est initialement amorphe et forme une ou plusieurs cristallites sous le faisceau d'électrons. De plus, certaines cristallites d'argent présentent des structures multi-maclées (MTP) type décaèdre (figure 6.7.a et b) ou icosaèdre (figures 6.7.c-f) [8] . Il est également intéressant de constater que les phases d'oxyde de fer amorphe se situent soit en périphérie comme montré sur les figures 6.7.c-f, ou bien forment une coquille autour des MTP (figure 6.7.a et b).

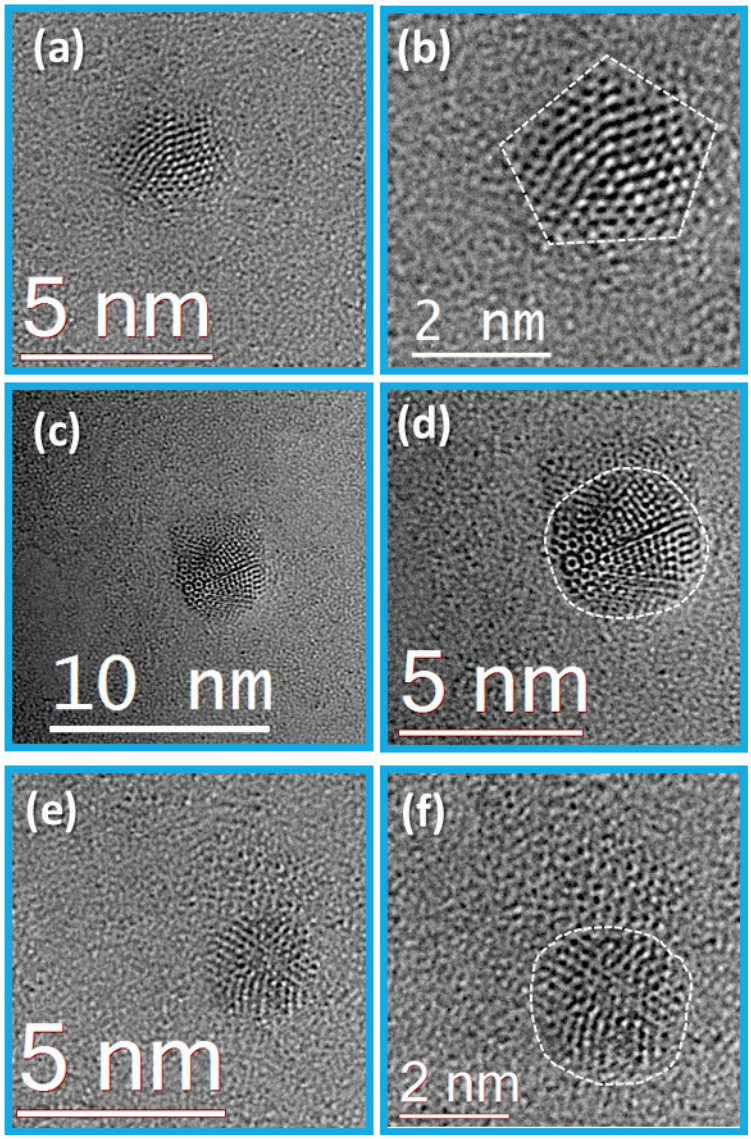


FIGURE 6.7 – Structures MTP observées en imagerie HR sur des agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$. (a) Décaèdre d'argent avec une coquille d'oxyde de fer amorphe et (b) grossissement sur la particule . (c) et (e) Icosaèdres d'argent où l'oxyde de fer est localisé en périphérie de la MTP. (d) et (f) Grossissement des particules (c) et (e), respectivement. Les MTP sont entourées en pointillés blancs sur les figures (b), (d) et (f).

On a également réalisé des observations en MET d'agrégats $Ag_{80}Fe_{20}$. Le support est le même (fine couche de carbone amorphe) mais deux tailles (2.9 $\pm$ 0.2 nm et 6 $\pm$ 0.5 nm) ont été déposées successivement et en plus grande quantité (environ 1700 agrégats d'une taille par μm^2, soit un espacement moyen de 20 nm entre deux agrégats ou encore une épaisseur équivalent d'environ 0.7 nm). L'imagerie réalisée en STEM-HAADF (figure 6.8) montre que les agrégats peuvent avoir une taille plus grande que celles sélectionnées par le dispositif de tri en taille, indiquant que des processus de coalescence se sont produits (les deux tailles

attendues pour la phase argent sont dessinées à l'intérieur de la figure). Néanmoins, on retrouve de nombreuses particules dont la taille correspond. De plus, le volume moyen occupé par la phase la moins dense (le fer ou l'un de ses oxydes) est inférieur à celui de la phase plus dense en clair sur l'image (l'argent) au sein d'un agrégat, ce qui reproduit la stoechiométrie initiale et comme le montre l'image en champ sombre à l'intérieur de la figure 6.8.

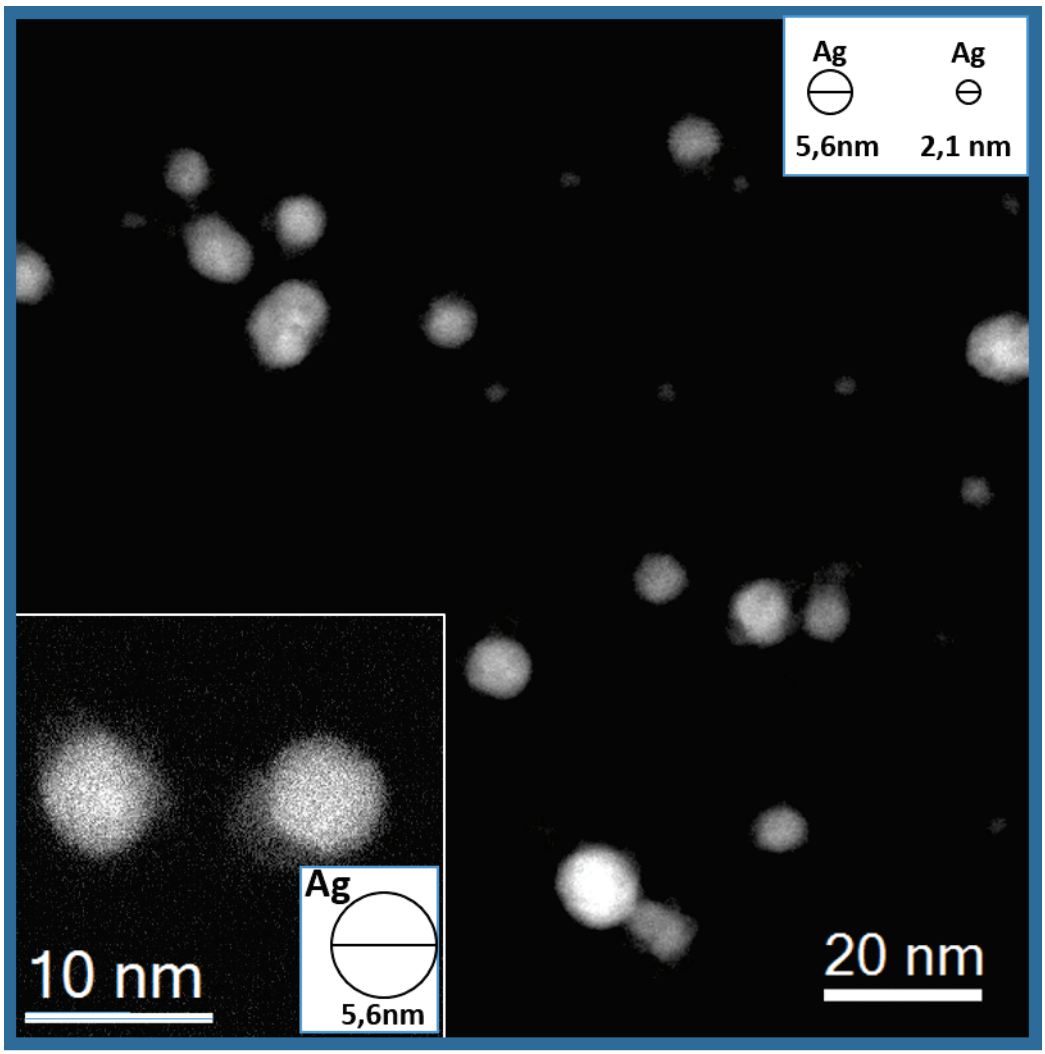


FIGURE 6.8 – Imagerie en STEM-HAADF sur des agrégats $Ag_{80}Fe_{20}$ triés en taille (2.9 et 6 nm) déposés sur une couche de carbone amorphe. Les tailles des phases d'argent pur (phases denses) comparées aux tailles attendues (cercles noirs sur les deux images) indiquent que les plus gros objets sont dus à la coalescence partielle des agrégats sélectionnés au départ. Une image à plus fort grossissement est visible à l'intérieur de la figure.

L'imagerie HR réalisée sur cette grille (figure 6.9) confirme les observations faites précédemment sur les agrégats d'une stœchiométrie 50%-50%. Certaines nanoparticules adoptent des configurations coeur@coquille comme montré sur la figure 6.9, où les coeurs cristallins, entourées en pointillés blancs (figure 6.9.a) sont identifiées comme étant de l'argent (figure 6.9.b et c).

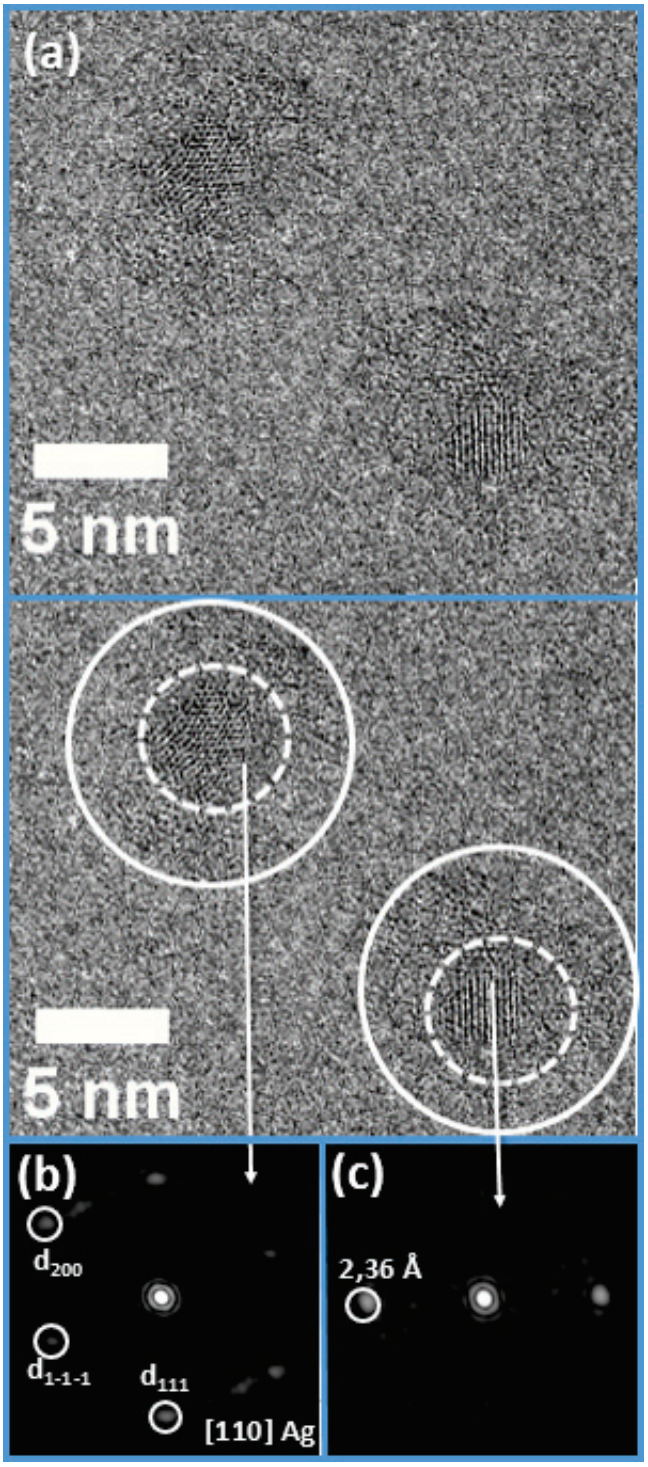


FIGURE 6.9 – Imagerie HR sur des agrégats $Ag_{80}Fe_{20}$ triés en taille (2.9 et 6 nm) déposés sur une couche de carbone amorphe. (a) Deux agrégats présentant une configuration "coeur cristallin"-"coquille amorphe". Les cercles en pointillés blancs entourent les coeurs et les cercles en traits continus blancs les coquilles. (b) et (c) Les coeurs sont indexables comme étant de l'argent.

Sur d'autres nanoparticules, il est difficile de conclure sur la présence d'oxyde de fer tout autour de la phase argent, comme nous pouvons le voir sur les figures 6.10.a et 6.10.b, où les phases oxydes ne semblent recouvrir que partiellement la phase argent.

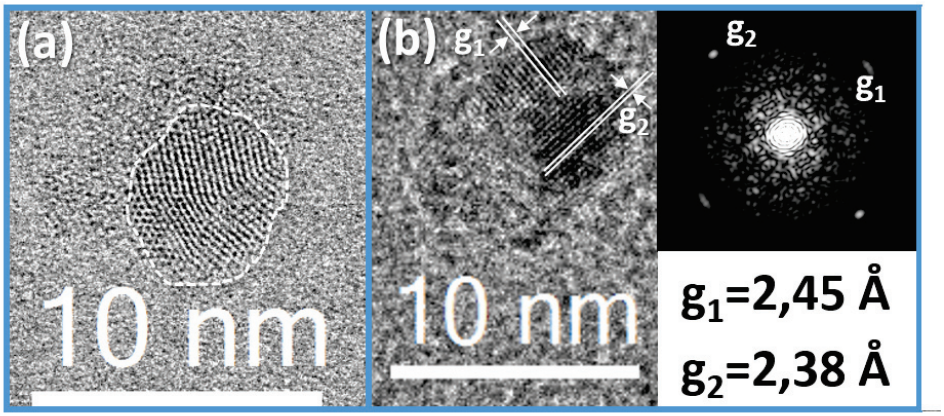


FIGURE 6.10 – (a) Hétérostructure où la phase amorphe n'enveloppe pas totalement l'argent cristallin (entouré en pointillés blancs). (e) Configuration "Janus" présentant une phase d'argent cristalline ("g_2" est compatible avec le plan (111) de l'argent), une cristallite d'oxyde de fer ("g_1" est compatible avec le plan (311) de la magnétite ou maghémite) et une phase amorphe.

Dépôt sous ultra-vide d'agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ recouverts de silice

Afin de reproduire l'environnement des agrégats dans les échantillons destinés aux études optiques, nous avons réalisé un dépôt d'une fine couche de silice (2nm) avant le dépôt d'agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$, puis nous avons déposé une deuxième couche silice sur la grille (5 nm). De plus, nous avons essayé de limiter l'oxydation du fer en réalisant le dépôt en ultra-vide. La figure 6.11.a montre une image en champ sombre et à faible grossissement. Les mêmes types de configurations que pour les précédentes grilles sont observées, à savoir des hétérostructures composées d'une phase dense (contrastée) quasi-sphérique partageant une interface plus ou moins étendue avec une phase amorphe moins dense. Certaines nanoparticules semblent adopter une structure de type "Janus", comme le montre le cliché à plus fort grossissement à l'intérieur de la figure 6.11.a. Des cartographies chimiques (figure 6.11.b) ont aussi été réalisées sur des agrégats individuels par analyse EDX confirmant la présence exclusive d'argent dans la phase la plus dense et de fer dans la phase moins dense.

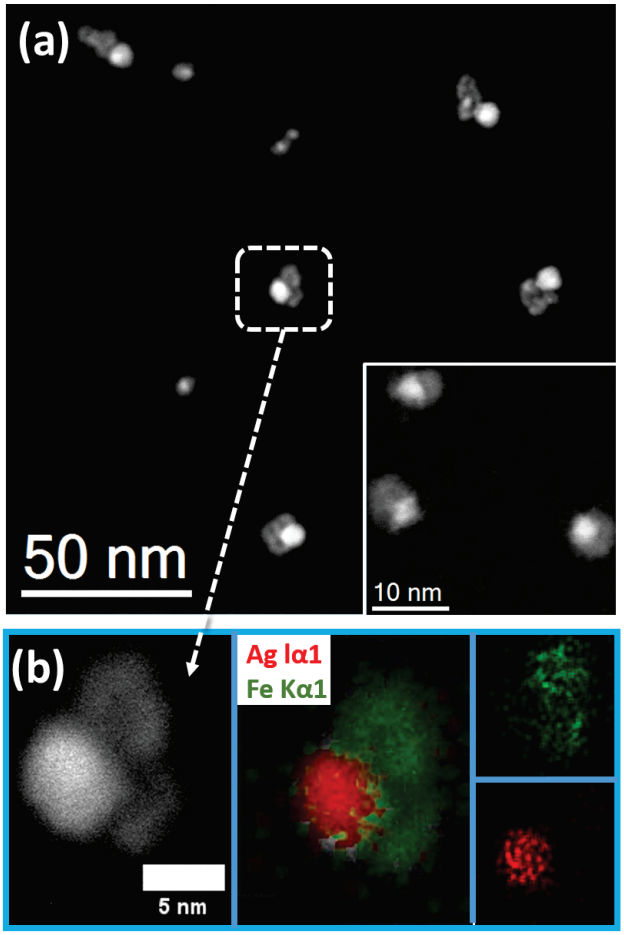


FIGURE 6.11 – (a) Image STEM-HAADF d'agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ déposés sous ultra-vide entre deux dépôts de couches de silice (2 nm avant et 5 nm après). L'image à l'intérieur de la figure a été réalisée à plus fort grossissement. (b) cartographie chimique par analyse EDX (mesure du pic Lα à 3 keV pour l'argent et Kα à 6.4 keV pour le fer) de la nanoparticule entourée par des pointillés blancs.

La cristallisation de la phase amorphe sous le faisceau est clairement mise en évidence sur la figure 6.12. Une nanoparticule a été exposée au faisceau électronique en METHR durant 90 s. Initialement, le coeur présente un caractère cristallin identifiable comme de l'argent et une phase d'oxyde totalement amorphe (figure 6.12.a). Après une exposition prolongée, l'oxyde se cristallise sous la forme de multiples cristallites (figure 6.12.b) indexées comme de la magnétite ou de la maghémite (TF numérique à l'intérieur de la figure 6.12.c et les indexations 2 et 3). Il est à noter que le coeur d'argent a changé d'orientation entre le début et la fin de l'observation, et s'oriente selon un axe de zone [1,2,1]. On peut également constater que l'oxyde englobe entièrement l'argent.

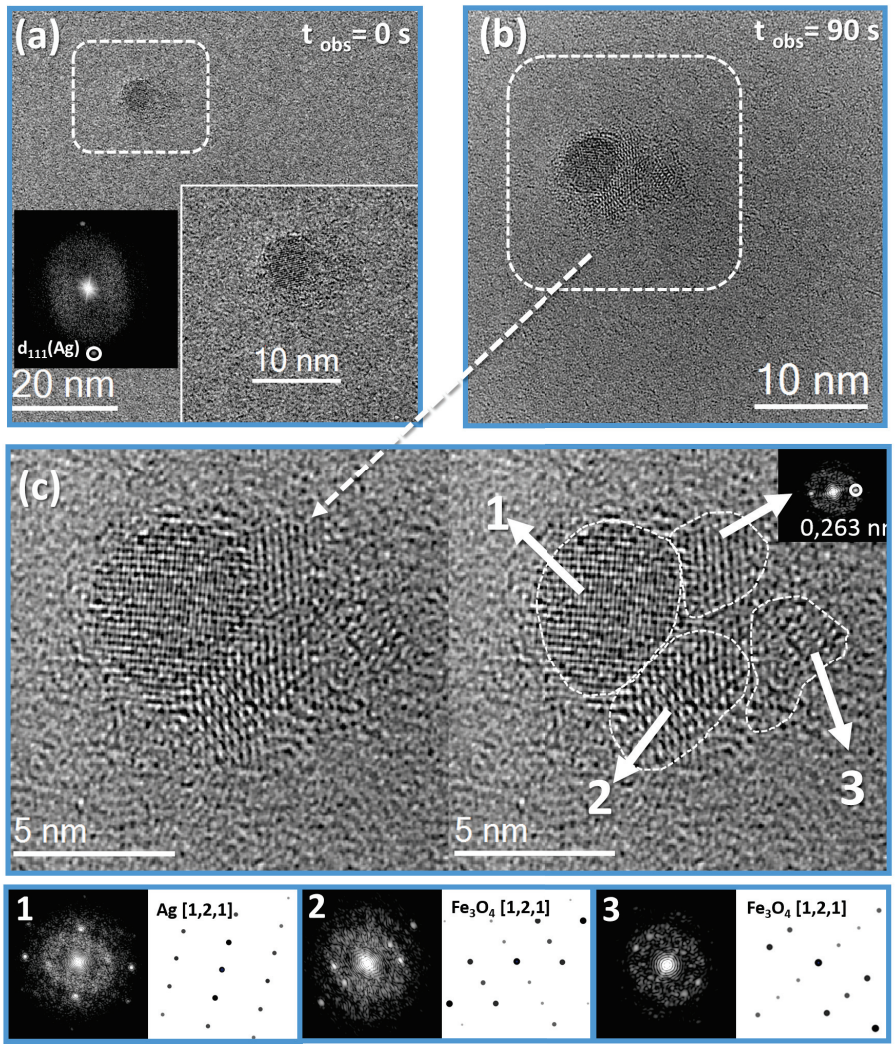


FIGURE 6.12 – Image HR d'un agrégat $Ag_{50}Fe_{50}$ de la même grille à t=0 s (a) et t=90 s (b). (c) Image filtrée mettant en évidence les différentes structures cristallines. Une analyse détaillée des différentes cristallites montre la présence d'une phase argent (1), de deux cristallites magnétite ou maghémite (2) et (3), et d'une phase d'oxyde non identifiable (la TF est montrée à l'intérieur de la figure).

