



HAL
open science

Synthèse et caractérisation d'agrégats bimétalliques pour la magnéto-plasmonique

Ophelliam Loiselet

► **To cite this version:**

Ophelliam Loiselet. Synthèse et caractérisation d'agrégats bimétalliques pour la magnéto-plasmonique. Optique [physics.optics]. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSE1033 . tel-01813117

HAL Id: tel-01813117

<https://theses.hal.science/tel-01813117v1>

Submitted on 12 Jun 2018

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 : 2018LYSE1033

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale ED 34
Matériaux

Spécialité de doctorat : Physique
Discipline : Matériaux, optique

Soutenue publiquement le 14/03/2018, par :
Ophelliam LOISELET

Synthèse et caractérisation d'agrégats bimétalliques pour la magnéto-plasmonique

Devant le jury composé de :

Journet-Gauthier Catherine, professeur, LMI université Lyon 1
Andreazza Caroline, professeur, ICMN université d'Orléans
Petit Christophe, professeur, UPMC Monaris université de Paris 6
Stephan Odile, professeur, LPS université Paris Sud
Jamet Matthieu, chargé de recherche, SPINTEC/INAC CEA de Grenoble
Tournus Florent, chargé de recherche, ILM université Lyon 1
Bellessa Joël, professeur, ILM université Lyon 1

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examineur
Directeur de thèse
Co-encadrant

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. X. PERROT

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Le travail de thèse est très difficile mais demeure instructif et très enrichissant sur le plan des connaissances scientifiques (savoir théorique, méthodes expérimentales, recherches bibliographiques etc) mais également sur le plan humain où l'on apprend à collaborer avec différentes personnalités tout au long du parcours. Ce travail a été rendu possible par le financement régional Auvergne-Rhône-Alpes ARC 6 qui soutient plusieurs laboratoires de la région et permet une diffusion plus large des sciences dures et humaines.

Je tiens tout d'abord à remercier Florent Tournus et Joël Bellessa de l'ILM pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet assez riche au niveau des thèmes de la physique abordés. J'ai pu avoir des discussions très intéressantes avec Florent au niveau de la physique théorique, les phénomènes de diffusion, le magnétisme et également en physique expérimentale comme en microscopie électronique. De même avec Joël, j'ai pu beaucoup échangé dans le domaine de la diffusion optique de manière très approfondie, contribuant largement à bâtir mes connaissances dans ce sujet. Je tiens à beaucoup remercier mes encadrants pour leur don de connaissances mais également pendant la rédaction de la thèse, qui demeure une tâche difficile. Leur aide a été indispensable pour me guider tout au long de ce travail. Je remercie également l'ensemble du jury pour la lecture du manuscrit et les discussions pendant la soutenance de thèse.

Dans la source de synthèse d'agrégats métallique, l'aide d'Olivier Boisron (ILM) et de Clément Albin (ILM) a été très précieuse également, je tiens donc à les remercier chaleureusement. Damien Leroy (ILM) et Robert Morel (Spintec, CEA de Grenoble) ont pu aussi beaucoup m'aider au niveau des mesures magnétiques, je tiens à les remercier pour les mesures et également pour les pistes de réflexions données. Je remercie aussi Nicholas Blanchard (ILM) pour son aide en microscopie électronique et tout ce qu'il a pu m'apprendre, avec Florent, sur ce vaste sujet. Au cours de la thèse j'ai pu mené différentes mesures dans plusieurs laboratoires : Spintec au CEA de Grenoble et le LPS d'Orsay. Je remercie beaucoup les membres de l'équipe d'accueil : notamment Matthieu Kociak, Katia March, Odile Stephan et Alfredo Campos pour les mesures et la bonne ambiance de travail pendant les journées d'expérimentations permises par le réseau de microscopie METSA. Au CEA de Grenoble je tiens à remercier Matthieu Jamet pour son accueil et les mesures d'effet Kerr, ainsi qu'Ariel Brénac, Robert Morel et Fabien Rortais avec qui j'ai pu beaucoup échangé sur divers sujets.

Je ne dois évidemment pas oublier les membres de l'ILM, avec qui j'ai pu beaucoup échangé, les doctorants comme les permanents, je remercie donc particulièrement tous les membres des équipes « Nanostructures Magnétiques » , « Matériaux et Nanostructures Photoniques » et « Agrégats et Nanostructures » ainsi que l'administration pour leur gentillesse et disponibilité.

Avant de faire une thèse je suis d'abord passé par la case des classes préparatoires, je tiens donc à remercier mes enseignants de physique et de mathématiques, plus particulièrement Anne Lécuyer et Axel Bergeron qui m'ont permis d'appréhender différents sujets avec confiance et rigueur mathématique. Également en école d'ingénieur