Conclusion générale des analyses de microscopie électronique

Les observations réalisées en MET sur des agrégats de différentes stœchiométries, dans des conditions de dépôts et environnementales différentes confirment l'oxydation instantanée et totale du fer, malgré les tentatives de s'en prémunir par des dépôts en ultra vide ou partiellement protégés par le recouvrement avec une couche de silice. Les nombreuses analyses des structures cristallines n'ont jamais permis d'identifier clairement la présence d'hématite. En effet, il semble que le fer s'oxyde préférentiellement en magnétite ou en maghémite, qui ne peuvent être différentiés en METHR en raison de leur structure cristalline très similaires. Cependant, l'enthalpie de formation de la magnétite est inférieure à celle de la maghémite, et indique donc qu'il y ait de fortes chances que les oxydes observées soient de

la magnétite. La localisation préférentielle de l'oxyde en surface de l'agrégat est également cohérente avec les énergies de surface de ces oxydes et de l'argent. Il est aussi intéressant de constater que l'oxyde d'argent n'a jamais été détecté, quelle que soit la grille.

6.3.2 Caractérisation optique d'agrégats en matrice

Des études optiques conventionnelles ont été réalisées en parallèle avec le développement du dispositif de spectroscopie environnementale décrit dans le chapitre III. De fait, certains spectres que nous allons présenter ont été réalisés avec ce dispositif (objectifs réflectifs ou réfractifs), et d'autres ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre commercial à double faisceau (Perklin-Elmer lambda900) équipé d'une lampe halogène au deutérium. Sur ce spectrophotomètre, les spectres sont normalisés par des mesures réalisées sur la région composée exclusivement de la matrice encapsulante (de la silice ou de l'alumine). De plus, on s'affranchit en grande partie du signal parasite issu des réflexions multiples (effets Fabry-Perot) dans le film mince en plaçant l'échantillon à l'angle d'incidence de Brewster avec une lumière collimatée polarisée p.

Simulations Monte Carlo

Afin d'avoir une première tendance sur l'arrangement chimique adopté par les agrégats Ag/Fe, des simulations numériques Monte Carlo permettant de déterminer les configurations présentant la plus grande stabilité ont été réalisées par Florent Calvo [53] sur des nanoparticules mixtes ($Ag_{50}Fe_{50}$) de 925 atomes.

En partant d'une configuration initiale coeur@coquille (figure 6.13.a) constituée d'un coeur de fer cristallin (CC) centré dans une coquille d'argent cristalline (CFC), les simulations montrent deux configurations possibles après la relaxation de la structure. La première est une configuration coeur@coquille Fe@Ag, où le coeur de fer se retrouve aplati suivant une direction (figure 6.13.b). La deuxième configuration présente un coeur de fer excentré et ayant perdu sa symétrie sphérique dans une coquille d'argent (6.13.c). Le point commun entre ces deux configurations est la présence de fer en subsurface. Ces résultats sont cohérents avec la ségrégation du fer et de l'argent prédite par le diagramme de phase argent-fer et leurs propriétés physico-chimiques énoncées dans la première partie de ce chapitre.

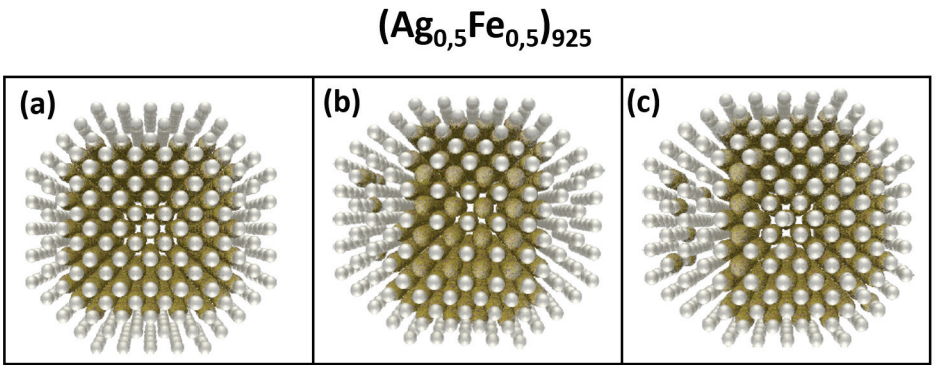


FIGURE 6.13 – Simulations Monte Carlo réalisées pour une nanoparticule $Ag_{50}Fe_{50}$ contenant 925 atomes. (a) Configuration intiale du système : coeur de fer cristallin (CC) et coquille d'argent cristalline (CFC). Après relaxation, deux configurations ressortent : (a) coeur@coquille Fe@Ag et (b) coeur excentré-coquille Fe@Ag, où le coeur se trouve en subsurface.

Spectres d'absorption optique d'agrégats AgFe : prévisions théoriques

Afin d'avoir une première idée sur la réponse optique attendue et ainsi déterminer si elle peut être discriminante pour des agrégats AgFe , nous avons réalisé des calculs de section efficace d'absorption pour cinq configurations différentes et pour des stœchiométries identiques à celles des agrégats étudiés (figure 6.14).

Pour ces calculs, les agrégats ont un diamètre de 5 nm, légèrement différent de la taille des agrégats étudiés et l'indice de la matrice de silice poreuse correspond à celle mesurée expérimentalement (n=$\sqrt{2.14}$). Néanmoins, les calculs présentés ici sont classiques et réalisés dans l'approximation dipolaire, signifiant que la taille n'intervient que par un facteur multiplicatif sur la section efficace d'absorption optique (voir chapitre 2). Ainsi, une comparaison qualitative reste valable entre les résultats théoriques et expérimentaux. De plus, la section efficace d'absorption pour la configuration coeur centré-coquille (courbes bleues sur la figure 6.14) a été déterminée par un calcul analytique, de même que pour la configuration en nanodomaines (courbes magenta sur la figure 6.14) basée sur l'introduction d'une fonction diélectrique effective ε_{eff} homogène correspondant à la moyenne des fonctions diélectriques de l'argent et du fer pondérée par leur concentration volumique ($\varepsilon_{eff} = x_{vol}(Ag)\varepsilon_{eff}(Ag) + (1 - x_{vol}(Ag))\varepsilon_{eff}(Fe)$, voir chapitre 2). La configuration de type "Janus" (courbes rouges sur la figure 6.14) ou coeur@coquille excentrée (courbes vertes sur la figure 6.14) ne présentant pas une symétrie permettant des calculs analytiques, nous avons réalisé des simulations numériques par la méthode des éléments finis à l'aide du logiciel ©Comsol. Dans ces calculs, on calcule la réponse selon les trois axes d'excitation possibles et on fait une moyenne de ces trois réponses.

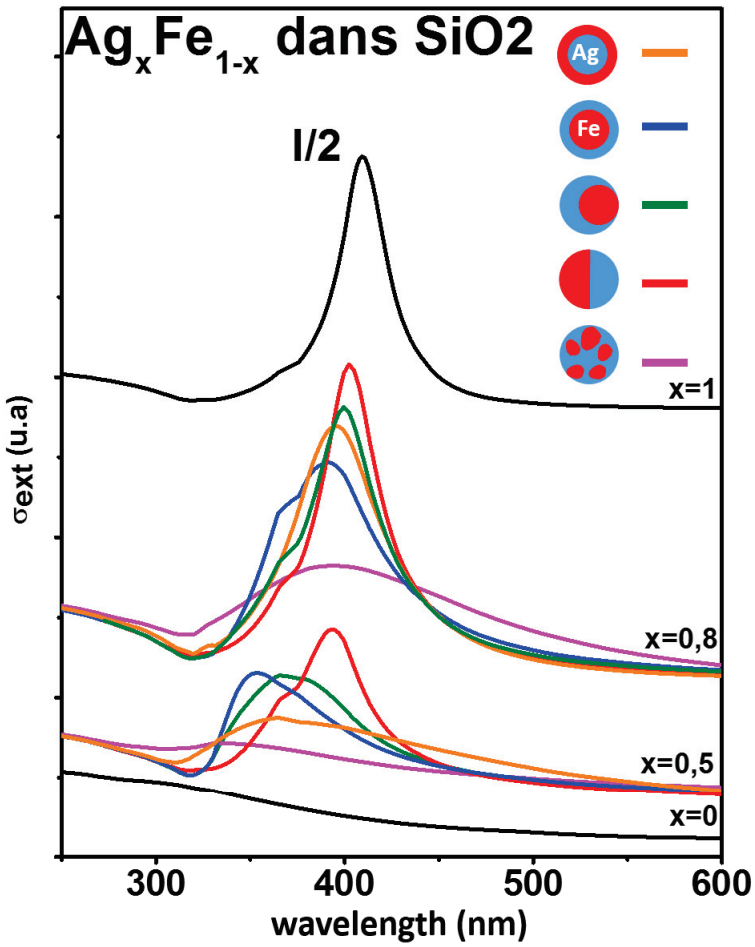


FIGURE 6.14 – calculs classiques de Mie de la section efficace d'absorption d'agrégats sphériques Ag_xFe_{1-x} (x=1, 0.5, 0.2, 0) d'un diamètre de 5nm en matrice de silice poreuse ($\varepsilon_m = 2.14$) pour l'argent et le fer (spectres noirs) et 5 configurations : "coeur centré"-coquille Ag@Fe (spectres oranges) et Fe@Ag (spectres bleus), "coeur-excentré" Fe@Ag (spectres verts), sphère "Janus" (spectres rouges) et un arrangement en nanodomaines de fer et d'argent (spectres magenta). Les indices diélectriques du fer et de l'argent sont respectivement tirées de [185] et [105].

La réponse optique du fer pur ne présente pas de résonance dans le domaine optique, contrairement à l'argent qui est dominée par une RPS aux alentours de 415 nm.

Considérons maintenant les résultats théoriques obtenus sur les agrégats mixtes. De manière générale, l'augmentation de la quantité de fer dans les agrégats induit un décalage vers le bleu et une atténuation du pic ainsi qu'un élargissement de la RPS. Ces effets sont particulièrement marqués dans l'hypothèse d'une configuration en nanodomaines (spectres en violet).

Concernant la configuration coeur@coquille Fe@Ag, l'atténuation et l'élargissement de la RPS sont moins prononcés que dans la configuration en nanodomaines. La chute d'intensité visible vers 310 nm est caractéristique de la réponse optique de nanoparticules coeur@coquille

M-Ag (M peut être tout type de métal). Elle résulte du couplage entre le continuum d'absorption optique du coeur (ici le fer) avec le mode de résonance à haute énergie de la coquille d'argent, mécanisme qui donne lieu à la formation d'un profil type "Fano" [186]. On a également étudié l'influence de la position du coeur dans la coquille en le plaçant au bord de la coquille (spectres en vert). On peut voir que la réponse optique pour ces configurations diffèrent peu par rapport au cas d'un coeur de fer centré.
La réponse optique de nanoparticules en configuration "Janus" (spectres en rouge) montrent que l'augmentation de la composition en fer va principalement induire un amortissement du pic d'absorption et un très léger décalage vers le bleu de l'énergie de la résonance.
On a également simulé la réponse optique d'agrégats présentant une configuration coeur coquille Ag@Fe, avec un enrichissement en fer de la surface (spectres en orange). La RPS de ces agrégats se décale vers le bleu avec l'augmentation de la concentration de fer, mais s'atténue et s'élargie fortement, de manière beaucoup plus importante que dans le cas de la situation inverse où le principal effet est un décalage vers le bleu avec l'ajout de fer.
En résumé, un décalage vers le bleu, une atténuation et un élargissement plus ou moins prononcés de la RPS se produit quand la concentration de fer augmente, selon la configuration envisagée. Pour des concentrations en fer de 50%, la réponse optique est relativement discriminante. En effet, une très forte atténuation de la résonance est attendue pour les configurations en nanodomaines ou en coeur@coquille Ag@Fe. Les configurations en coeur@coquille Fe@Ag ou "Janus" présentent toujours une résonance plus intense, et suffisamment décalées vers le bleu par rapport à celle de l'argent pur pour être distinguables des autres configurations (environ 360 nm pour les configurations coeur@coquille avec un coeur centré ou excentré, et 400 nm pour une configuration "Janus"). Notons que des tendances similaires ont déjà été observées sur d'autres systèmes bimétalliques à base d'argent (Ag-Ni, Ag-Pt, Ag-Cu, Ag-In) [30, 93, 31, 101].

Spectres d'absorption optique d'agrégats AgFe après élaboration : résultats expérimentaux

Pour cette étude, deux échantillons ont été produits. Le premier est composé d'agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ triés en taille (4.0 $\pm$ 0.3 nm) et noyés en silice, et le deuxième d'agrégats $Ag_{80}Fe_{20}$ triés en taille (4.5 $\pm$ 0.4 nm), également en matrice de silice. Afin d'avoir un élément de comparaison, nous montrerons également un spectre d'absorption d'agrégats d'argent triés en taille (4.0 $\pm$ 0.3 nm) en matrice de silice qui a été a été réalisé dans le cadre d'une étude

antérieure [101].

La figure 6.15 montre les spectres d'absorption que nous avons mesurés sur les deux échantillons d'agrégats mixtes (spectres rouges et bleus pour les compositions $Ag_{80}Fe_{20}$ et $Ag_{50}Fe_{50}$ respectivement), et celui des agrégats d'argent pur (spectre noir) extrait de [101].

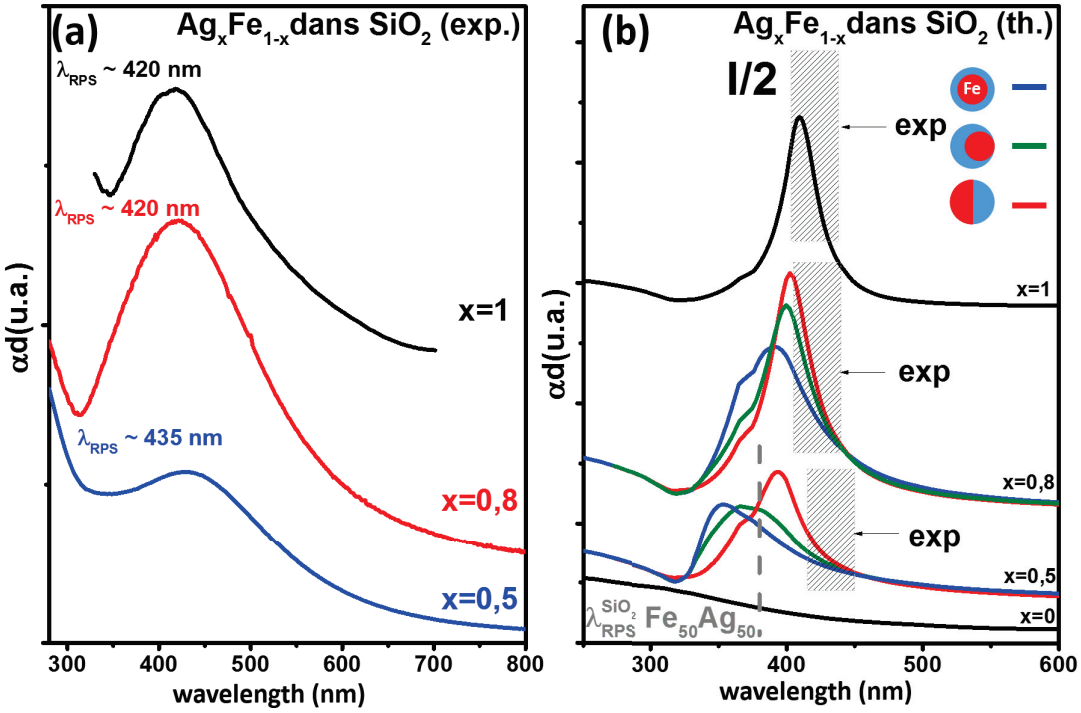


FIGURE 6.15 – (a) Spectres d'absorption expérimentaux d'agrégats d'argent (spectre noir), $Ag_{80}Fe_{20}$ (spectre rouge) et $Ag_{50}Fe_{50}$ (spectre bleu) en matrice de silice et triés en taille (ϕ=4 nm, 4 nm et 4.5 nm respectivement). Les spectres ont été réalisés à la sortie de la chambre de dépôt. (b) Comparaison entre les positions spectrales des pics d'absorption calculés pour quelques configurations sélectionnées et celles mesurées. Les rectangles hachurés situent les bandes plasmons déterminées expérimentalement pour les deux compositions. Le trait en pointillés gris montre la position de la résonance déterminée à par mesurée sur des agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ co-déposés en matrice d'alumine sur un substrat maintenu à 400°C. La résonance mesurée a été ramenée à son énergie équivalente dans une matrice de silice (voir texte).

Les unités en ordonnée sont arbitraires car nous ne connaissons pas précisément l'épaisseur de l'échantillon ainsi que la concentration d'agrégats. Cette concentration est néanmoins assez faible pour prévenir toute coalescence ou couplage optique entre les agrégats (inférieure à 5 %).

Les agrégats d'argent présentent une résonance très marquée vers 420 nm. Les spectres d'absorption des agrégats mixtes quant à eux sont dominés par une résonance située à des énergies proches de la RPS de l'argent. La RPS visible sur les spectres étant reliée à la présence de l'argent, il est logique que le pic d'absorption soit atténué avec la diminution de la

concentration d'argent. On constate également un élargissement de la résonance avec l'augmentation de la concentration en fer. De plus, les pics d'absorption des agrégats d'argent et de composition $Ag_{80}Fe_{20}$ sont situés dans la même fenêtre spectrale (environ 420 nm) tandis que les agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ présentent une résonance vers 435 nm.

Concernant le spectre d'absorption des agrégats d'argent, la résonance visible vers 420 nm est élargie par rapport à la réponse optique simulée montrée sur la figure 6.14. Deux facteurs permettent d'interpréter cette différence sur la largeur de pic. En premier lieu, les calculs classiques réalisés ne prennent pas en compte les effets liés à la diminution de la taille et le confinement des électrons de conduction qui en résulte. Or nous avons vu dans le chapitre 2, que la prise en compte de ce confinement en modifiant la partie Drude de la fonction diélectrique du métal (ici l'argent) induisait un élargissement du pic de résonance. De plus, les agrégats produits et co-déposés en phase gazeuse sont présentent une dispersion de taille, de forme et d'environnement qui se traduit par un élargissement du pic de résonance dans le spectre d'absorption.

La réponse optique des échantillons d'agrégats mixtes FeAg est également entachée d'effets inhomogènes et de réduction de taille induisant un élargissement de la RPS. Or on constate que malgré l'atténuation du pic d'absorption attendue avec l'augmentation de la concentration de fer, la résonance est toujours bien marquée pour la composition $Ag_{50}Fe_{50}$, ce qui permet d'exclure la formation de nanodomaines et un arrangement en coeur@coquille Ag@Fe, situations pour lesquelles la RPS devrait à peine être visible. Les spectres expérimentaux semblent donc confirmer l'adoption d'une configuration ségrégée avec la présence d'argent en surface sous la forme d'une coquille autour d'un coeur de fer plus ou moins centré, ou bien dans un arrangement "Janus".

Le décalage vers le rouge des résonances mesurées par rapport aux calculs réalisés sur des système bimétalliques (mis en évidence sur la figure 6.15.b) peut être dû à une oxydation partielle des agrégats, malgré la protection offerte par la matrice. Il est en effet connu que l'oxydation des nanoparticules métalliques induit la formation d'oxyde métallique autour des agrégats qui s'accompagne d'une augmentation de l'indice diélectrique de leur environnement local, et se traduit par une atténuation et un décalage vers le rouge de leur RPS [75, 101, 31, 187, 188]. L'écart encore plus prononcé pour des agrégats de compositions 50%-50% et les observations en microscopie montrent que le fer est plus enclin à s'oxyder que l'argent. De plus, l'argent est connu pour faciliter la diffusion d'oxygène en surface [189]. Ainsi, dans l'hypothèse d'une présence exclusive d'argent en surface, la présence d'oxygène

peut être une force suffisante pour activer la diffusion du fer à la surface puis son oxydation, amenant ainsi la formation d'une couche d'oxyde autour de l'argent [31]. Ce constat est plutôt logique et explique également pourquoi l'énergie du plasmon est plus "rouge" pour les agrégats enrichis en fer. En effet, pour ces derniers, la couche d'oxyde sera logiquement plus épaisse et le décalage vers le rouge ainsi plus prononcé que pour une composition appauvrie en fer.

Pour palier à cette oxydation spontanée en sortie de source, nous avions constaté lors de précédentes études que le maintien du substrat à 400°C durant le co-dépôt semblait prévenir l'oxydation des agrégats. Un dépôt à chaud d'agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ en matrice d'alumine a été réalisé et un spectre d'absorption mesuré après élaboration (les résultats préliminaires concernant cette étude sont disponibles en annexe B). Bien que la matrice, et donc l'indice diélectrique des agrégats soit différente ($\varepsilon_m(SiO_2)$ = 2.14 et $\varepsilon_m(Al_2O_3)$ = 2.7), on peut estimer de manière approximative la position spectrale de la résonance équivalente pour des agrégats en matrice de silice $\lambda_{RPS}^{SiO_2}(Fe_{50}Ag_{50})$ à partir de la mesure réalisée sur des agrégats en alumine $\lambda_{RPS}^{Al_2O_3}(Fe_{50}Ag_{50})$ et connaissant les résonances de l'argent pur en silice $\lambda_{RPS}^{SiO_2}(Ag)$ et en alumine $\lambda_{RPS}^{Al_2O_3}(Ag)$ [96] :

$$\lambda_{RPS}^{SiO_2}(Fe_{50}Ag_{50}) \simeq \frac{\lambda_{RPS}^{SiO_2}(Ag)}{\lambda_{RPS}^{Al_2O_3}(Ag)} \times \lambda_{RPS}^{Al_2O_3}(Fe_{50}Ag_{50}) \tag{6.1}$$

Cette énergie de résonance est reportée sur la figure 6.15.b et représentée par un trait en pointillé gris. On constate que la résonance ainsi estimée se trouve dans la fenêtre spectrale des réponses théoriques d'agrégats purement métalliques.

Evolution de la réponse optique avec l'oxydation du fer

Afin d'accéder à la réponse optique d'agrégats non oxydés, nous avons utilisé notre dispositif de spectroscopie environnementale pour exposer nos échantillons à des cycles d'oxydation et de réduction.

Les deux échantillons ont été placés dans notre réacteur et ont été successivement exposés à l'air, puis à un environnement réducteur, consistant à chauffer l'échantillon à 250°C en présence d'un mélange gazeux hydrogène-azote (50%-50%) à 100 mbar pendant une durée comprise entre 15 et 20 minutes. Chaque échantillon a subi deux cycles d'oxydation-réduction. Les spectres mesurés après chaque exposition sont reportés sur la figure 6.16.

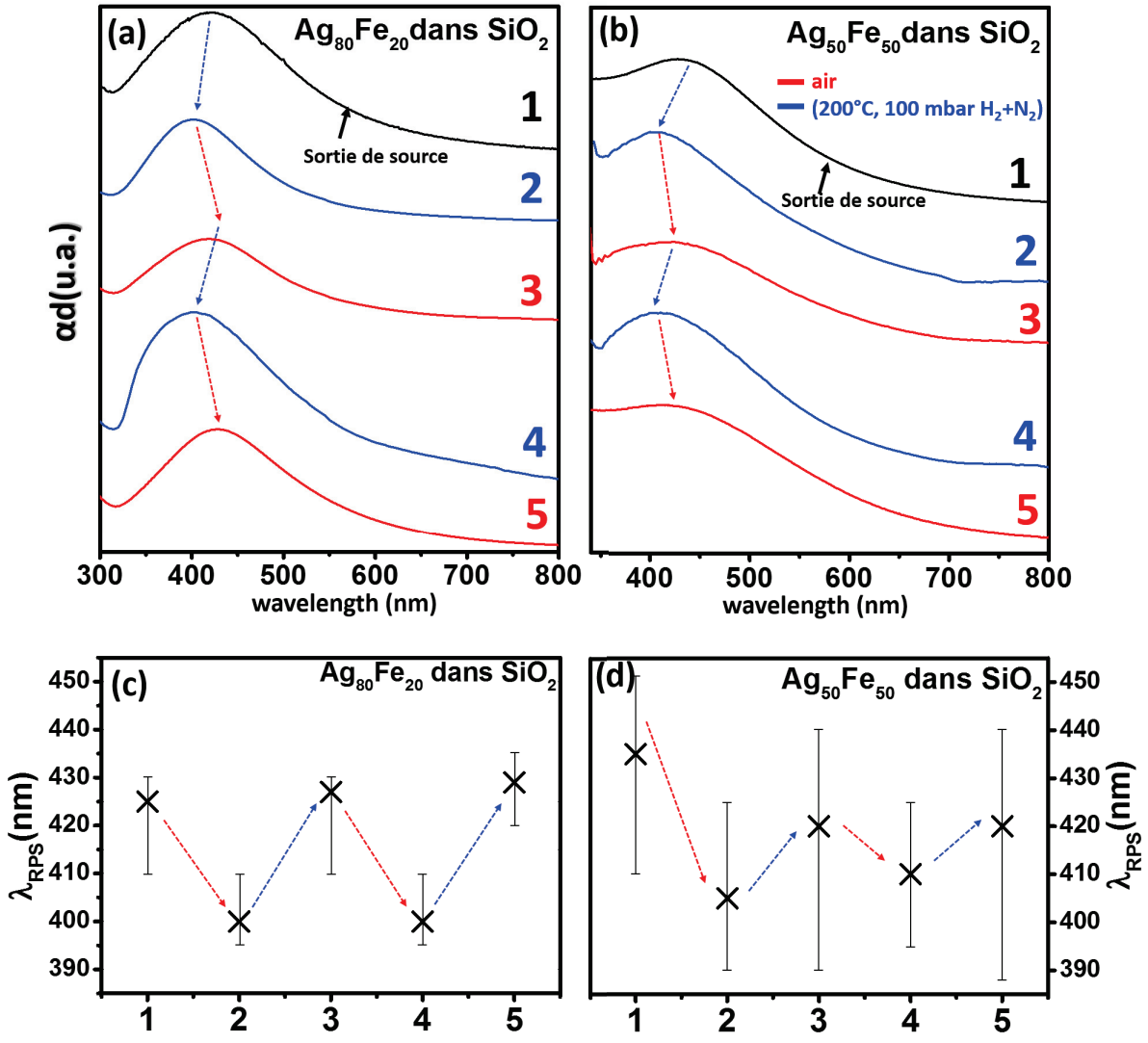


FIGURE 6.16 – Evolution de l'énergie de la RPS suite à des expositions successives d'environnement oxydant et réducteur. Les spectres noirs sont réalisés avec un spectrophotomètre commercial. Les spectres rouges et bleus sont réalisés sous vide sur notre dispositif, l'exposition à un environnement oxydant (rouge) et réducteurs (bleu). Les chiffres 1-5 donnent l'ordre d'exposition et de mesure et les flèches suivent les variations spectrales de la RPS après chaque exposition. Des mesures ont été effectuées sur les échantillons $Ag_{80}Fe_{20}$ (a) et $Ag_{50}Fe_{50}$ (b). (c) et (d) Evolution de l'énergie de la RPS sur les échantillons $Ag_{20}Fe_{80}$ et $Ag_{50}Fe_{50}$), respectivement.

Précisons que les spectres on été réalisés sur notre dispositif sauf les spectres 1 et 5 pour chaque composition qui ont été réalisés sur le spectrophotomètre commercial. Le point essentiel ici est de pouvoir réaliser les spectres d'absorption après réduction sans réexposition de l'échantillon à l'air (spectres 2 et 4 sur les figures 6.16.a et b).

Malgré les inhomogénéités liées à la taille, la composition, la forme et l'environnement des agrégats qui se traduisent ici par des bandes plasmons assez larges, plusieurs tendances ressortent. En premier lieu, les bandes plasmons semblent s'affaisser après oxydation, puis

réapparaissent nettement après réduction. On voit aussi des décalages du pic de résonance vers le bleu après réduction et vers le rouge après oxydation. Il faut néanmoins rester vigilant sur les positions des pics d'absorption en raison des largeurs de résonance. Pour mieux se rendre compte de cette dernière remarque, les différentes positions spectrales mesurées sur les deux échantillons sont reportés sur les figures 6.16.c ($Ag_{80}Fe_{20}$) et 6.16.d ($Ag_{50}Fe_{50}$). Les barres d'erreurs indiquent les régions ou le spectre d'absorption expérimental est supérieur à 99% de son maximum. Sur l'échantillon $Ag_{80}Fe_{80}$ (figure 6.16.a et c), la RPS présente une réversibilité de sa position spectrale suivant les cycles d'oxydation et de réduction. LA RPS varie entre 425 nm (oxydation) et 400 nm (réduction). En revanche, on voit que sur l'échantillon $Ag_{50}Fe_{50}$, les largeurs de résonance sont trop larges (qui se traduit par des grandes barres d'erreurs) pour qu'une comparaison entre les énergies des pics de résonance soit pertinente. C'est donc surtout la réapparition du plasmon après le recuit sous atmosphère réductrice qui signe qu'une réduction s'est bien produite.

Comparaison entre la théorie et les spectres après réduction

Le décalage vers le bleu constaté après réduction des agrégats peut donner une indication supplémentaire sur la configuration adoptée lorsqu'ils présentent un caractère purement métallique . La figure 6.17 montre ainsi les mêmes résultats théoriques que ceux présentés précédemment sur les configurations bimétalliques, avec les fenêtres spectrales des résonances mesurées expérimentalement après la réduction (rectangles grisés). Seules les

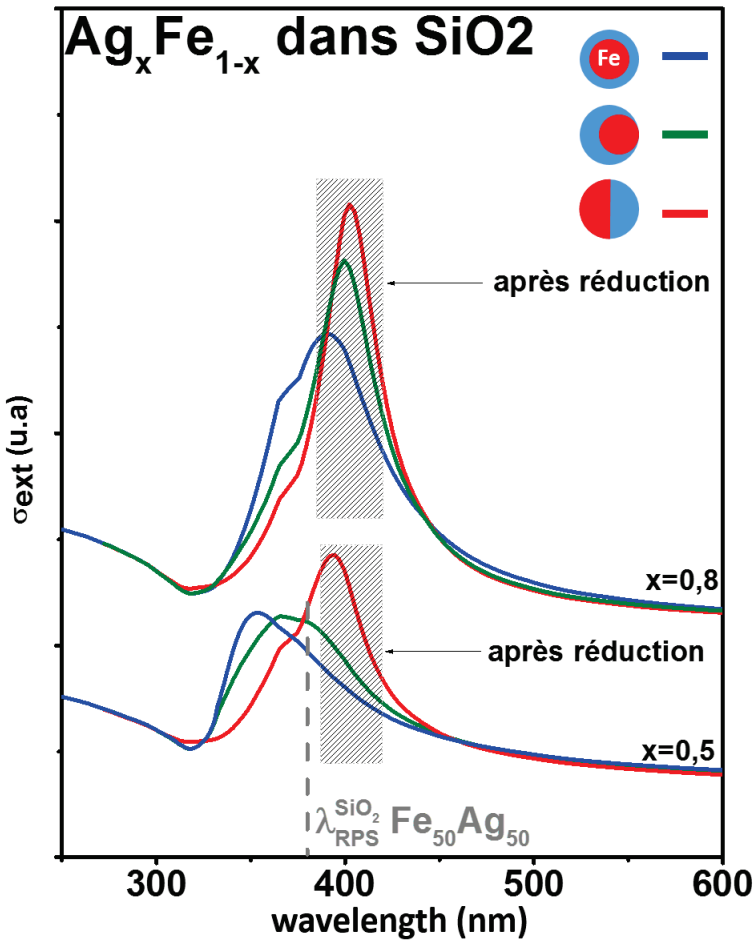


FIGURE 6.17 – Comparaison entre les positions spectrales des résonances mesurées après réduction sur les échantillons $Ag_{80}Fe_{20}$ et $Ag_{50}Fe_{50}$ et celles calculées pour les configurations "coeur centré"-coquille Ag@Fe (spectres bleus), "coeur excentré"-coquille Ag@Fe (spectres verts) et "Janus" (spectres rouges). Le trait en pointillés gris montre la position de la résonance mesurée sur des agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ co-déposés en alumine sur un substrat maintenu à 400°C. La résonance mesurée a été ramenée à son énergie équivalente dans une matrice de silice.

configurations coeur@coquille Fe@Ag avec un coeur de fer centré ou excentré ainsi qu'un Janus sont montrées ici, les hypothèses sur les des deux autres configurations envisagées (nanodomaines et coeur@coquille Ag@Fe) ayant été rejetées.

On constate que le décalage vers le bleu est significatif, en particulier pour la composition

$Ag_{80}Fe_{20}$. En effet, la résonance expérimentale se trouve dans la fenêtre spectrale des configurations métalliques. Sur la composition $Ag_{50}Fe_{50}$, la résonance après réduction est située à une énergie proche de celle d'une configuration "Janus". Rappelons néanmoins que la mesure réalisée sur les agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ en matrice d'alumine (traits pointillés gris) et ramenée à une énergie de résonance en matrice de silice semblerait indiquer qu'il est possible d'obtenir une réponse située encore à plus haute énergie. Ce décalage vers le bleu montre donc qu'une réduction a bien été opérée sur les agrégats, mais qu'elle n'est que partielle.

Evolution de la structure avec l'oxydation et la réduction du fer

Nous avons cherché à comprendre l'évolution de la structure des nanoparticules avec l'oxydation du fer. Les simulations réalisées sur la structure et les réponses optiques permettent de se restreindre à des configurations initiales Janus ou coeur@coquille Fe@Ag. De plus, les observations des nanoparticules en microscopie électronique montrent une présence préférentielle de l'oxyde de fer en surface, soit autour d'une phase argent, soit en hétérostructure type "Janus". Compte tenu de ces diverses observations, quatre scénarios ont été retenus pour décrire l'évolution de la structure des agrégats avec l'oxydation de fer qui sont schématisés figure 6.18.

Le premier scénario consiste à partir d'une configuration coeur@coquille Fe@Ag et une formation d'oxyde tout autour de l'argent, pour aboutir à une configuration Ag@Fe_xO_y. Le deuxième scénario reproduit un coeur de fer excentré dans une coquille d'argent, cette dernière se trouvant après oxydation tangente à la coquille d'oxyde formée, comme cela a été observé sur plusieurs nanoparticules en microscopie. Les deux derniers scénarios partent d'une configuration initiale Janus, avec une formation d'oxyde autour de l'argent (scénario 3) ou bien uniquement localisée au voisinage du fer, pour aboutir à une hétérostructure Janus composée d'une phase d'argent et d'oxyde de fer (scénario 4). Dans les quatre scénarios, l'oxyde de fer diffuse en surface de la nanoparticule pour s'oxyder. La question de la nature de l'oxyde de fer a également été prise en compte. Les indexations des cristallites observées en METHR ont clairement montré une oxydation préférentielle en magnétite ou en maghémite. Nous n'avons malheureusement pu trouver les indices diélectriques de la maghémite dans la littérature. La différentiation entre les deux oxydes étant impossible avec les techniques de caractérisation employées en microscopie, cela aurait peut-être permis de les

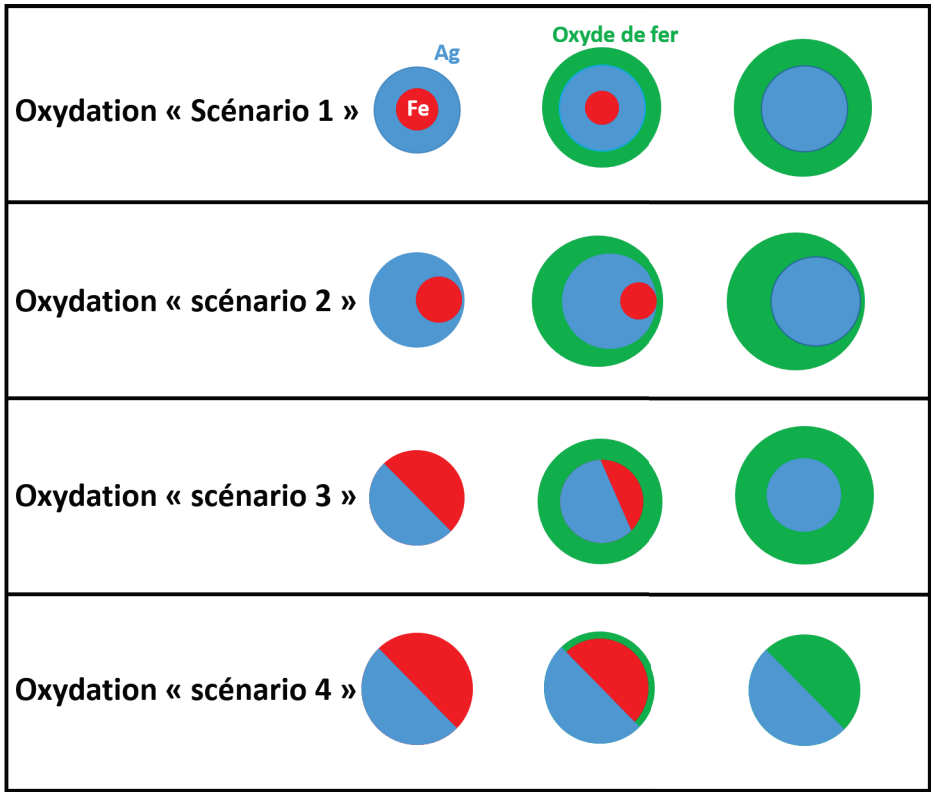


FIGURE 6.18 – Illustration des quatre scénarios sélectionnés pour décrire l'évolution de la structure des agrégats avec l'oxydation du fer. Les domaines rouges, bleus et verts représentent respectivement le fer, l'argent et l'oxyde . Ces scénarios ont été choisis d'après les résultats de microscopie et d'optique obtenus.

distinguer clairement si leurs propriétés optiques étaient suffisamment différentes. Les indices diélectriques de la magnétite sont tirées de [190].

L'évolution de la réponse optique en fonction du taux volumique de magnétite $x^{vol}_{Fe_3O_4}$ donné par la relation :

$$x^{vol}_{Fe_3O_4} = \frac{V_{Fe_3O_4}}{V_{Fe} + V_{Fe_3O_4}} \tag{6.2}$$

pour une nanoparticule de stoechiométrie de 50% et suivant les quatres scénarios est présentée figure 6.19.

Ici encore, le scénario 1 présente des configurations suffisamment symétriques pour que les sections efficaces d'absorption soient calculées de manière analytique. Pour les trois autres scénarios, les calculs sont numériques. Dans le cas d'une oxydation formant une hétérostructure "Janus" (scénario 4), la position spectrale du plasmon ne varie que très peu avec l'augmentation du taux d'oxydation. Ce scénario se démarque des trois autres par la rémanence de la position du plasmon initial avec l'augmentation du taux d'oxydation mais surtout par l'émergence d'un épaulement aux alentours de 550 nm suite à l'oxydation du

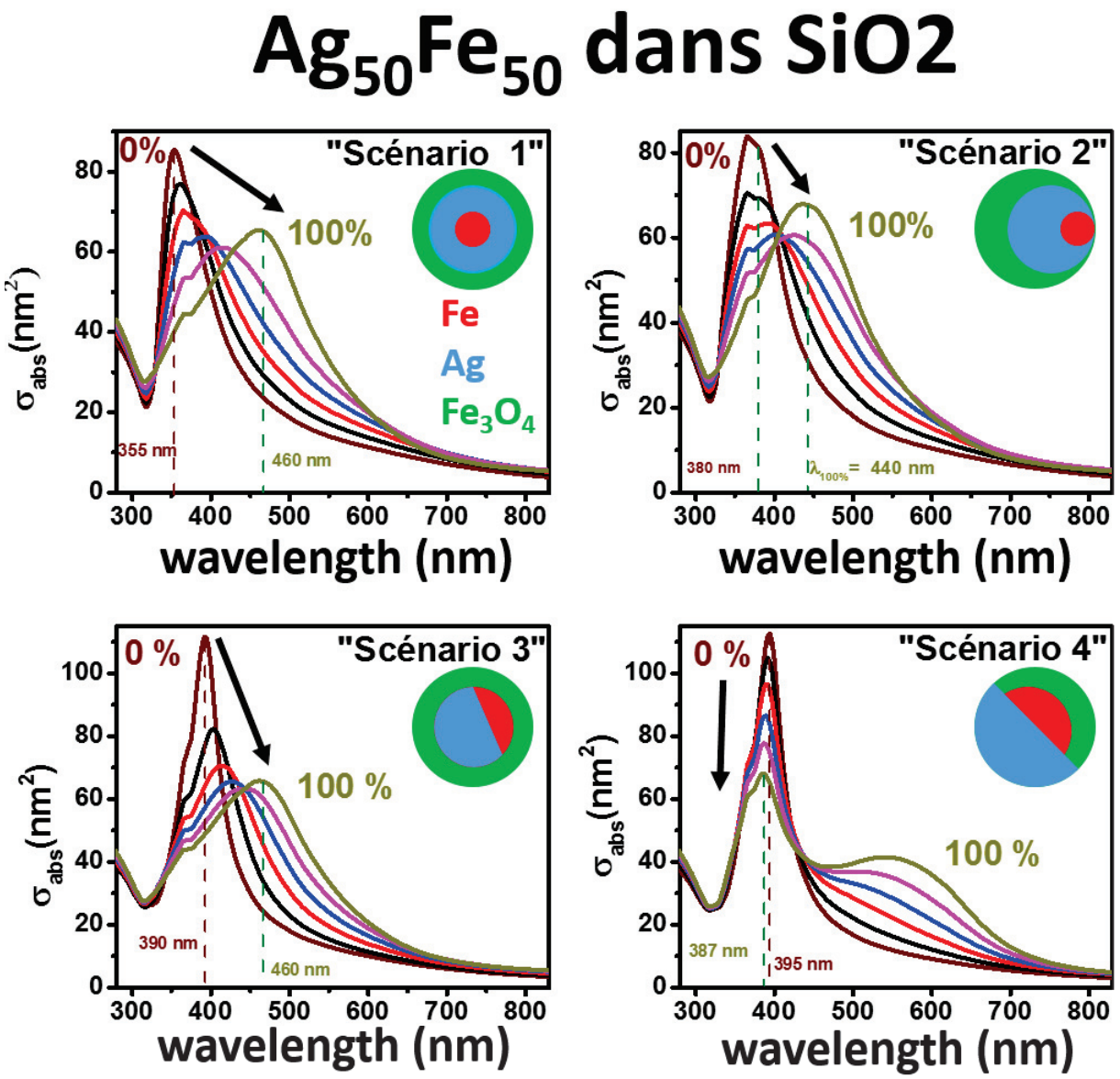


FIGURE 6.19 – Evolution de la réponse optique de nanoparticules sphériques (rayon de 2.5 nm) de composition $Ag_{50}Fe_{50}$ avec l'oxydation du fer selon le scénario envisagé. Les calculs réalisés sont analytiques (scénario 1) ou numériques (scénario 2 à 4). Les flèches continues noires montrent l'évolution du pic plasmon avec l'oxydation . 6 spectres par scénarios sont représentés, d'un agrégat métallique pur (0% d'oxydation) à une phase fer totalement oxydée (100%) par paliers de 20% d'oxydation. La longueur d'onde de la RPS pour les deux cas extrêmes (0% et 100%) sont indiquées pour chaque scénario

.

fer. Or cet épaulement n'a pas été observé expérimentalement, permettant d'exclure ce scénario dans la configuration adoptée par les agrégats oxydés. Sur les scénarios 1,2 et 3, la RPS se décale vers le rouge et s'élargit à mesure que le taux d'oxydation du fer augmente. Un amortissement est également constaté jusqu'à un taux d'oxydation moyen d'environ 80%.

Les trois scénarios sont compatibles avec les mesures expérimentales.

De ces calculs, il est possible de tracer des "courbes d'oxydation", liant la longueur d'onde de la RPS au taux d'oxydation du fer. Ces courbes ont été tracées pour les scénarios 1, 2, 3 et sont reportées sur la figure 6.20.

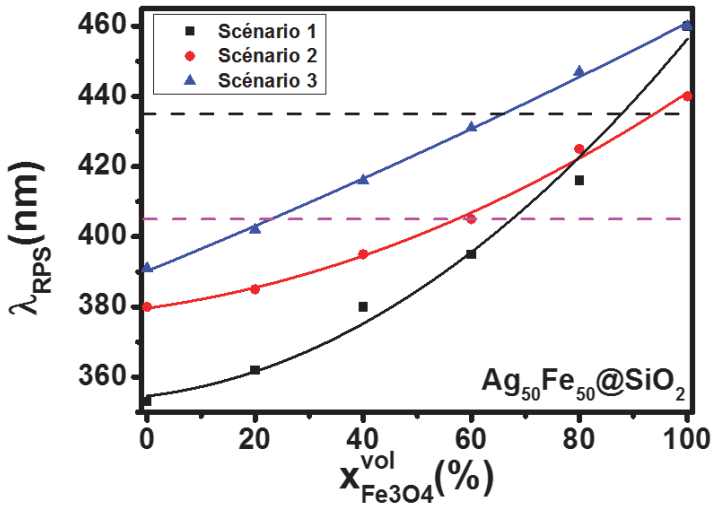


FIGURE 6.20 – Evolution théorique de la longueur d'onde de la RPS en fonction du taux d'oxydation du fer pour les scénarios 1 (carrés noirs), 2 (disques rouges) et 3 (triangles bleus) dans le cas d'une sphère $Ag_{50}Fe_{50}$ noyée dans une matrice de silice. Pour chaque scénario, un ajustement polynomial permet de mettre en évidence cette évolution. Les positions spectrales les plus et les moins énergétiques mesurées (figure 6.16.d) sont représentées en pointillés sur la figure.

Pour le scénario 3, la position de la RPS en fonction du taux d'oxydation suit une relation quasi-linéaire, au contraire des scénarios 1 et 2.

Bien qu'il soit compliqué de conclure sur la configuration initiale des agrégats et sur la tendance adoptée lors de l'oxydation du fer, plusieurs constats peuvent être faits : (i) en sortie de source, le fer contenu dans les agrégats est déjà partiellement oxydé (la position du plasmon mesurée en sortie de source est représentée par le trait en pointillé noir sur la figure 6.20). De plus, bien qu'il soit impossible de déterminer avec exactitude le taux d'oxydation du fer à partir des spectres expérimentaux, on voit que quelle que soit le scénario, la position expérimentale de la RPS indique un taux d'oxydation compris entre 60 et 100%. Un autre point important est que les conditions de réduction appliquées semblent insuffisantes pour réduire totalement le fer (la position du plasmon la plus "bleue" est tracée en pointillés rose sur la figure 6.20). Il semblerait que nous ne puissions atteindre des taux d'oxydation inférieurs à 20% environ.

Les mêmes scénarios ont été simulés pour l'autre composition étudiée. Les résultats sont

reportés sur la figure 6.21.

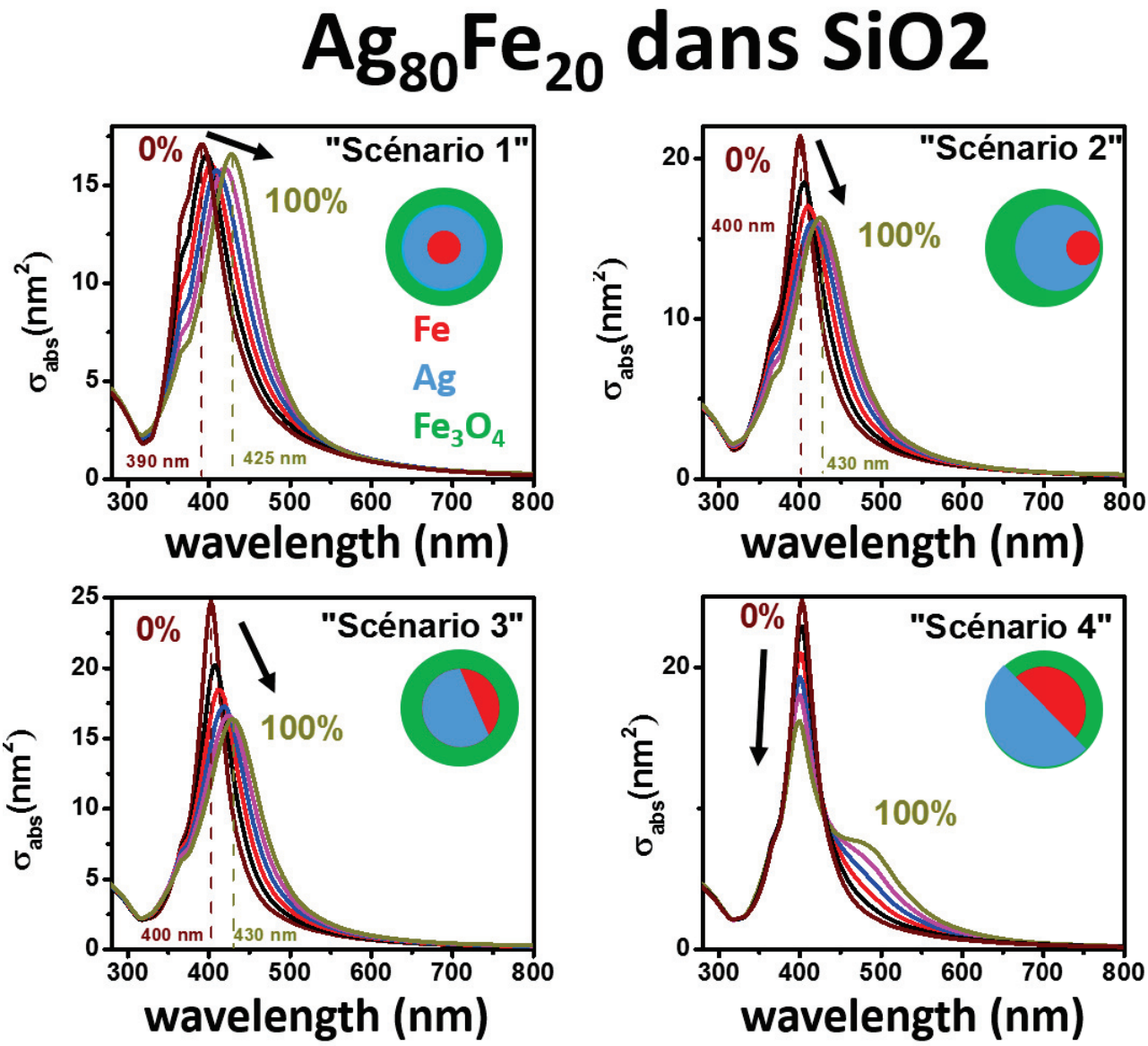


FIGURE 6.21 – Evolution de la réponse optique de nanoparticules sphériques (rayon de 2.5 nm) de composition $Ag_{80}Fe_{20}$ avec l'oxydation du fer selon le scénario envisagé. Les calculs réalisés sont analytiques (scénario 1) ou numériques (scénario 2 à 4). Les flèches continues noires montrent l'évolution du pic plasmon avec l'oxydation. 6 spectres par scénarios sont représentés, d'un agrégat métallique pur (0% d'oxydation) à une phase fer totalement oxydée (100%) par paliers de 20% d'oxydation. La longueur d'onde de la RPS pour les deux cas extrêmes (0% et 100%) sont indiquées pour chaque scénario.

On peut faire les mêmes remarques que pour la composition 50%-50%. Le scénario 4 se démarque des trois autres scénarios avec la position inchangée du pic plasmon et l'apparition d'un épaulement aux alentours de 500 nm avec l'oxydation du fer. Les trois autres

scénarios restent cohérents avec l'expérience. Les décalages énergétiques de la RPS sont logiquement moins prononcés en raison de la plus faible quantité de fer, et donc la formation d'une couche d'oxyde d'épaisseur plus fine autour de l'argent. Les courbes d'oxydation de cette composition sont reportées sur la figure 6.22.

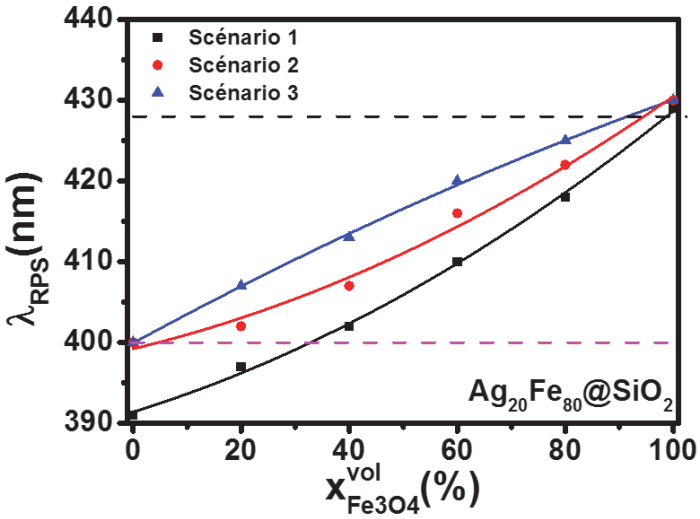


FIGURE 6.22 – Evolution théorique de la longueur d'onde de la RPS en fonction du taux d'oxydation du fer pour les scénarios 1 (carrés noirs), 2 (disques rouges) et 3 (triangles bleus) dans le cas d'une sphère $Ag_{80}Fe_{20}$ noyée dans une matrice de silice. Pour chaque scénario, un ajustement polynomial permet de mettre en évidence cette évolution. Les positions spectrales les plus et les moins énergétiques mesurées (figure 6.16.c) sont représentées en pointillés sur la figure.

On constate ici que les énergies des RPS que nous avons mesurées après oxydation (pointillés noirs sur la figure 6.22) et après réduction (pointillés roses sur la figure 6.22) sont assez proches des cas où le fer est totalement oxydé ou réduit, en particulier pour les scénarios 2 et 3. Le scénario 2 notamment, directement inspiré des simulations Monte-Carlo présentés au début de cette partie dans le choix de la configuration initiale et des observations en MET pour la localisation de l'oxyde de fer est un très bon candidat pour décrire la restructuration subie par ces agrégats suite à l'oxydation du fer.

6.4 Vers la plasmonique indirecte : résultats préliminaires

Une autre méthode pour détecter les modifications structurales d'agrégats est de sonder la réponse optique d'une nano-antenne plasmonique située à proximité. Ici, l'oxydoréduction d'agrégats argent-fer noyés en matrice de silice a été choisie comme réaction modèle pour estimer les performances de notre dispositif. Nos travaux sur la plasmonique indirecte

n'en sont qu'à leurs débuts mais des premiers résultats ont été obtenus et vont être brièvement présentés ici, après avoir décrit la méthode d'élaboration de nos échantillons.

6.4.1 Synthèse des échantillons

Elaboration de nano-antennes d'or par nanolithographie : synthèse et caractérisation

Les nano-antennes que nous avons utilisées sont élaborées par nanolithographie [191]. Sur un substrat de verre, une double couche de résine photosensible (PMMA pour Polymethylmetacrylate et MMA) est déposée par spin-coating. Une couche d'aluminium est ensuite déposée afin de prévenir tout processus d'accumulation de charges sur le substrat isolant. A l'aide d'un faisceau d'électrons contrôlé par ordinateur, les motifs désirés sont tracés à même la résine. Après le retrait de la couche d'aluminium, une phase de développement permet de retirer la résine autour des motifs dessinés. A ce stade, l'échantillon présente des zones dépourvues de résines (les motifs dessinés par le faisceau d'électrons) entourées par la résine non éclairée par le faisceau. Le matériau désiré (ici l'or) est ensuite évaporé sur l'ensemble de l'échantillon et va donc occuper les motifs. Enfin, un bain d'acétone à 60°C est effectué afin de retirer la résine et l'or restant. L'or se fixant mal sur la silice, une couche de titane de quelques nanomètres est déposée avant le dépôt d'or afin de servir d'accroche pour les nano-antennes. Les différentes étapes décrites ci-dessus sont visibles sur la figure 6.23.

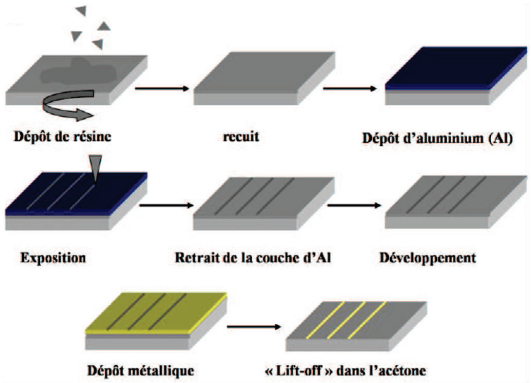


FIGURE 6.23 – Illustrations des différentes étapes de l'élaboration de nano-antennes lithographiées.

Un seul échantillon a pu être réalisé pour l'instant. Il consiste en un réseau périodique de groupes de nanodisques d'or (que nous appelerons des cases par la suite) répartis sur 7 lignes espacées de 1 mm et 5 colonnes espacées de 1.5 mm (figure 6.24), facilement repérables par des repères lettrés pour les colonnes et chiffrés pour les lignes directement gravés

sur le substrat. Chaque colonne a été élaborée avec une dose d'électrons différente (la dose augmente de la colonne A à E). Chaque case a une dimension moyenne de $30\mu m$ sur $30\mu m$

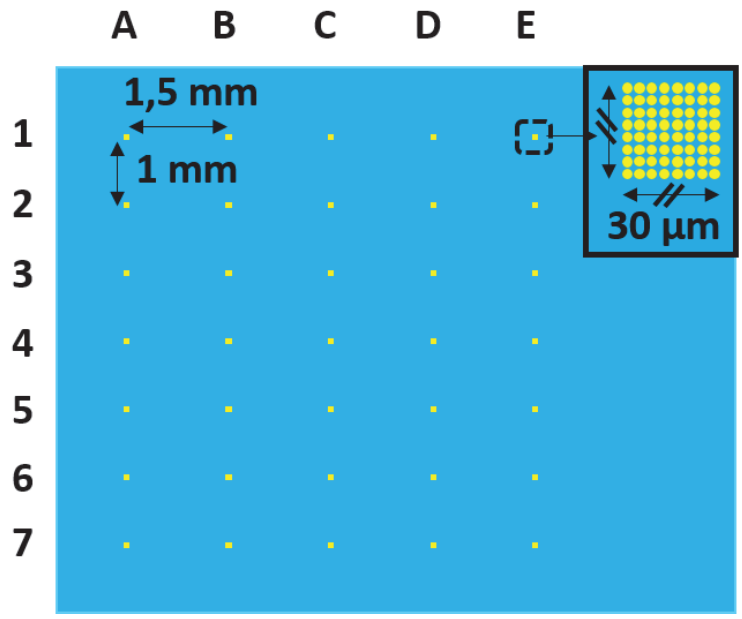


FIGURE 6.24 – Schéma de l'échantillon. Les points jaunes représentent les cases nanolithographiées. Le schéma d'une case à plus fort grossissement est visible à l'intérieur de la figure.

(intérieur de la figure 6.24) et les nano-antennes constituant les cases ont un diamètre moyen de 100 nm.

La figure 6.25 montre des images acquises en microscopie électronique à balayage (MEB) sur plusieurs cases à différents grossissements.

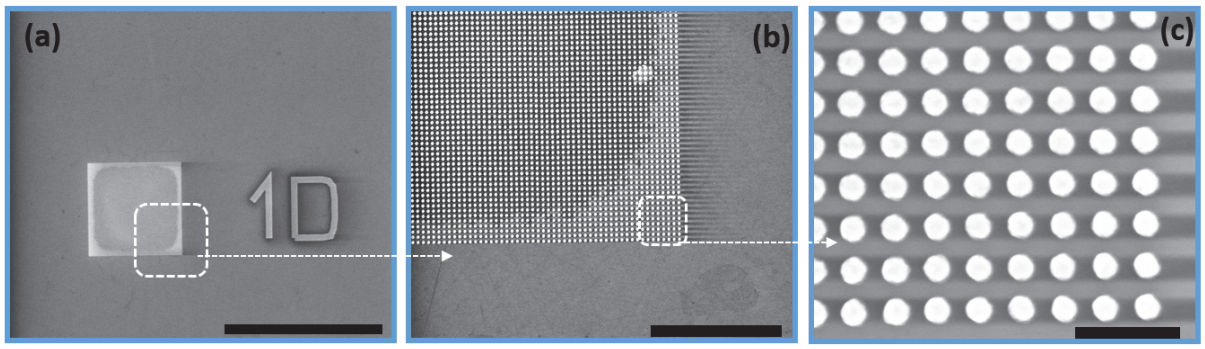


FIGURE 6.25 – Imagerie en microscopie électronique à balayage (MEB) de cases lithographiés. (a) Vue à faible grossissement de la case 1D,. (b) Image à plus fort grossissement de la zone encadrée par le carré en pointillés blancs sur (a). (c) Image à plus fort grossissement de la zone encadrée par le carré blanc sur (b). La longuer des barres noires représentent les échelles des images (a), (b) et (c) (50 μm, 5 μm et 500 nm respectivement).

A faible grossissement, on observe sur certaines cases un contraste entre le centre et les bords (figure 6.25.a). Un grossissement sur la même case que celle montrée sur la figure 6.25.a (figure 6.25.b) confirme la présence d'une substance au centre de la case, qui peut être du résidu de résine qui ne s'est pas totalement dissoute dans le bain d'acétone. Un grossissement sur le bord d'une case (figure 6.25.c) permet de mettre en évidence la régularité de l'espacement entre les nano-antennes et de leurs tailles au sein de la case.

On a également réalisé des distributions en taille sur les nano-antennes contenues dans deux cases différentes (figure 6.26). Les distributions ne sont pas centrées autour du même diamètre. Le diamètre moyen augmente avec la dose d'électrons utilisée pour graver les motifs.

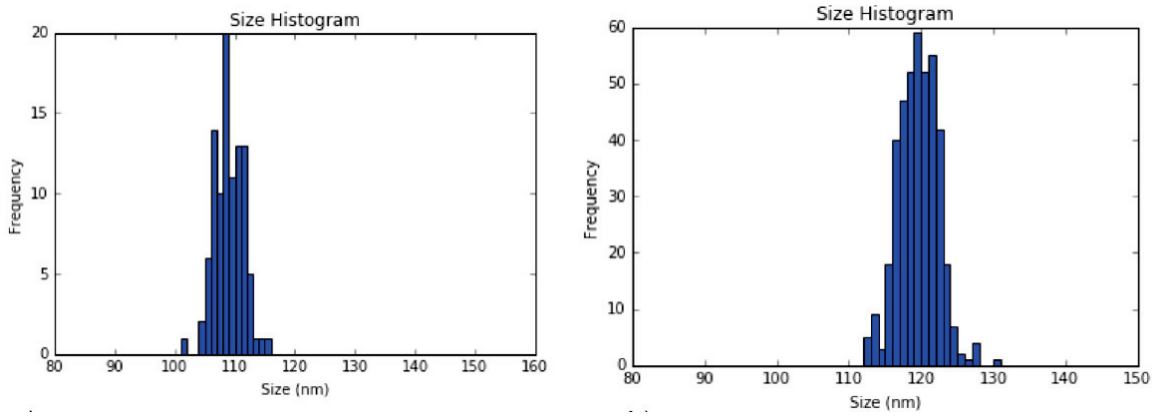


FIGURE 6.26 – Distributions en taille des nano-antennes contenues dans deux cases : 6B(gauche) et 2D(droite).

Dépôt de films nanostructurés

Nous avons vu dans le chapitre III.2 que l'utilisation de notre dispositif de SMS environnementale nécessitait la présence de deux régions adjacentes aux propriétés optiques différentes. En plaçant le substrat à 45° par rapport aux deux faisceaux (d'agrégats et de matrice) et par un effet d'ombrage fourni par la mise en place de caches métalliques, ces deux régions sont formées sur nos échantillons durant leur élaboration dans la source d'agrégats. En utilisant ce principe, on a développé un nouveau porte-échantillon adapté aux échantillons composés initialement de nano-antennes. Sur ce porte-échantillon, une autre paire de caches métalliques peuvent être rajoutés afin que les dépôts ne soient réalisés que sur une rangée de cases à la fois (figure 6.27.a). Les caches permettant la formation des différentes régions sont ensuite mis en place de la même manière que pour des dépôts classiques. La

morphologie de la rangée sur laquelle sont réalisés les dépôts est représentée figure 6.27.b. Les dépôts que nous réalisons sur les nano-antennes confèrent de multiples avantages. En

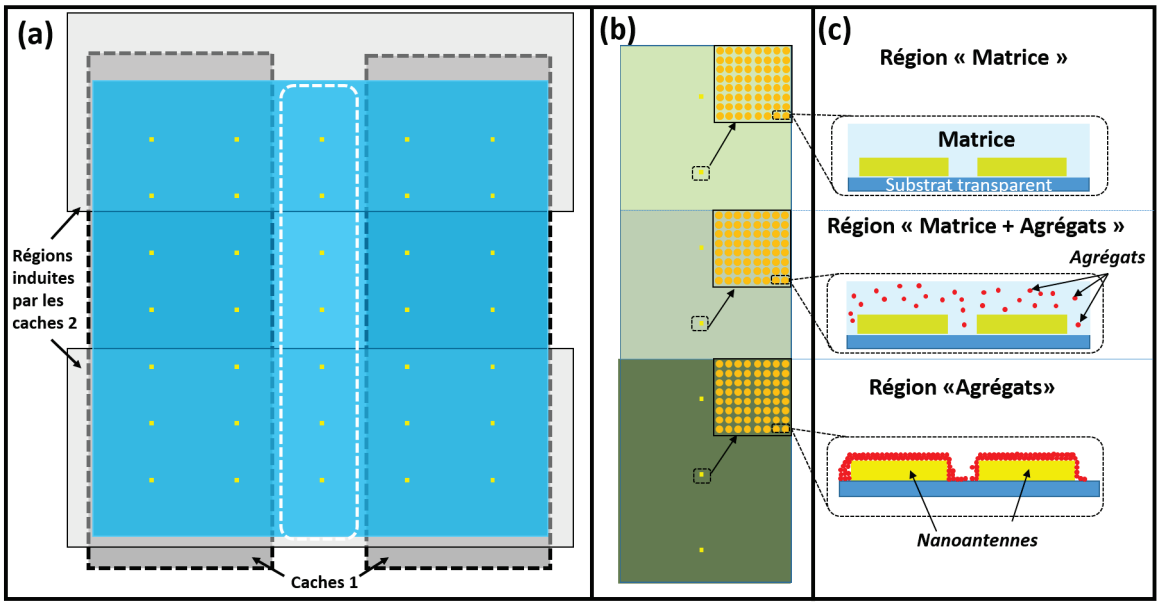


FIGURE 6.27 – (a) Illustration de la pose des deux paires de caches métalliques avant le dépôt. La première paire de caches verticaux (caches 1, gris foncé) est mise afin de couvrir toutes les colonnes sauf une (ici la colonne C). La deuxième paire de caches (caches 2) est mise de manière similaire aux co-dépôts classiques permettant de former plusieurs régions sur l'échantillon (en gris clair). Le co-dépôt est réalisé sur la colonne encadré par des pointillées blancs (b) Schéma montrant la morphologie de la colonne après dépôt. Des schémas des nano-antennes dans chaque région sont montrés à l'intérieur de la figure.(c) Illustration de la morphologie au niveau des nano-antennes après dépôt.

premier lieu, l'ajout d'une paire de caches supplémentaires permet de réaliser 5 types dépôts différents (une par rangée) et d'optimiser l'utilisation des échantillons lithographiés, qui sont longs et coûteux à réaliser. De plus, on peut voir sur la morphologie finale de la rangée sur laquelle le dépôt a été réalisé qu'il est possible de positionner le faisceau sur le bord d'une case afin de mesurer la réponse optique de nano-antennes, ou bien de travailler directement sur les agrégats en positionnant le faisceau à la frontière entre les régions "Matrice" et "Matrice+agrégats". On peut donc suivre de manière directe ou indirecte l'évolution de la structure des agrégats en environnement contrôlé sur un même échantillon.

6.4.2 Résultats préliminaires

Effet de la résine sur la réponse optique des nano-antennes

Nous avons vu en microscopie électronique à balayage que de la résine subsistait sur les cases après le passage au bain d'acétone (figure 6.25). On a réalisé des spectres d'absorption sur notre dispositif en focalisant le faisceau sur une zone de la case où la résine est présente, et sur un côté de la case où il n'y a pas de résine (figure 6.28).

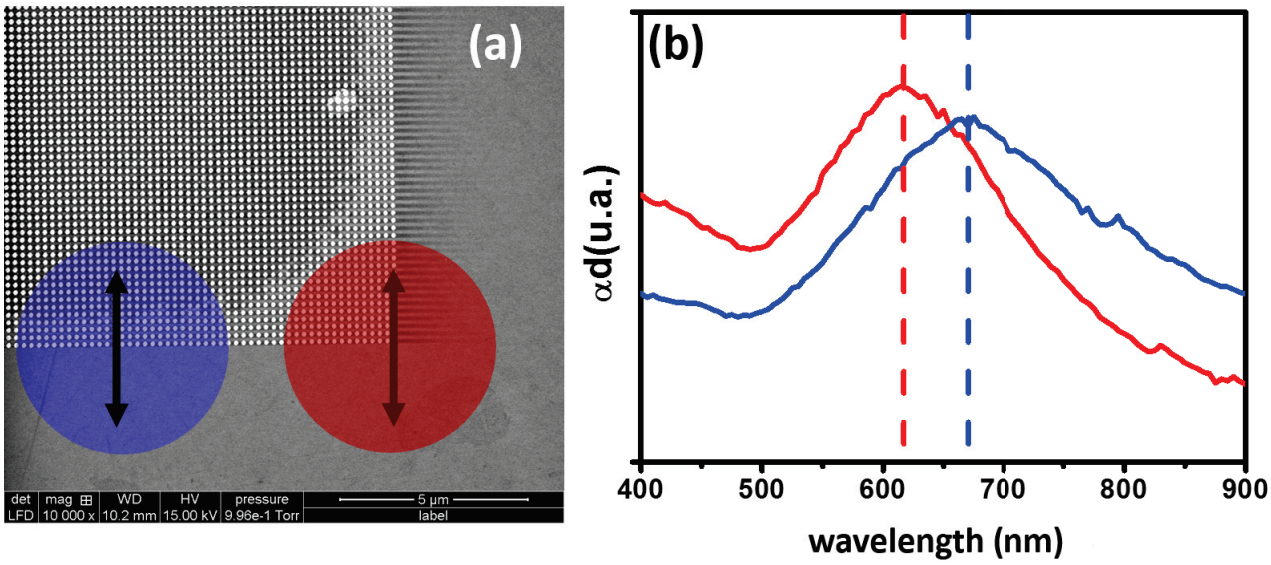


FIGURE 6.28 – Effets de la résine sur le spectre d'absorption des nano-antennes. (a) Cliché de la case étudiée. Les disques de couleurs représentent les deux positions du faisceau lumineux (les diamètres des disques sont identiques à celui du faisceau, soit 6 μm) et les flèches indiquent l'axe de modulation du faisceau. (b) Spectres d'absorption réalisés sur une zone avec (bleu) et sans (rouge) résine.

Les nano-antennes présentent une RPS entre 600 et 650 nm. En comparant le spectre réalisé sur la résine (spectre bleu de la figure 6.28) avec celui réalisé sur un coin de case dépourvu de résine (figure 6.28), on voit clairement que la présence de résine a pour effet de décaler la résonance vers les basses énergies. Cet effet est sûrement dû à une augmentation de l'indice diélectrique local des nano-antennes.

Réponse optique des nano-antennes après co-dépôt d'agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ en matrice de silice

On a récemment réalisé un co-dépôt d'agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ triés en taille (4.1 $\pm$ 0.3 nm) noyés (concentration des agrégats d'environ 2%) en matrice de silice d'une épaisseur totale

d'environ 270 nm sur la rangée "C" de l'échantillon.

La réponse optique des agrégats a été mesurée en focalisant le faisceau à la frontière entre les régions "matrice" et "matrice-agrégats" (figure 6.29.a). Le spectre d'absorption obtenu dans cette région est montré sur la figure 6.29.b (trait continu noir). Le spectre présente une bande plasmon centrée aux alentours de 425 nm et est très proche de celle mesurée en sortie de source sur l'échantillon $Ag_{50}Fe_{50}$ en matrice de silice étudié dans la partie précédente (spectre en traits pointillés rouge sur la figure 6.29.b).

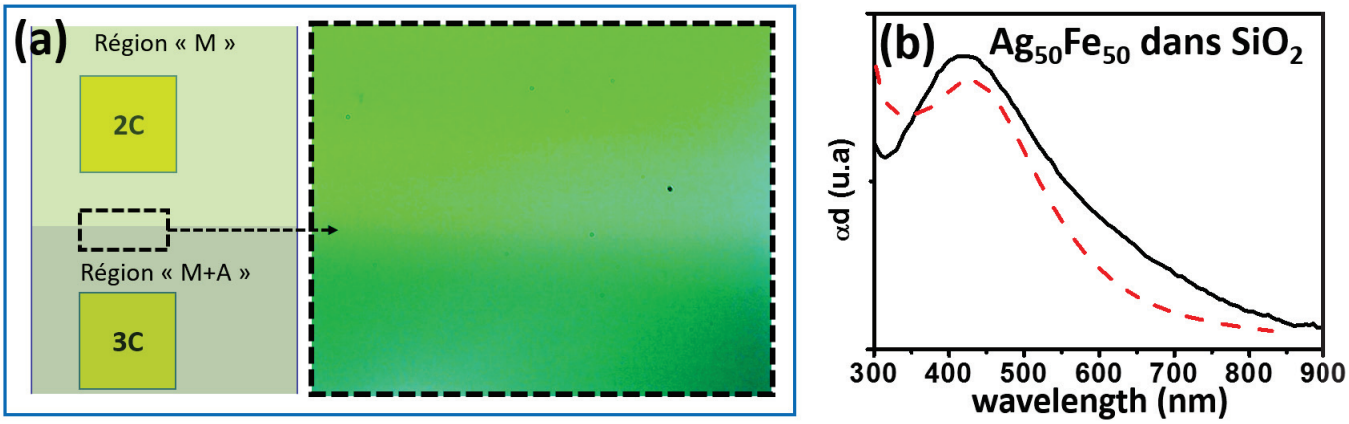


FIGURE 6.29 – Réponse optique d'agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ triés en taille (4.1 nm) noyés en matrice sur l'échantillon contenant les nano-antennes d'or lithographiées mesurés juste après le co-dépôt.(a) Illustration de la région sondée sur la rangée. Le rectangle en pointillés noir entoure la région sondée. Une photo de cette région prise avec la caméra CCD du dispositif est montrée. Spectre d'absorption correspondant à la région montrée en (a) noir) et celui mesuré sur l'échantillon $Ag_{50}Fe_{50}$ en matrice de silice étudié dans la partie précédente (pointillés rouges).

On a ensuite mesuré la réponse optique des nano-antennes situées dans deux régions différentes, la région "matrice-agrégats" (que nous appellerons région 1 par la suite) et "agrégats" (région 2) (figure 6.18). Les spectres réalisés sur une case située dans la région 1 avant et après dépôt (figure 6.30.a) ne présentent que peu de différences. La RPS des nano-antennes ne semble pas ou peu modifiée par la présence des agrégats et de la matrice. Il est possible que les agrégats soient trop dilués dans la matrice (2%) et que peu d'agrégats se trouvent dans la zone de sensibilité de la RPS des nano-antennes. On constate néanmoins un décalage et un élargissement de la bande plasmon après un vieillissement de 6 jours à l'air (spectre bleu sur la figure 6.30.a)

En revanche les spectres réalisés sur une case située dans une région composée d'agrégats sans matrice (figure 6.30.b) montrent un décalage clair du pic vers le rouge de la RPS avant

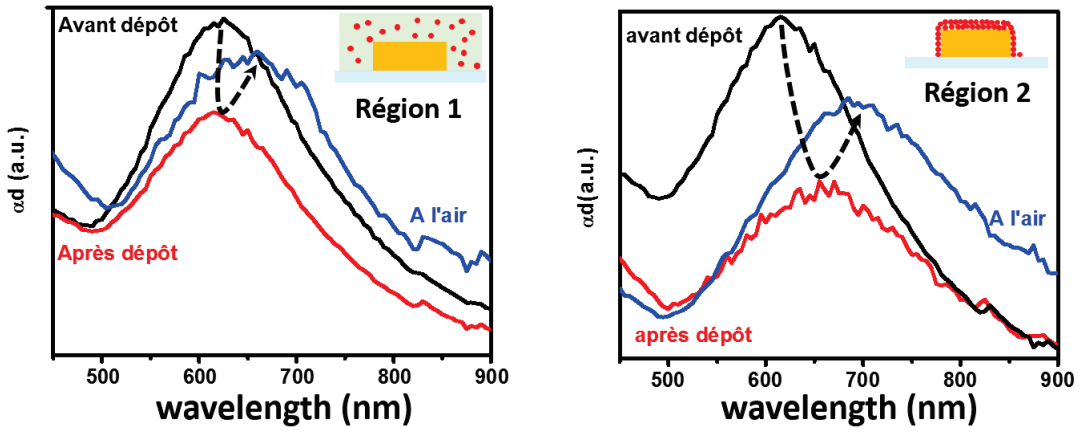


FIGURE 6.30 – Effets des dépôts sur la réponse optique des nano-antennes. (a) Spectres d'absorption de cases situées dans la région "matrice-agrégats" (région 1) mesurés avant (noir) et après (rouge) le dépôt. (b) Spectres d'absorption de nano-antennes situées dans la région "agrégats" (région 2) avant (noir) et après (rouge) le dépôt. A l'intérieur des figures, les schémas représentent l'environnement local d'une nano-antenne contenue dans les cases sondées.

(spectre noir) et après dépôt (spectre rouge). Au bout de 6 jours de vieillissement à l'air, la bande plasmon est décalée encore un peu plus vers le rouge (spectre noir). L'absence de matrice permet probablement aux agrégats de se placer suffisamment à proximité des nano-antennes pour influer sur leur RPS. En revanche, ces agrégats ne sont pas protégés par la matrice et le fer est très probablement oxydé. De plus, la matrice permet également de limiter les processus de coalescence entre les agrégats. Ici, sans matrice, il se peut donc que les agrégats prennent la forme de films minces plutôt que d'agrégats individuels.
Il faut néanmoins rester vigilant sur les conclusions apportées à partir de ces résultats, en raison de la présence de résine résiduelle sur la case. Des essais de bain d'acétone seront prochainement réalisés afin d'enlever la résine encore présente et des nouveaux dépôts d'agrégats seront effectués sur les nano-antennes afin de poursuivre ce type d'études.

6.5 Conclusion

L'objet de ce chapitre a été l'étude de la structure et des propriétés optiques d'agrégats Ag_xFe_{1-x} par diverses techniques de MET et SMS environnementales. Les propriétés physico-chimiques de ce système prédisent une ségrégation totale des deux métaux et un enrichissement de la surface en argent. Des simulations numériques Monte Carlo sur les

configurations les plus stables donnent également une meilleure cohésion dans des configurations ségrégées, en coeur@coquille avec un coeur de fer situé en subsurface d'une coquille d'argent.

Les observations en microscopie électronique à transmission sur deux compositions différentes ($Ag_{50}Fe_{50}$ et $Ag_{80}Fe_{20}$)) déposés sur carbone amorphe ou sur silice montrent que le fer contenu dans les nanoparticules s'oxyde spontanément et totalement en magnétite ou en maghémite. Cet oxyde est systématiquement localisé en surface et forme une coquille plus ou moins complète autour d'un coeur d'argent (qui conserve son caractère métallique), avec une forte diffusion de l'oxyde en surface de l'agrégat.

L'oxydation rapide du fer a été confirmée en mesurant la réponse optique de ces agrégats noyés en matrice de silice poreuse. Néanmoins, l'encapsulation en matrice permet de ralentir ce processus d'oxydation, comme l'ont montré les spectres d'absorption mesurés sur les échantillons juste après leur élaboration sous vide, et qui présentent une bande plasmon compatible avec une oxydation partielle du fer.

Grâce au dispositif de SMS environnementale que nous avons développé, nous avons pu réaliser deux cycles d'oxydation et de réduction sur les échantillons et mesurer leur réponse optique après chaque exposition. il apparaît que l'énergie de la RPS se décale vers les hautes énergies après exposition à un environnement réducteur, ce qui traduit la réduction partielle de l'oxyde de fer. L'analyse des spectres obtenus sur les échantillons appauvris en fer ($Ag_{80}Fe_{20}$) montrent une réversibilité de la réponse optique après chaque cycle oxydo-réducteur, traduisant une possible oxydation et réduction totales du fer. Les différents scénarios décrivant l'évolution de la structure chimique des agrégats avec l'oxydation du fer, directement déduits des simulations Monte-Carlo et des observations en MET, montrent que le coeur d'argent va probablement se situer en périphérie de la coquille d'oxyde de fer.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre a été consacrée aux premiers résultats obtenus en plasmonique indirecte que l'équipe projette de développer à long terme sur le dispositif. La méthode de co-dépôt d'agrégats et de matrice sur les nano-antennes permettent de combiner sur un même échantillon l'étude la réponse optique des agrégats (plasmonique directe) ou bien celle des nano-antennes sur lesquelles ont été réalisées les dépôts. Nous avons commencé l'étude de l'oxydation des agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ en matrice de silice. Les premiers résultats montrent notamment un décalage de la résonance avant et après le co-dépôt. Nous avons également programmé la des recuits dans notre dispositif sur cet échantillon. Ces premiers résultats prometteurs confirment la faisabilité de notre dispositif pour la réalisation

d'expériences de plasmonique indirecte.

Conclusion

Le travail présenté dans ce manuscrit a permis l'étude des propriétés optiques et structurales d'agrégats bimétalliques en environnement contrôlé. L'objectif premier de ce projet (financé par le conseil régional Rhônes-Alpes via le réseau ARC Énergie) visait à étudier et comprendre des mécanismes liés à la réactivité des nanocatalyseurs bimétalliques dans des conditions environnementales réelles. Nous nous sommes tout d'abord restreints à des réactions plus simples de type oxydation ou réduction sur des systèmes bimétalliques à base d'un métal sensible à l'oxydation (l'indium ou le fer) et d'un métal noble présentant une réponse plasmonique dans le domaine UV-visible (l'argent). Ces réactions ont pu être mises en évidence en associant deux approches expérimentales distinctes et complémentaires, à savoir la microscopie électronique à transmission environnementale et la nanoscopie plasmonique environnementale. Cette dernière approche a été mise en œuvre au cours de cette thèse pendant laquelle on a pu développer un nouveau dispositif de spectroscopie optique permettant de mesurer l'absorption optique d'assemblées d'agrégats sous environnement gazeux contrôlé et à une température ajustable entre la température ambiante et quelques centaines de degrés Celsius. La technique de spectroscopie à modulation spatiale, initialement développée pour l'étude optique de nano-objets individuels, a été adaptée sur ce dispositif, ce qui permet de réaliser des mesures optiques sur des échantillons de faible densité optique. Le dispositif est maintenant opérationnel et il ouvre de nouvelles perspectives dans le suivi operando de la structure et de la réactivité des nanoalliages catalytiques.

Concernant la microscopie électronique, l'utilisation du microscope TITAN doté d'un correcteur d'aberration sphérique installé au niveau de la lentille objectif a notamment permis des suivis *in situ* en atmosphère réductrice d'agrégats individuels tout en conservant une résolution atomique. Par ailleurs, les observations structurales ont permis de mettre en évidence des effets de composition sur la structure chimique adoptée par des agrégats Ag-In. Pour de faibles concentrations d'indium (inférieures à environ 30%), nous avons vu que ces agrégats pouvaient former des solutions solides ($Ag_{1-x}In$, Ag_3In, Ag_2In) résistantes à l'oxydation. Un enrichissement plus important en indium dans les agrégats se traduit (une

fois les échantillons mis à l'air) par la formation d'une coquille d'oxyde d'indium autour de ces solutions solides formant un cœur. Les études préliminaires en optique sur ces systèmes ont permis de mettre en évidence des effets de composition et des phénomènes de réduction ou d'oxydation partielle de l'indium à travers des décalages de plasmon. En revanche nous avons pu voir que dans ce cas la réponse optique n'est pas adaptée pour identifier la nature des cœurs (alliés ou argent pur), c'est plutôt la microscopie électronique qui nous renseigne à ce sujet. Cela illustre bien la complémentarité des deux techniques.

Nous avons ensuite exploré la réduction de ces agrégats par des observations en temps réel d'agrégats individuels $Ag_{25}In_{75}$ sur le microscope, en les exposant à des hautes températures et sous pression partielle d'hydrogène. De nombreuses modifications structurales ont ainsi été observées. Trois domaines de configurations ont pu être identifiés selon les conditions de température et de pression : tout d'abord une première zone où la configuration des agrégats est de type cœur-coquille $Ag/In@In_2O_3$, une autre pour des couples de pression/température plus élevés où une configuration de type "Janus" semble stable et enfin un dernier domaine pour des couples encore plus élevés où l'on a des agrégats totalement réduits. Dans ce dernier cas, le cœur initial allié (observé avant réduction) correspond à la majeure partie de la particule après réduction. Le passage d'une configuration cœur-coquille à "Janus" et la réduction ne se sont produits qu'en présence d'hydrogène. Les réductions se font en même temps qu'une diminution graduelle de l'épaisseur de la coquille d'oxyde. Ce phénomène traduit donc la fusion/évaporation ou sublimation de l'indium après qu'il a été réduit. On a aussi pu voir que certaines réductions s'accompagnaient d'un grossissement de la solution solide qui compose le cœur des agrégats, que l'on a pu expliquer par la diffusion d'atomes d'indium réduits de la coquille vers le cœur, entraînant ainsi un enrichissement en indium de l'alliage. Il apparaît également que les phases alliées du cœur, lorsqu'elles sont en contact direct avec l'hydrogène, présentent des facettes, indiquant que l'adsorption d'hydrogène est une force motrice suffisante pour induire la formation de ces facettes. Cela prouve également que la coquille d'oxyde isole bien le cœur de l'environnement. On a donc généré par vaporisation laser un système hybride « métal-oxyde » ($Ag\text{-}In@In_2O_3$) où le métal reste bien protégé de l'environnement externe. Cette étude a également confirmée la résistance à l'oxydation que nous avions observée auparavant des nanoalliages faiblement enrichis en indium. En effet, après une remise à l'air effectuée après une réduction totale sur tous les

agrégats, une caractérisation post-mortem de ces derniers a montré que les particules formaient encore des alliages Ag-In.

Nous avons également étudié la structure et les propriétés optiques d'agrégats Ag-Fe de différentes compositions. Les nombreuses techniques de caractérisation structurale utilisées en MET (HR, STEM-HAADF, analyse EDX) ont montré que le fer était toujours oxydé en magnétite ou en maghémite. De plus, les analyses d'images ont montré que l'argent et l'oxyde de fer étaient totalement ségrégés. La partie « oxyde de fer » semble de plus s'étaler sur le substrat, occupant une surface très grande par rapport à l'argent qui adopte une forme beaucoup plus compacte proche de la sphère. De plus, l'argent semble toujours entouré d'une fine couche d'oxyde de fer.

Une comparaison entre les mesures optiques sur des échantillons d'agrégats en matrice de silice et les calculs de sections efficaces d'absorption optique a permis de confirmer l'oxydation progressive du fer après élaboration et mise à l'air de l'échantillon, bien qu'elle ne soit que partielle grâce à la protection offerte par la matrice poreuse. Les mesures optiques juste après élaboration ont tout de même permis d'éliminer certaines configurations envisagées (« alliage » ou cœur-coquille Ag@Fe) et de montrer que le fer métallique (avant oxydation) se trouve vraisemblablement toujours entouré d'argent (structure cœur-coquille ou « Janus »). Cette conformation est également prévue par des simulations Monte-Carlo pour la composition Ag50Fe50 montrant des coeur@coquillle Fe@Ag ou « Janus », avec une présence systématique de fer en subsurface. En revanche il n'est pas possible de conclure entre une configuration cœur-coquille et une configuration « Janus ».

L'évolution de la réponse optique de ces agrégats sous atmosphère oxydante et réductrice a montré une modification structurale des agrégats qui se reflète au niveau de la position spectrale et la forme plus ou moins nette de la RPS. En effet, la réduction partielle de l'oxyde de fer induit un décalage vers les hautes énergies de la RPS, et un pic plus intense, notamment dans le cas d'une composition enrichie en fer (50%). Les calculs pour différentes configurations du système oxydé indiquent que l'oxyde se forme plutôt autour des agrégats, dans une configuration cœur-coquille ou « Janus », en accord avec les observations en microscopie électronique. Pour obtenir un échantillon complètement réduit, Il serait nécessaire d'augmenter la température des recuits réalisés sous hydrogène, ainsi que de prolonger le

temps d'exposition à l'atmosphère réductrice. Cela permettrait des mesures optiques sur les agrégats complètement réduits pour éventuellement voir si on a plutôt des configurations « Janus » ou cœur-coquille, ou bien les deux. Par ailleurs, nous projetons également de suivre *in situ* la réduction de ces agrégats dans le microscope, à l'instar des explorations réalisées sur le système Ag-In (des premiers essais infructueux ont déjà été effectués, mais il semble que la température nécessaire pour la réduction soit très élevée dans le microscope).

Outre ces deux techniques de caractérisation (optique et microscopie électronique), on envisage aussi de caractériser les agrégats mixtes à l'échelle globale par des expériences de diffusion anomale des rayons X aux petits et grands angles (GISAXS, WAXS) qui permettront d'obtenir des informations sur la morphologie et la structure (l'état de ségrégation ou de mélange chimique) au sein de nanoalliages de très faible taille ($\phi < 3nm$) (collaboration en cours de développement avec P. Andreazza l'ICMN à Orléans).

Les résultats préliminaires obtenus en plasmonique indirecte, où la sonde plasmonique est issue d'un réseau de nano-antennes d'or sur lesquelles ont été codéposés des agrégats Ag-Fe en matrice de silice sont également très prometteurs. Comparée à la méthode directe, la plasmonique indirecte présente l'avantage d'utiliser une sonde plasmonique située dans le visible et bien plus intense que celle des agrégats. Nous avons d'ores et déjà détecté des décalages significatifs du plasmon des nano-antennes avant et après le co-dépôt, ainsi qu'après un vieillissement de quelques jours à l'air de l'échantillon. Ces décalages traduisent des modifications de l'environnement diélectrique local des nano-antennes induites par l'oxydation des agrégats et montrent que la RPS des nano-antennes est suffisamment sensible pour détecter les changements de structures des agrégats en atmosphère réactive.

La suite de ce travail va consister à mesurer des décalages de la RPS des nano-antennes pour sonder les performances catalytiques du système Ag-Fe dans des conditions environnementales réalistes. En effet, l'adsorption des réactifs sur la surface des catalyseurs peut induire des modifications suffisantes dans l'environnement local des nano-antennes pour être reflétées sur la position spectrale de leur RPS [110]. L'idée à plus long terme sera de suivre des cinétiques de réactions chimiques en suivant l'évolution de la RPS au cours du temps. De plus, afin de gagner en sensibilité, nous projetons d'améliorer notre dispositif en

plaçant les platines piezoélectriques et les objectifs directement dans l'enceinte, dans l'optique de suivre des réactions par des décalages de RPS sur des nano-antennes individuelles.

Par ailleurs le contrôle de la température au moment des mesures optiques est également un atout majeur. On pourra ainsi sonder l'influence de la température sur les propriétés optiques des nanoparticules et mettre éventuellement en évidence des effets de taille dans des changements de phase.

Pour conclure, les résultats de ce travail de thèse, et notamment le développement du nouveau dispositif de spectroscopie environnementale offrent finalement de riches perspectives où la nanoplasmonique pourra être exploité comme sonde environnementale ou comme vecteur d'amplification dans divers processus physico-chimiques concernant aussi bien les agrégats bimétalliques, les nano-antennes individuelles ou des systèmes hybrides nano-antennes/agrégats.

Annexe A

Mesure en transmission : de la loi de Beer-Lambert à la section efficace d'absorption d'un agrégat

Soit $\varepsilon_{eff} = \tilde{n_{eff}}^2 = (n_{eff} + i\kappa_{eff})^2$ la fonction diélectrique d'un film nanocomposite composé d'agrégats encapsulés dans une matrice transparente. L'intensité d'une onde électromagnétique qui se propage dans un tel milieu décroît de manière exponentielle [192] :

$$I_T(\omega, z, t) = I_0 e^{-\frac{2\kappa\omega z}{c}} e^{iw(\frac{nz}{x} - t)} \tag{A.1}$$

La loi de Beer-Lambert permet également de relier l'intensité transmise au coefficient d'absorption linéaire α du film :

$$I_T(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)d} \tag{A.2}$$

ou d représente l'épaisseur du film (figure A.1) et est parallèle à la direction de propagation de l'onde. Une comparaison entre l'équation A.2 et A.1 permet d'exprimer α comme une fonction de κ. Pour $z = d$:

$$\alpha(\lambda) = \frac{\kappa\omega}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \tag{A.3}$$

On peut relier $\alpha(\lambda)$ à la section efficace d'absorption optique d'une nanoparticule calculée dans le formalisme de Mie. Il faut en premier lieu déterminer la fonction diélectrique effective du film. Elle peut être définie grâce à la théorie des milieux effectifs, notamment par l'approximation de Maxwell-Garnett permettant de définir la fonction diélectrique effective d'un milieu de fonction diélectrique ε_m dans lequel se trouve une concentration volumique q

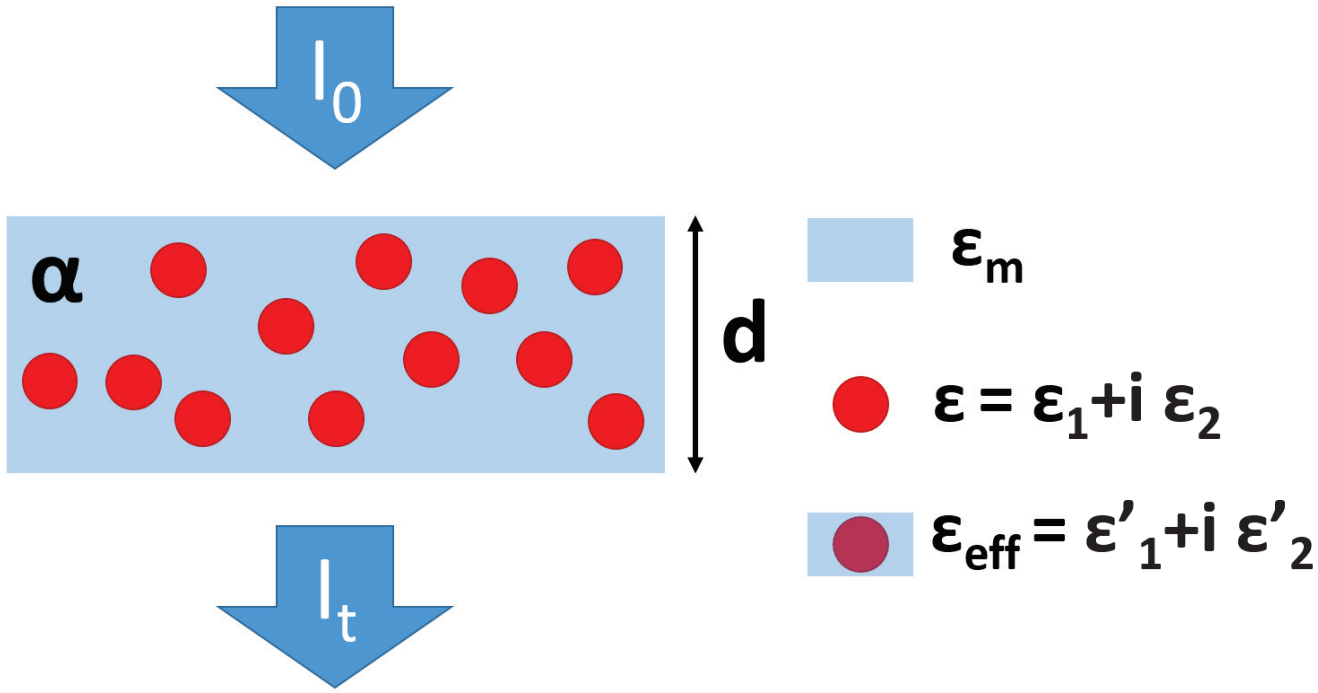


FIGURE A.1 – (a) schéma du porte-échantillon à trois étages. (b) Illustration du co-dépôt agrégats+matrice à 45°.(c) Schéma de l'échantillon après dépôt.

d'inclusions métalliques (qui représentent les agrégats) avec une fonction diélectrique complexe ε (figure A.1) :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \frac{\varepsilon(1+2q) + 2\varepsilon_m(1-q)}{\varepsilon(1-q) + \varepsilon_m(2+q)} = \varepsilon_m \frac{1 + 2q\frac{\varepsilon-\varepsilon_m}{\varepsilon+2\varepsilon_m}}{1 - q\frac{\varepsilon-\varepsilon_m}{\varepsilon+2\varepsilon_m}} \tag{A.4}$$

avec q :

$$q = \frac{N \times 4/3\pi R^3}{V} = N_V \frac{4}{3}\pi R^3 \tag{A.5}$$

où N et R représentent respectivement le nombre d'inclusions et le rayon d'une de ces inclusions. V est le volume de l'échantillon, et N_V la concentration d'inclusions dans le volume. Ici, Pour q très petit («1) , on peut effectuer un développement limité de l'équation A.4 :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m(1 + 2q\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m})(1 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}) = \varepsilon_m(1 + 3q\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}) \tag{A.6}$$

On introduit $\varepsilon^* = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$, complexe conjugué de ε :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m(1 + 3q\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}\frac{\varepsilon^* + 2\varepsilon_m}{\varepsilon^* + 2\varepsilon_m}) \tag{A.7}$$

Le développement de l'équation ci-dessus donne :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m + 3q\varepsilon_m \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m) + \varepsilon_2^2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} + i3q\varepsilon_m \frac{3\varepsilon_m\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} = \varepsilon_1' + i\varepsilon_2' \tag{A.8}$$

Nous avons donc une expression de la fonction diélectrique effective du film mince. Nous rappelons maintenant la section efficace d'absorption d'une nanoparticule métallique de fonction diélectrique ε encapsulée dans une matrice ε_m :

$$\sigma_{abs} = 9\frac{2\pi}{\lambda}(\frac{4}{3}\pi R^3)\varepsilon_m^{3/2}\frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \tag{A.9}$$

On peut substituer $4/3\pi R^3$ par une fonction de q en utilisant l'équation A.5 :

$$\sigma_{abs} = 9\frac{2\pi}{\lambda}(\frac{q}{N_V})\varepsilon_m^{3/2}\frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \tag{A.10}$$

On pose $k_m = n_m k_0$ avec $n_m = \varepsilon_m^{1/2}$ et $k_0 = 2\pi/\lambda$, avec k_m, k_0 respectivement les vecteurs d'ondes dans la matrice et dans l'air. L'équation A.10 devient ainsi :

$$\sigma_{abs} = 9k_m(\frac{q}{N_V})\frac{\varepsilon_m\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \tag{A.11}$$

Il est ainsi possible d'exprimer la fonction diélectrique effective de Maxwell-Garnett en fonction de la section efficace d'absorption de Mie :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1' + i\frac{\varepsilon_m N_V}{k_m}\sigma_{abs} \tag{A.12}$$

Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique sont directement reliées à n' et κ (voir chapitre précédent). Ainsi ε_2' s'exprime comme :

$$\varepsilon_2' = 2n'\kappa' = \frac{\varepsilon_m N_V}{k_m}\sigma_{abs} \tag{A.13}$$

Compte tenu de la très faible concentration d'inclusions dans le film, on peut considérer que $n' \simeq n_m \simeq \varepsilon_m^{1/2}$. On obtient ainsi une expression de κ' :

$$\kappa' \simeq \frac{n_m}{2}\frac{N_V}{k_m}\sigma_{abs} \simeq \frac{N_V}{2k_0}\sigma_{abs} \tag{A.14}$$

En combinant l'équation A.14 et A.3, une expression de α en fonction de σ_{ab} est obtenue :

$$\alpha \simeq N_V \sigma_{abs} \tag{A.15}$$

On a donc α directement proportionnelle à σ_{abs}, ce qui est vérifié pour des trs faibles concentrations d'inclusions ($< 5\%$). Au-delà, on voit que α se décale par rapport à $N_V \sigma_{abs}$ (figure A.2)

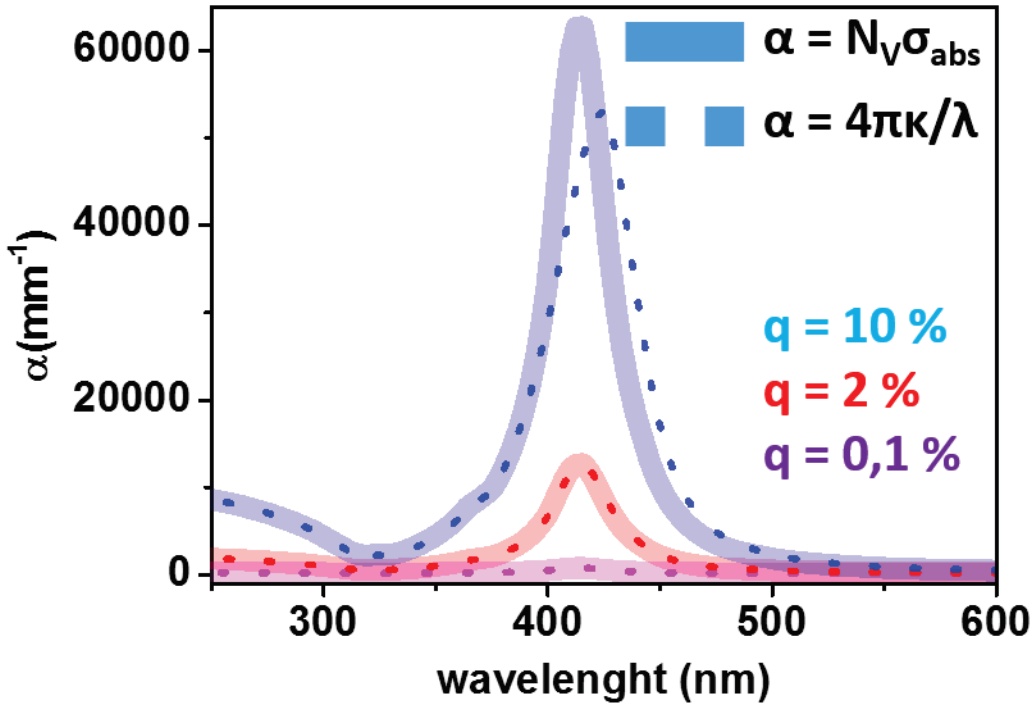


FIGURE A.2 – Comparaison entre α calculé de manière exavte à partir de l'expression de ε_{eff} (formule A.4) et $N_V \sigma_{abs}$

Annexe B

Effet de la température du substrat et des conditions de dépôt sur la réponse optique

Nous avons également commencé à étudier les effets de la température du substrat lors des dépôts sur la réponse optique optique des agrégats. Cette étude fait suite aux résultats obtenus par l'équipe sur des agrégats de cuivre [193]. Sur un substrat à température ambiante, les agrégats de cuivre en matrice d'alumine présentaient une réponse optique correspondant à une oxydation totale des agrégats tandis qu'en maintenant le substrat à une température de 400°C pendant le co-dépôt, la RPS caractéristique du cuivre métallique aparaissait. On a reproduit cette expérience avec des agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$. La figure B.1 montre des spectres d'absorption obtenus pour des agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ triés en taille (3.8nm) noyés en matrice de silice avec un substrat à température ambiante (échantillon 1) pendant le co-dépôt (figure B.1.a) et des agrégats de même stoechiométrie non triés en matrice d'alumine avec un substrat maintenu à 400°C (échantillon 2) (figure B.1.b). Les spectres correspondant aux mesures en sortie de source (à t_0, spectres noirs) et après une durée de vieillissement de 50 jours ($Ag_{50}Fe_{50}$ dans SiO_2, figure B.1.a) et 600 jours ($Ag_{50}Fe_{50}$ dans Al_2O_3, figure B.1.b)

En sortie de source, une RPS bien marquée est localisée aux alentours de 435 nm sur l'échantillon 1. Après 50 jours d'exposition à l'air, la RPS est clairement atténuée et décalée vers le rouge (vers les basses énergies). La RPS sur l'échantillon 2 en sortie de source est localisée vers 400 nm (B.1.b), soit à une plus haute énergie que l'échantillon précédent. Après 600 jours ,on peut noter que la résonance n'est que peu atténuée et faiblement décalée vers le rouge. Chauffer le substrat durant le dépôt semble donc ralentir le vieillissement de l'échantillon. De plus, la résonance des agrégats en alumine est plus "bleue" que celle des agrégats en silice. Or la position spectrale de la résonance est sensée être décalée vers le rouge avec l'augmentation de la constante diélectrique de l'environnement local ($\varepsilon_m(Al_2O_3)$ = 2.7 et $\varepsilon_m(SiO_2$ poreuse)=2.14).

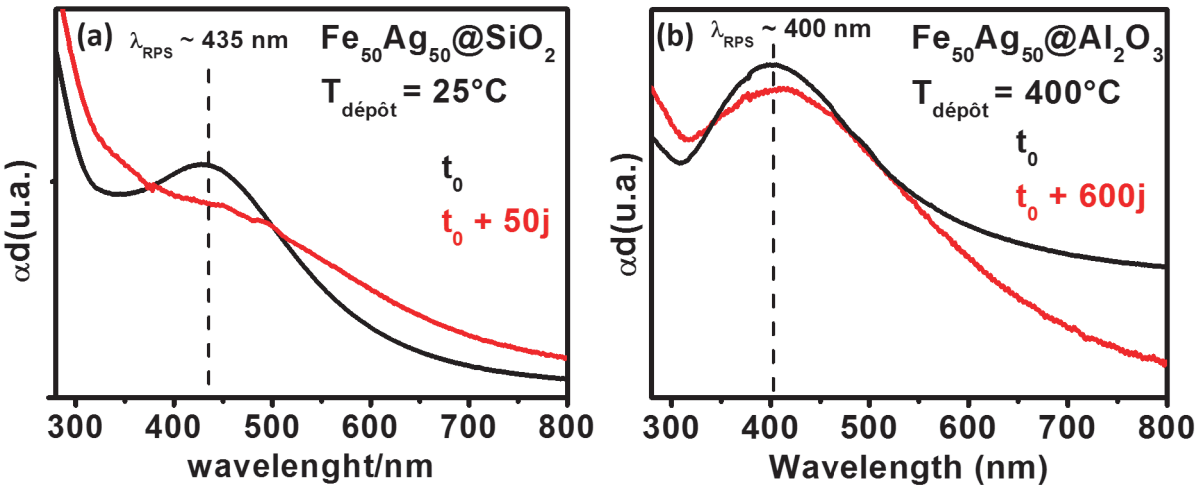


FIGURE B.1 – Effet du vieillissement d'un échantillon d'agrégats $Ag_{50}Fe_{50}$ noyés en matrice sur sa réponse optique. (a) Agrégats triés en taille (4 nm) co-déposés en matrice de silice et sur un substrat à température ambiante. (b) Agrégats non triés co-déposés en matrice d'alumine et sur un substrat à 400°C. Les spectres ont été réalisés sur le spectrophotomètre commercial.

Cela confirme donc que les agrégats déposés à température ambiante sont dans un état d'oxydation avancé par rapport à ceux déposés sur un substrat chaud. De plus, les dépôts à chaud semblent limiter le vieillissement des échantillons, en atteste la rémanence de la RPS, malgré un temps de vieillissement plus long. Il est possible que la montée en température diminue la capacité d'adsorption de l'oxygène contenu dans l'alumine par les agrégats, ou diminue localement la porosité de la matrice.

Bibliographie

[1] H. M. Lu and Q. Jiang. Size-Dependent Surface Energies of Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(18) :5617–5619, May 2004.

[2] F. Baletto and R. Ferrando. Structural properties of nanoclusters : Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Reviews of Modern Physics*, 77(1) :371–423, May 2005.

[3] A.L. Mackay. a dense non crystallographic packing of equal spheres. *Acta crystallographica*, 15 :916, 1962.

[4] Benjamin Wiley, Yugang Sun, Brian Mayers, and Younan Xia. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures : The Case of Silver. *Chemistry – A European Journal*, 11(2) :454–463, January 2005.

[5] P. J. F. Harris. Sulphur-induced faceting of platinum catalyst particles. *Nature*, 323(6091) :792–794, October 1986.

[6] M. Pellarin, B. Baguenard, Jl Vialle, J. Lerme, M. Broyer, J. Miller, and A. Perez. Evidence for Icosahedral Atomic Shell Structure in Nickel and Cobalt Clusters - Comparison with Iron Clusters. *Chemical Physics Letters*, 217(4) :349–356, January 1994.

[7] J. Tuaillon, V. Dupuis, P. Melinon, B. Prevel, M. Treilleux, A. Perez, M. Pellarin, J. L. Vialle, and M. Broyer. Cobalt and nickel cluster-assembled thin films obtained by low-energy cluster beam deposition. *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 76(3) :493–507, September 1997.

[8] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, and C. Mottet. Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 116(9) :3856–3863, March 2002.

[9] S. Ino. Stability of Multiply-Twinned Particles. *Journal of the Physical Society of Japan*, 27(4) :941–&, 1969.

[10] Ld Marks. Surface-Structure and Energetics of Multiply Twinned Particles. *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 49(1) :81–93, 1984.

[11] Craig L. Johnson, Etienne Snoeck, Manex Ezcurdia, Benito Rodriguez-Gonzalez, Isabel Pastoriza-Santos, Luis M. Liz-Marzan, and Martin J. Hytch. Effects of elastic anisotropy on strain distributions in decahedral gold nanoparticles. *Nature Materials*, 7(2) :120–124, February 2008.

[12] Tp Martin, T. Bergmann, H. Gohlich, and T. Lange. Shell Structure of Clusters. *Journal of Physical Chemistry*, 95(17) :6421–6429, August 1991.

[13] Wd Knight, K. Clemenger, Wa Deheer, Wa Saunders, My Chou, and Ml Cohen. Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters. *Physical Review Letters*, 52(24) :2141–2143, 1984.

[14] Cyril Langlois, Damien Alloyeau, Yann Le Bouar, Annick Loiseau, Tetsuo Oikawa, Christine Mottet, and Christian Ricolleau. Growth and structural properties of CuAg and CoPt bimetallic nanoparticles. *Faraday Discussions*, 138(0) :375–391, February 2008.

[15] Pm Ajayan and Ld Marks. Quasimelting and Phases of Small Particles. *Physical Review Letters*, 60(7) :585–587, February 1988.

[16] S. Iijima and T. Ichihashi. Structural Instability of Ultrafine Particles of Metals. *Physical Review Letters*, 56(6) :616–619, February 1986.

[17] P.Z. Pawlow. Melting point dependence on the surface energy of a solid body. *Phys. Chem.*, 65 :1, 1909.

[18] Ph. Buffat and J-P. Borel. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A*, 13(6) :2287–2298, June 1976.

[19] J. P. K. Doye and D. J. Wales. Structural consequences of the range of the interatomic potential - A menagerie of clusters. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 93(24) :4233–4243, December 1997.

[20] R. Kaischew. Arbeitstagung Festkorper Physik. In *Arbeitstagung Festkorper Physik*, page 82. Wiley, Dresden, 1952.

[21] W. Vervisch, C. Mottet, and J. Goniakowski. Theoretical study of the atomic structure of Pd nanoclusters deposited on a MgO(100) surface. *Physical Review B*, 65(24) :245411, June 2002.

[22] Riccardo Ferrando, Julius Jellinek, and Roy L. Johnston. Nanoalloys : From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, 108(3) :845–910, March 2008.

[23] F. Cleri and V. Rosato. Tight-Binding Potentials for Transition-Metals and Alloys. *Physical Review B*, 48(1) :22–33, July 1993.

[24] G. Rossi, R. Ferrando, A. Rapallo, A. Fortunelli, B. C. Curley, L. D. Lloyd, and R. L. Johnston. Global optimization of bimetallic cluster structures. II. Size-matched Ag-Pd, Ag-Au, and Pd-Pt systems. *Journal of Chemical Physics*, 122(19) :194309, May 2005.

[25] A. Rapallo, G. Rossi, R. Ferrando, A. Fortunelli, B. C. Curley, L. D. Lloyd, G. M. Tarbuck, and R. L. Johnston. Global optimization of bimetallic cluster structures. I. Size-mismatched Ag-Cu, Ag-Ni, and Au-Cu systems. *Journal of Chemical Physics*, 122(19) :194308, May 2005.

[26] S. Cozzini and M. Ronchetti. Local icosahedral structures in binary-alloy clusters from molecular-dynamics simulation. *Physical Review B*, 53(18) :12040–12049, May 1996.

[27] Thomas R. Gordon and Raymond E. Schaak. Synthesis of Hybrid Au-In2o3 Nanoparticles Exhibiting Dual Plasmonic Resonance. *Chemistry of Materials*, 26(20) :5900–5904, October 2014.

[28] Eli A. Sutter, Xiao Tong, Katherine Jungjohann, and Peter W. Sutter. Oxidation of nanoscale Au-In alloy particles as a possible route toward stable Au-based catalysts. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(26) :10519–10524, June 2013.

[29] G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, A. Fortunelli, F. Baletto, and R. Ferrando. Magic poly-icosahedral core-shell clusters. *Physical Review Letters*, 93(10) :105503, September 2004.

[30] M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Lermé, L. Arnaud, J. Huntzinger, J. Vialle, M. Broyer, J. Rousset, M. Treilleux, and P. Mélinon. Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters. *Physical Review B*, 67(15) :155409, April 2003.

[31] Michel Pellarin, Inas Issa, Cyril Langlois, Marie-Ange Lebeault, Julien Ramade, Jean Lermé, Michel Broyer, and Emmanuel Cottancin. Plasmon Spectroscopy and Chemical Structure of Small Bimetallic Cu(1–x)Agx Clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(9) :5002–5012, March 2015.

[32] Molly Meng-Jung Li, Linmin Ye, Jianwei Zheng, Huihuang Fang, Anna Kroner, Youzhu Yuan, and Shik Chi Edman Tsang. Surfactant-free nickel–silver core@shell nanoparticles in mesoporous SBA-15 for chemoselective hydrogenation of dimethyl oxalate. *Chemical Communications*, 52(12) :2569–2572, February 2016.

[33] M. Gaudry, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux, and P. Mélinon. Optical properties of (AuxAg1-x)n clusters embedded in alumina : Evolution with size and stoichiometry. *Physical Review B*, 64(8) :085407, August 2001.

[34] M. Gaudry, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, B. Prével, M. Treilleux, P. Mélinon, J.-L. Rousset, and M. Broyer. Size and concentration effects in the optical properties of alloyed (Au x Ag 1 - x) n and core-shell (Ni x Ag 1 - x) n embedded clusters. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 16(1) :201–204, October 2001.

[35] D. Belić, R. L. Chantry, Z. Y. Li, and S. A. Brown. Ag-Au nanoclusters : Structure and phase segregation. *Applied Physics Letters*, 99(17) :171914, October 2011.

[36] Sarah Darby, Thomas V. Mortimer-Jones, Roy L. Johnston, and Christopher Roberts. Theoretical study of Cu–Au nanoalloy clusters using a genetic algorithm. *The Journal of Chemical Physics*, 116(4) :1536–1550, January 2002.

[37] B. C. Curley, G. Rossi, R. Ferrando, and R. L. Johnston. Theoretical study of structure and segregation in 38-atom Ag-Au nanoalloys. *European Physical Journal D*, 43(1-3) :53–56, July 2007.

[38] Giovanni Barcaro, Alessandro Fortunelli, Giulia Rossi, Florin Nita, and Riccardo Ferrando. Electronic and structural shell closure in AgCu and AuCu nanoclusters. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(46) :23197–23203, November 2006.

[39] Chinagandham Rajesh and Chiranjib Majumder. Energy level reordering and stability of MPb12 clusters : An interplay between geometry and electronic structure. *Chemical Physics Letters*, 430(1-3) :101–107, October 2006.

[40] M. Brack. The Physics of Simple Metal-Clusters - Self-Consistent Jellium Model and Semiclassical Approaches. *Reviews of Modern Physics*, 65(3) :677–732, July 1993.

[41] Wa Deheer. The Physics of Simple Metal-Clusters - Experimental Aspects and Simple-Models. *Reviews of Modern Physics*, 65(3) :611–676, July 1993.

[42] Yiran Li, Qianru Wang, Xiaomeng Zhou, Cong-ying Wen, Jianfeng Yu, Xiguang Han, Xiyou Li, Zi-feng Yan, and Jingbin Zeng. A convenient colorimetric method for sensitive and specific detection of cyanide using Ag@Au core-shell nanoparticles. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 228 :366–372, June 2016.

[43] G. C. Papavassiliou. Surface plasmons in small Au-Ag alloy particles. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 6(4) :L103, 1976.

[44] Jing-bin Zeng, Ying-ying Cao, Jing-jing Chen, Xu-dong Wang, Jian-feng Yu, Bin-bin Yu, Zi-feng Yan, and Xi Chen. Au@Ag core/shell nanoparticles as colorimetric probes for cyanide sensing. *Nanoscale*, 6(17) :9939–9943, 2014.

[45] Zhenyuan Zhang, Tina M. Nenoff, Jian Yu Huang, Donald T. Berry, and Paula P. Provencio. Room Temperature Synthesis of Thermally Immiscible Ag-Ni Nanoalloys. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(4) :1155–1159, January 2009.

[46] Marat I. Lerner, Alexander V. Pervikov, Elena A. Glazkova, Natalya V. Svarovskaya, Aleksandr S. Lozhkomoev, and Sergey G. Psakhie. Structures of binary metallic nanoparticles produced by electrical explosion of two wires from immiscible elements. *Powder Technology*, 288 :371–378, January 2016.

[47] Y. A. Kotov. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders. *Journal of Nanoparticle Research*, 5(5-6) :539–550, December 2003.

[48] Florent Calvo. Thermodynamics of nanoalloys. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(42) :27922–27939, 2015.

[49] Gregory Guisbiers, Subarna Khanal, Francisco Ruiz-Zepeda, Jorge Roque de la Puente, and Miguel Jose-Yacaman. Cu-Ni nano-alloy : mixed, core-shell or Janus nanoparticle ? *Nanoscale*, 6(24) :14630–14635, 2014.

[50] W. A. Jesser, R. Z. Shneck, and W. W. Gile. Solid-liquid equilibria in nanoparticles of Pb-Bi alloys. *Physical Review B*, 69(14) :144121, April 2004.

[51] Johan Pohl, Christian Stahl, and Karsten Albe. Size-dependent phase diagrams of metallic alloys : A Monte Carlo simulation study on order-disorder transitions in Pt-Rh nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 3 :1–11, January 2012.

[52] D. Alloyeau, C. Ricolleau, C. Mottet, T. Oikawa, C. Langlois, Y. Le Bouar, N. Braidy, and A. Loiseau. Size and shape effects on the order-disorder phase transition in CoPt nanoparticles. *Nature Materials*, 8(12) :940–946, December 2009.

[53] F. Calvo, E. Cottancin, and M. Broyer. Segregation, core alloying, and shape transitions in bimetallic nanoclusters : Monte Carlo simulations. *Physical Review B*, 77(12) :121406, March 2008.

[54] Lei Deng, Wangyu Hu, Huiqiu Deng, and Shifang Xiao. Surface Segregation and Structural Features of Bimetallic Au-Pt Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(25) :11026–11032, July 2010.

[55] Lei Deng, Wangyu Hu, Huiqiu Deng, Shifang Xiao, and Jianfeng Tang. Au-Ag Bimetallic Nanoparticles : Surface Segregation and Atomic-Scale Structure. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(23) :11355–11363, June 2011.

[56] Cyril Langlois, Z. L. Li, Jun Yuan, Damien Alloyeau, Jaysen Nelayah, Davide Bochicchio, Riccardo Ferrando, and Christian Ricolleau. Transition from core–shell to Janus chemical configuration for bimetallic nanoparticles. *Nanoscale*, 4(11) :3381–3388, May 2012.

[57] C. Mottet, G. Rossi, F. Baletto, and R. Ferrando. Single impurity effect on the melting of nanoclusters. *Physical Review Letters*, 95(3) :035501, July 2005.

[58] Jk Norskov. Chemisorption on Metal-Surfaces. *Reports on Progress in Physics*, 53(10) :1253–1295, October 1990.

[59] B. Hammer and J. K. Norskov. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface Science*, 343(3) :211–220, December 1995.

[60] Sónia A. C. Carabineiro and David T. Thompson. Catalytic Applications for Gold Nanotechnology. In Professor Dr Ulrich Heiz and Professor Dr Uzi Landman, editors, *Nanocatalysis*, Nanoscience and Technology, pages 377–489. Springer Berlin Heidelberg, 2007.

[61] A. T. Bell. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science*, 299(5613) :1688–1691, March 2003.

[62] M. C. Daniel and D. Astruc. Gold nanoparticles : Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*, 104(1) :293–346, January 2004.

[63] Manoj B. Gawande, Anandarup Goswami, Francois-Xavier Felpin, Tewodros Asefa, Xiaoxi Huang, Rafael Silva, Xiaoxin Zou, Radek Zboril, and Rajender S. Varma. Cu and Cu-Based Nanoparticles : Synthesis and Applications in Review Catalysis. *Chemical Reviews*, 116(6) :3722–3811, March 2016.

[64] Yong Xu, Lei Chen, Xuchun Wang, Weitang Yao, and Qiao Zhang. Recent advances in noble metal based composite nanocatalysts : colloidal synthesis, properties, and catalytic applications. *Nanoscale*, 7(24) :10559–10583, 2015.

[65] Ali Ayati, Ali Ahmadpour, Fatemeh F. Bamoharram, Bahareh Tanhaei, Mika Manttari, and Mika Sillanpaa. A review on catalytic applications of Au/TiO2 nanoparticles in the removal of water pollutant. *Chemosphere*, 107 :163–174, July 2014.

[66] V. Bonacic-Koutecky, J. Burda, R. Mitric, M. F. Ge, G. Zampella, and P. Fantucci. Density functional study of structural and electronic properties of bimetallic silver-gold clusters : Comparison with pure gold and silver clusters. *Journal of Chemical Physics*, 117(7) :3120–3131, August 2002.

[67] Kari Laasonen, Emanuele Panizon, Davide Bochicchio, and Riccardo Ferrando. Competition between Icosahedral Motifs in AgCu, AgNi, and AgCo Nanoalloys : A Combined Atomistic-DFT Study. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(49) :26405–26413, December 2013.

[68] Nico Holmberg, Kari Laasonen, and Pekka Peljo. Charge distribution and Fermi level in bimetallic nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(4) :2924–2931, January 2016.

[69] M. Eriksson and Lg Petersson. Spillover of Hydrogen, Oxygen and Carbon-Monoxide in Oxidation Reactions. *Surface Science*, 311(1-2) :139–152, May 1994.

[70] Y. Jugnet, Fjcs Aires, C. Deranlot, L. Piccolo, and J. C. Bertolini. CO chemisorption on Au(110) investigated under elevated pressures by polarized reflection absorption infrared spectroscopy and scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 521(1-2) :L639–L644, December 2002.

[71] S. Giorgio, S. S. Joao, S. Nitsche, D. Chaudanson, G. Sitja, and C. R. Henry. Environmental electron microscopy (ETEM) for catalysts with a closed E-cell with carbon windows. *Ultramicroscopy*, 106(6) :503–507, April 2006.

[72] Feng Tao, Michael E. Grass, Yawen Zhang, Derek R. Butcher, James R. Renzas, Zhi Liu, Jen Y. Chung, Bongjin S. Mun, Miquel Salmeron, and Gabor A. Somorjai. Reaction-Driven Restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd Core-Shell Nanoparticles. *Science*, 322(5903) :932–934, July 2008.

[73] Rentao Mu, Qiang Fu, Hongyang Liu, Dali Tan, Runsheng Zhai, and Xinhe Bao. Reversible surface structural changes in Pt-based bimetallic nanoparticles during oxidation and reduction cycles. *Applied Surface Science*, 255(16) :7296–7301, May 2009.

[74] Selim Alayoglu, Simon K. Beaumont, Gérôme Melaet, Avery E. Lindeman, Nathan Musselwhite, Christopher J. Brooks, Matthew A. Marcus, Jingua Guo, Zhi Liu, Norbert Kruse, and Gabor A. Somorjai. Surface Composition Changes of Redox Stabilized Bimetallic CoCu Nanoparticles Supported on Silica under H2 and O2 Atmospheres and During Reaction between CO2 and H2 : In Situ X-ray Spectroscopic Characterization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(42) :21803–21809, October 2013.

[75] Uwe Kreibig and Michael Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*, volume 25 of *Springer Series in Materials Science*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1995.

[76] Emmanuel Cottancin, Michel Broyer, Jean Lermé, and Michel Pellarin. Optical Properties of Metal Clusters and Nanoparticles. In *Handbook of Nanophysics*, Handbook of Nanophysics, pages 1–25. CRC Press, 2010.

[77] Emmanuel Cottancin, Natalia Del Fatti, and Valérie Halté. Optical, Structural and Magneto-Optical Properties of Metal Clusters and Nanoparticles. In Damien Alloyeau, Christine Mottet, and Christian Ricolleau, editors, *Nanoalloys*, pages 331–368. Springer London, London, 2012.

[78] E. Cottancin and M. Pellarin. 7 - Optical probes of the chemical structure in metallic nanoalloys A2 - Calvo, Florent. In *Nanoalloys*, pages 203–245. Elsevier, Oxford, 2013.

[79] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.

[80] C. Kittel. *Physique de l'état solide, 7ème édition*. Dunod, Paris, 1998.

[81] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, 6(12) :4370–4379, December 1972.

[82] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid state physics*. Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.

[83] Vincenzo Amendola, Moreno Meneghetti, Osman M. Bakr, Pietro Riello, Stefano Polizzi, Dalaver H. Anjum, Stefania Fiameni, Paolo Arosio, Tomas Orlando, Cesar de Julian Fernandez, Francesco Pineider, Claudio Sangregorio, and Alessandro Lascialfari. Coexistence of plasmonic and magnetic properties in Au89fe11 nanoalloys. *Nanoscale*, 5(12) :5611–5619, 2013.

[84] Bk Teo, K. Keating, and Yh Kao. Observation of Plasmon Frequency in the Optical-Spectrum of Au18ag20 Cluster - the Beginning of the Collective Phenomenon Characteristic of the Bulk. *Journal of the American Chemical Society*, 109(11) :3494–3495, May 1987.

[85] S. Link, Z. L. Wang, and M. A. El-Sayed. Alloy formation of gold-silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(18) :3529–3533, May 1999.

[86] H. Z. Shi, L. D. Zhang, and W. P. Cai. Composition modulation of optical absorption in AgxAu1-x alloy nanocrystals in situ formed within pores of mesoporous silica. *Journal of Applied Physics*, 87(3) :1572–1574, February 2000.

[87] Wf Brown. Solid Mixture Permittivities. *Journal of Chemical Physics*, 23(8) :1514–1517, 1955.

[88] Serge Berthier. *Optique des milieux composites*. polytechnica, 1993.

[89] J. C. M. Garnett. Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions - II. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, 205 :237–288, May 1906.

[90] D. a. G. Bruggeman. Calculation of different physical constants of heterogen substances I Dielectric constants and conductibility of mixtures from isotrop substances. *Annalen Der Physik*, 24(8) :665–679, December 1935.

[91] Y. P. Lee, Y. V. Kudryavtsev, V. V. Nemoshkalenko, R. Gontarz, and J. Y. Rhee. Magneto-optical and optical properties of Fe-rich Au-Fe alloy films near the fcc-bcc structural transformation region. *Physical Review B*, 67(10) :104424, March 2003.

[92] Po Nilsson. Electronic Structure of Disordered Alloys - Optical and Photoemission Measurements on Ag-Au and Cu-Au Alloys. *Physik Der Kondensiterten Materie*, 11(1) :1–+, 1970.

[93] E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, J. Lermé, L. Arnaud, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, M. Treilleux, P. Mélinon, J.-L. Rousset, and M. Broyer. Optical properties of mixed clusters : comparative study of Ni/Ag and Pt/Ag clusters. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 24(1) :111–114, June 2003.

[94] U. Kreibig and C. v. Fragstein. The limitation of electron mean free path in small silver particles. *Zeitschrift fur Physik*, 224(4) :307–323, August 1969.

[95] U. Kreibig and L. Genzel. Optical-Absorption of Small Metallic Particles. *Surface Science*, 156(JUN) :678–700, 1985.

[96] E. Cottancin, G. Celep, J. Lermé, M. Pellarin, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, and M. Broyer. Optical Properties of Noble Metal Clusters as a Function of the Size : Comparison between Experiments and a Semi-Quantal Theory. *Theoretical Chemistry Accounts*, 116(4-5) :514–523, September 2006.

[97] J. Lermé, B. Palpant, B. Prével, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, J. L. Vialle, A. Perez, and M. Broyer. Optical properties of gold metal clusters : A time-dependent local-density-approximation investigation. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 4(1) :95–108, October 1998.

[98] J. Lermé. Introduction of quantum finite-size effects in the Mie's theory for a multi-layered metal sphere in the dipolar approximation : Application to free and matrix-embedded noble metal clusters. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 10(2) :265–277, April 2000.

[99] J. Lerme, B. Palpant, E. Cottancin, M. Pellarin, B. Prevel, J. L. Vialle, and M. Broyer. Quantum extension of Mie's theory in the dipolar approximation. *Physical Review B*, 60(23) :16151–16156, December 1999.

[100] B. Palpant, B. Prevel, J. Lerme, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J. L. Vialle, and M. Broyer. Optical properties of gold clusters in the size range 2-4 nm. *Physical Review B*, 57(3) :1963–1970, January 1998.

[101] Emmanuel Cottancin, Cyril Langlois, Jean Lerme, Michel Broyer, Marie-Ange Lebeault, and Michel Pellarin. Plasmon spectroscopy of small indium-silver clusters : monitoring the indium shell oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(12) :5763–5773, 2014.

[102] P. Billaud, S. Marhaba, E. Cottancin, L. Arnaud, G. Bachelier, C. Bonnet, N. Del Fatti, J. Lermé, F. Vallée, J.-L. Vialle, M. Broyer, and M. Pellarin. Correlation between the Extinction Spectrum of a Single Metal Nanoparticle and Its Electron Microscopy Image. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(4) :978–982, 2008.

[103] Pierre Billaud, Salem Marhaba, Nadia Grillet, Emmanuel Cottancin, Christophe Bonnet, Jean Lermé, Jean-Louis Vialle, Michel Broyer, and Michel Pellarin. Absolute optical extinction measurements of single nano-objects by spatial modulation spectroscopy using a white lamp. *Review of Scientific Instruments*, 81(4) :043101, April 2010.

[104] Nadia Grillet, Delphine Manchon, Emmanuel Cottancin, Franck Bertorelle, Christophe Bonnet, Michel Broyer, Jean Lermé, and Michel Pellarin. Photo-Oxidation of Individual Silver Nanoparticles : A Real-Time Tracking of Optical and Morphological Changes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(5) :2274–2282, 2013.

[105] Edward D. Palik, editor. *Handbook of optical constants of solids*. Acad. Press, San Diego, Calif., 1998.

[106] M Salmeron and R Schlogl. Ambient pressure photoelectron spectroscopy : A new tool for surface science and nanotechnology. *Surface Science Reports*, 63(4) :169–199, April 2008.

[107] Christoph Langhammer and Elin M. Larsson. Nanoplasmonic In Situ Spectroscopy for Catalysis Applications. *Acs Catalysis*, 2(9) :2036–2045, September 2012.

[108] Katherine A. Willets and Richard P. Van Duyne. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. In *Annual Review of Physical Chemistry*, volume 58, pages 267–297. Annual Reviews, Palo Alto, 2007.

[109] Judith Langer, Sergey M. Novikov, and Luis M. Liz-Marzan. Sensing using plasmonic nanostructures and nanoparticles. *Nanotechnology*, 26(32) :322001, August 2015.

[110] Elin M. Larsson, Christoph Langhammer, Igor Zorić, and Bengt Kasemo. Nanoplasmonic Probes of Catalytic Reactions. *Science*, 326(5956) :1091–1094, November 2009.

[111] Matthew E. Stewart, Christopher R. Anderton, Lucas B. Thompson, Joana Maria, Stephen K. Gray, John A. Rogers, and Ralph G. Nuzzo. Nanostructured plasmonic sensors. *Chemical Reviews*, 108(2) :494–521, February 2008.

[112] Alexandre Dmitriev, editor. *Nanoplasmonic sensors*. Integrated analytical systems. Springer, New York, NY, 2012. OCLC : ocn781681855.

[113] Christoph Langhammer, Bengt Kasemo, and Igor Zoric. Absorption and scattering of light by Pt, Pd, Ag, and Au nanodisks : Absolute cross sections and branching ratios. *Journal of Chemical Physics*, 126(19) :194702, May 2007.

[114] P. Englebienne. Use of colloidal gold surface plasmon resonance peak shift to infer affinity constants from the interactions between protein antigens and antibodies specific for single or multiple epitopes. *Analyst*, 123(7) :1599–1603, July 1998.

[115] A. Malasi, R. Sachan, V. Ramos, H. Garcia, G. Duscher, and R. Kalyanaraman. Localized surface plasmon sensing based investigation of nanoscale metal oxidation kinetics. *Nanotechnology*, 26(20) :205701, May 2015.

[116] Elin M. Larsson, Svetlana Syrenova, and Christoph Langhammer. Nanoplasmonic sensing for nanomaterials science. *Nanophotonics*, 1(3-4) :249–266, 2012.

[117] Na Liu, Ming L. Tang, Mario Hentschel, Harald Giessen, and A. Paul Alivisatos. Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus. *Nature Materials*, 10(8) :631–636, August 2011.

[118] Elin M. Larsson, Julien Millet, Stefan Gustafsson, Magnus Skoglundh, Vladimir P. Zhdanov, and Christoph Langhammer. Real Time Indirect Nanoplasmonic in Situ Spectroscopy of Catalyst Nanoparticle Sintering. *Acs Catalysis*, 2(2) :238–245, February 2012.

[119] Alain Perez, Patrice Mélinon, Véronique Dupuis, Brigitte Prével, Laurent Bardotti, Juliette Tuaillon-Combes, Bruno Masenelli, Michel Treilleux, Michel Pellarin, Jean Lermé, Emmanuel Cottancin, Michel Broyer, Matthieu Jamet, Matthieu Négrier, Florent Tournus, and Mélanie Gaudry. Nanostructured Materials from Clusters : Synthesis and Properties. *Materials Transactions*, 42(8) :1460–1470, 2001.

[120] J.L. Rousset, A.M. Cadrot, F.J. Cadete Santos Aires, A.J. Renouprez, P. Melinon, A. Perez, M. Pellarin, J.L. Vialle, and M. Broyer. Preparation of bimetallic PtnPdm supported clusters with well-defined stoichiometry. *Surface Review and Letters*, 3 :1171–1176, 1996.

[121] R. Alayan, L. Arnaud, A. Bourgey, M. Broyer, E. Cottancin, J. R. Huntzinger, J. Lermé, 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.

[122] Rola ALAYAN. *Agrégats triés en masse déposés sur une surface : Morphologie des particules et organisation*. PhD thesis, Université Claude BERNARD - Lyon 1, 2007.

[123] Nadia Grillet, Delphine Manchon, Franck Bertorelle, Christophe Bonnet, Michel Broyer, Emmanuel Cottancin, Jean Lerme, Matthias Hillenkamp, and Michel Pellarin. Plasmon Coupling in Silver Nanocube Dimers : Resonance Splitting Induced by Edge Rounding. *Acs Nano*, 5(12) :9450–9462, December 2011.

[124] Salem Marhaba, Guillaume Bachelier, Christophe Bonnet, Michel Broyer, Emmanuel Cottancin, Nadia Grillet, Jean Lermé, Jean-Louis Vialle, and Michel Pellarin. Surface Plasmon Resonance of Single Gold Nanodimers near the Conductive Contact Limit. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11) :4349–4356, 2009.

[125] Hg Heide. Electron Microscopic Observation of Specimens Under Controlled Gas Pressure. *Journal of Cell Biology*, 13(1) :147–&, 1962.

[126] R. T. K. Baker. A review of in-situ electron microscopy studies of metal/metal oxide-graphite interactions. *Journal of Adhesion*, 52(1-4) :13–40, 1995.

[127] S. B. Vendelbo, C. F. Elkjaer, H. Falsig, I. Puspitasari, P. Dona, L. Mele, B. Morana, B. J. Nelissen, R. van Rijn, J. F. Creemer, P. J. Kooyman, and S. Helveg. Visualization of oscillatory behaviour of Pt nanoparticles catalysing CO oxidation. *Nature Materials*, 13(9) :884–890, September 2014.

[128] E D Boyes, P L Gai, and L G Hanna. Controlled Environment [Ecell] Tem for Dynamic In-Situ Reaction Studies with Hrem Lattice Imaging. *MRS Proceedings*, 404, January 1995.

[129] E. D. Boyes and P. L. Gai. Environmental high resolution electron microscopy and applications to chemical science. *Ultramicroscopy*, 67(1-4) :219–232, June 1997.

[130] P. L. Gai. A new structural transformation mechanism in catalytic oxides. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 53 :346–352, June 1997.

[131] P. L. Gai. Developments in in situ environmental cell high-resolution electron microscopy and applications to catalysis. *Topics in Catalysis*, 21(4) :161–173, December 2002.

[132] Pratibha L. Gai, Edward D. Boyes, Stig Helveg, Poul L. Hansen, Suzanne Giorgio, and Claude R. Henry. Atomic-resolution environmental transmission electron microscopy for probing gas-solid reactions in heterogeneous catalysis. *Mrs Bulletin*, 32(12) :1044–1050, December 2007.

[133] Franklin Tao and Peter A. Crozier. Atomic-Scale Observations of Catalyst Structures under Reaction Conditions and during Catalysis. *Chemical Reviews*, 116(6) :3487–3539, March 2016.

[134] David B. Williams and C. Barry Carter. *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science*. Springer, New York, 2nd ed edition, 2008.

[135] Claude Esnouf. *Caractérisation microstructurale des matériaux : analyse par les rayonnements X et électronique*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2011.

[136] O. Scherzer. The Theoretical Resolution Limit of the Electron Microscope. *Journal of Applied Physics*, 20(1) :20–29, 1949.

[137] R. Kilaas. Optimal and near-optimal filters in high-resolution electron microscopy. *Journal of Microscopy-Oxford*, 190 :45–51, May 1998.

[138] Dave Mitchell. www.dmscripting.com, 2016.

[139] W.J. de Ruijter, R. Sharma, M.R. McCartney, and David J. Smith. Measurement of lattice-fringe vectors from digital HREM images : experimental precision. *Ultramicroscopy*, 57(4) :409–422, March 1995.

[140] William J. Baumgardner, Yingchao Yu, Robert Hovden, Shreyas Honrao, Richard G. Hennig, Héctor D. Abruña, David Muller, and Tobias Hanrath. Nanoparticle Metamorphosis : An in Situ High-Temperature Transmission Electron Microscopy Study of the Structural Evolution of Heterogeneous Au :Fe2o3 Nanoparticles. *ACS Nano*, 8(5) :5315–5322, May 2014.

[141] Zhenmeng Peng, Jianbo Wu, and Hong Yang. Synthesis and Oxygen Reduction Electrocatalytic Property of Platinum Hollow and Platinum-on-Silver Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 22(3) :1098–1106, February 2010.

[142] Biraj Jyoti Borah and Pankaj Bharali. Surfactant-free synthesis of CuNi nanocrystals and their application for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 390 :29–36, August 2014.

[143] R. Esparza, Amado F. Garcia-Ruiz, J. J. Velazquez Salazar, R. Perez, and M. Jose-Yacaman. Structural characterization of Pt-Pd core-shell nanoparticles by Cs-corrected STEM. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(1) :1342, January 2013.

[144] Panuphong Pootawang, Nagahiro Saito, Osamu Takai, and Sang-Yul Lee. Synthesis and characteristics of Ag/Pt bimetallic nanocomposites by arc-discharge solution plasma processing. *Nanotechnology*, 23(39) :395602, October 2012.

[145] Selim Alayoglu, Anand U. Nilekar, Manos Mavrikakis, and Bryan Eichhorn. Ru–Pt core–shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. *Nature Materials*, 7(4) :333–338, April 2008.

[146] A. N. Campbell, R. Wagemann, and R. B. Ferguson. The silver–indium system : thermal analysis, photomicrography, electron microprobe, and X-ray powder diffraction results. *Canadian Journal of Chemistry*, 48(11) :1703–1715, June 1970.

[147] H. Okamoto. Ag-In (Silver-Indium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 27(5) :535–537, October 2006.

[148] Carl L. Yaws. *Chemical properties handbook : physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals*. McGraw-Hill handbooks. McGraw-Hill, New York, 1999.

[149] J. K. Brandon, R. Y. Brizard, W. B. Pearson, and D. J. N. Tozer. gamma Brasses with I and P cells. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 33(2) :527–537, February 1977.

[150] M. Marezio. Refinement of Crystal Structure of In2o3 at 2 Wavelengths. *Acta Crystallographica*, 20 :723–&, 1966.

[151] Rd Shannon. New High Pressure Phases Having Corundum Structure. *Solid State Communications*, 4(12) :629–&, 1966.

[152] 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.

[153] Jc Lemonnier, G. Jezequel, and J. Thomas. Optical-Properties in Far Uv and Electronic-Structure of Indium Films. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, 8(17) :2812–2818, 1975.

[154] R. F. Egerton, P. Li, and M. Malac. Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron*, 35(6) :399–409, August 2004.

[155] P. Breisacher and P. C. Marx. The Hydrogen-Graphite Reaction between 360 and 800. *Journal of the American Chemical Society*, 85(21) :3518–3519, November 1963.

[156] Vasiliki Papaefthimiou, Florent Tournus, Arnaud Hillion, Ghassan Khadra, Detre Teschner, Axel Knop-Gericke, Veronique Dupuis, and Spyridon Zafeiratos. Mixing Patterns and Redox Properties of Iron-Based Alloy Nanoparticles under Oxidation and Reduction Conditions. *Chemistry of Materials*, 26(4) :1553–1560, February 2014.

[157] T. Shibata, B. A. Bunker, Z. Y. Zhang, D. Meisel, C. F. Vardeman, and J. D. Gezelter. Size-dependent spontaneous alloying of Au-Ag nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 124(40) :11989–11996, October 2002.

[158] G. Ouyang, C. X. Wang, and G. W. Yang. Surface Energy of Nanostructural Materials with Negative Curvature and Related Size Effects. *Chemical Reviews*, 109(9) :4221–4247, September 2009.

[159] Tsuneo Satow, Osamu Uemura, and Setsuko Yamakawa. X-Ray Diffraction and Electrical Resistivity Study of Ag2in and High Temperature Ag3in Phases. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 15(4) :253–255, 1974.

[160] Christoph Janowitz, Valentina Scherer, Mansour Mohamed, Alica Krapf, Helmut Dwelk, Recardo Manzke, Zbigniew Galazka, Reinhard Uecker, Klaus Irmscher, Roberto Fornari, Marcel Michling, Dieter Schmeißer, Justin R Weber, Joel B Varley, and Chris G Van de Walle. Experimental electronic structure of In2o3 and Ga2o3. *New Journal of Physics*, 13(8) :085014, August 2011.

[161] P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, and H. Topsoe. Atom-resolved imaging of dynamic shape changes in supported copper nanocrystals. *Science*, 295(5562) :2053–2055, March 2002.

[162] Sheng Peng, Changhui Lei, Yang Ren, Russell E. Cook, and Yugang Sun. Plasmonic/Magnetic Bifunctional Nanoparticles. *Angewandte Chemie-International Edition*, 50(14) :3158–3163, 2011.

[163] Gaspar Armelles, Alfonso Cebollada, Antonio Garcia-Martin, and Maria Ujue Gonzalez. Magnetoplasmonics : Combining Magnetic and Plasmonic Functionalities. *Advanced Optical Materials*, 1(1) :10–35, January 2013.

[164] Yinghui Sun, Lin Jiang, Liubiao Zhong, Yueyue Jiang, and Xiaodong Chen. Towards active plasmonic response devices. *Nano Research*, 8(2) :406–417, February 2015.

[165] Jin Suntivich, Zhichuan Xu, Christopher E. Carlton, Junhyung Kim, Binghong Han, Seung Woo Lee, Nicephore Bonnet, Nicola Marzari, Lawrence F. Allard, Hubert A. Gasteiger, Kimberly Hamad-Schifferli, and Yang Shao-Horn. Surface Composition Tuning of Au-Pt Bimetallic Nanoparticles for Enhanced Carbon Monoxide and Methanol Electro-oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 135(21) :7985–7991, May 2013.

[166] D. L. Huber. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*, 1(5) :482–501, May 2005.

[167] Ling Li, Maohong Fan, Robert C. Brown, J. (Hans) Van Leeuwen, Jianji Wang, Wenhua Wang, Yonghui Song, and Panyue Zhang. Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials : A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(5) :405–431, October 2006.

[168] Ritika Mukherjee, Rahul Kumar, Alok Sinha, Yangdup Lama, and Amal Krishna Saha. A review on synthesis, characterization, and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(5) :443–466, March 2016.

[169] Boris I. Kharisov, Oxana V. Kharissova, H.V. Rasika Dias, Ubaldo Ortiz Méndez, Idalia Gómez de la Fuente, Yolanda Peña, and Alejandro Vázquez Dimas. Iron-based Nanomaterials in the Catalysis. In Luis Enrique Norena and Jin-An Wang, editors, *Advanced Catalytic Materials - Photocatalysis and Other Current Trends*. InTech, February 2016.

[170] G. P. Van der Laan and Aacm Beenackers. Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis : A literature review. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 41(3-4) :255–318, 1999.

[171] Andrew Pratt, Leonardo Lari, Ondrej Hovorka, Amish Shah, Charles Woffinden, Steve P. Tear, Chris Binns, and Roland Kröger. Enhanced oxidation of nanoparticles through strain-mediated ionic transport. *Nature Materials*, 13(1) :26–30, November 2013.

[172] L. T. Kuhn, A. Bojesen, L. Timmermann, M. M. Nielsen, and S. Morup. Structural and magnetic properties of core-shell iron-iron oxide nanoparticles. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 14(49) :13551–13567, December 2002.

[173] Vincenzo Amendola, Stefano Scaramuzza, Stefano Agnoli, Stefano Polizzi, and Moreno Meneghetti. Strong dependence of surface plasmon resonance and surface enhanced Raman scattering on the composition of Au-Fe nanoalloys. *Nanoscale*, 6(3) :1423–1433, 2014.

[174] H. Wan, A. Tsoukatos, Gc Hadjipanayis, Zg Li, and J. Liu. Direct Evidence of Phase-Separation in as-Deposited Fe(co)-Ag Films with Giant Magnetoresistance. *Physical Review B*, 49(2) :1524–1527, January 1994.

[175] L.J Swartzendruber. The AgFe system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5(6) :560–564, December 1984.

[176] Maria Benelmekki, Murtaza Bohra, Jeong-Hwan Kim, Rosa E. Diaz, Jerome Vernieres, Panagiotis Grammatikopoulos, and Mukhles Sowwan. A facile single-step synthesis of ternary multicore magneto-plasmonic nanoparticles. *Nanoscale*, 6(7) :3532–3535, 2014.

[177] Vincenzo Amendola, Stefano Scaramuzza, Stefano Agnoli, Gaetano Granozzi, Moreno Meneghetti, Giulio Campo, Valentina Bonanni, Francesco Pineider, Claudio Sangregorio, Paolo Ghigna, Stefano Polizzi, Piero Riello, Stefania Fiameni, and Luca Nodari. Laser generation of iron-doped silver nanotruffles with magnetic and plasmonic properties. *Nano Research*, 8(12) :4007–4023, December 2015.

[178] ASM International, Hugh Baker, and ASM International, editors. *Alloy phase diagrams*. Number prepared under the direction of the ASM International Handbook Committee ; Vol. 3 in ASM handbook. ASM International, Materials Park, Ohio, [10. ed.], 3. print edition, 1999. OCLC : 249133659.

[179] Lw Finger and Rm Hazen. Crystal-Structure and Isothermal Compression of Fe2o3,cr2o3, and V2o3 To. *Journal of Applied Physics*, 51(10) :5362–5367, 1980.

[180] C. Pecharroman, T. Gonzalezcarreno, and Je Iglesias. The Infrared Dielectric-Properties of Maghemite, Gamma-Fe2o3, from Reflectance Measurement on Pressed Powders. *Physics and Chemistry of Minerals*, 22(1) :21–29, February 1995.

[181] Ferdinando Bosi, Ulf Halenius, and Henrik Skogby. Crystal chemistry of the magnetite-ulvospinel series. *American Mineralogist*, 94(1) :181–189, January 2009.

[182] Alexandra Navrotsky, Chengcheng Ma, Kristina Lilova, and Nancy Birkner. Nanophase Transition Metal Oxides Show Large Thermodynamically Driven Shifts in Oxidation-Reduction Equilibria. *Science*, 330(6001) :199–201, August 2010.

[183] R.J. Lemire. *Chemical thermodynamics of iron, part 1*, volume 13A of *Chemical Thermodynamics*. J. Perrone, 2013.

[184] W. H. Qi and M. P. Wang. Size and shape dependent lattice parameters of metallic nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 7(1) :51–57, February 2005.

[185] Pb Johnson and Rw Christy. Optical-Constants of Transition-Metals - Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd. *Physical Review B*, 9(12) :5056–5070, 1974.

[186] Michel Pellarin, Michel Broyer, Jean Lerme, Marie-Ange Lebeault, Julien Ramade, and Emmanuel Cottancin. Plasmon resonances tailored by Fano profiles in silver-based core-shell nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(5) :4121–4133, February 2016.

[187] K. Chatterjee, S. Banerjee, and D. Chakravorty. Plasmon resonance shifts in oxide-coated silver nanoparticles. *Physical Review B*, 66(8) :085421, August 2002.

[188] A. Henglein. Colloidal silver nanoparticles : Photochemical preparation and interaction with O-2, CCl4, and some metal ions. *Chemistry of Materials*, 10(1) :444–450, January 1998.

[189] J. R. Davis and ASM International, editors. *Metals handbook*. ASM International, Materials Park, Oh, desk ed., 2nd ed edition, 1998.

[190] A. Triaud. www.astro.uni-jena.de.

[191] Delphine Manchon, Jean Lermé, Taiping Zhang, Alexis Mosset, Cécile Jamois, Christophe Bonnet, Jan-Michael Rye, Ali Belarouci, Michel Broyer, Michel Pellarin, and Emmanuel Cottancin. Plasmonic coupling with most of the transition metals : a new family of broad band and near infrared nanoantennas. *Nanoscale*, 7(3) :1181–1192, 2015.

[192] Mark Fox. *Optical properties of solids*. Number v. 3 in Oxford master series in condensed matter physics. Oxford University Press, Oxford ; New York, 2nd ed edition, 2010.

[193] G. Celep, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, L. Arnaud, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, M. Broyer, B. Palpant, O. Boisron, and P. Mélinon. Optical properties of copper clusters embedded in alumina : An experimental and theoretical study of size dependence. *Physical Review B*, 70(16), October 2004.

Titre : Spectroscopie optique et microscopie électronique environnementale de nanoparticules Ag-In et Ag-Fe en présence de gaz réactifs

Les nanoparticules (NPs) bimétalliques présentent des propriétés catalytiques très intéressantes qui justifient leur utilisation dans des procédés industriels de catalyse hétérogène. Leur structure (chimique, géométrique, électronique) est néanmoins susceptible d'évoluer dans des conditions environnementales réelles et modifier leurs propriétés. L'objectif de cette thèse pluridisciplinaire est de suivre la réactivité de ces NPs en atmosphère réactive contrôlée. Pour cela, on a développé un dispositif de spectroscopie *in situ* à modulation spatiale afin de suivre l'évolution de la structure sur une grande population de NPs via l'étude de leur résonance du plasmon de surface (RPS) localisée. Ces observations ont été couplées avec une approche locale (NPs individuelles) par microscopie électronique à transmission environnemental (MET-E).

La MET-E a permis de révéler des effets de composition et d'environnement sur la structure chimique de NPs Ag-In. Des alliages stables pauvres en indium se forment, puis une coquille d'oxyde d'indium dont l'épaisseur augmente avec la concentration atomique d'indium. D'autre part, des domaines de structures stables (cœur@coquille, Janus, système réduit) ont été mis en évidence selon les conditions locales de température et de pression d'hydrogène.

Enfin, l'oxydo-réduction de NPs Ag-Fe a été suivie *in situ* via l'étude de leur RPS. La MET, la plasmonique environnementale et les nombreuses simulations (réponse optique, simulations Monte-Carlo) suggèrent une ségrégation du fer et de l'argent avec une surface enrichie en argent. L'oxydation semble induire la diffusion du fer en surface, directement suivie de la formation de magnétite (Fe_3O_4).

Mots clés : Nanoparticules bimétalliques, argent, indium, fer, plasmonique, spectroscopie à modulation spatiale, microscopie électronique à transmission, *in situ*, restructuration.

Titre : Optical spectroscopy and electronic microscopy of Ag-In and Ag-Fe nanoparticles under controlled environment, in the presence of reactive gases

Bimetallic nanoparticles (NPs) are known to present interesting catalytic properties justifying their use in several industrial processes in the domain of heterogeneous catalysis. However, their (chemical, geometrical, electronical) structure may evolve under realistic reactive atmosphere, involving a modification of their properties. In this multidisciplinary work, the aim is focused on the surface reactivity monitoring of these NPs under controlled gaseous environment. For this purpose, we developed an *in situ* spectrophotometer based on spatial modulation to monitor the structure evolution of a large assembly of NPs through the study of their localized surface plasmon resonance (LSPR). This global approach has been coupled with a more local approach by environmental transmission electronic microscopy (E-TEM).

E-TEM observations have shown both composition and environmental effects on the chemical structure of Ag-In NPs. This structure evolves from a stable low-enriched indium alloy to a core@shell configuration with a shell composed of indium oxide as the indium atomic concentration increases. Furthermore, stable structure (core@shell, Janus, reduced system) domains were evidenced under reducing atmosphere, depending on the temperature and hydrogen pressure.

Lastly, Ag-Fe NP oxido-reduction was monitored *on* the new setup through LSPR modifications. MET observations, environmental plasmonics and simulations (optical response, Monte-Carlo simulations) suggest that these metals are initially segregated, with an enriched-silver surface. The exposure to an oxidative atmosphere seems to induce the diffusion of iron onto the surface, followed by the formation of magnetite (Fe_3O_4).

Key words: Bimetallic nanoparticles, silver, indium, iron, plasmonics, spatial modulation spectroscopy, transmission electronic microscopy, *in situ*, restructuring.

Institut Lumière Matière (ILM)
UMR5306 CNRS
Université Claude Bernard Lyon 1
Campus LyonTech – La Doua
Bâtiment Kastler, 10 rue Ada Byron
69622 Villeurbanne CEDEX, France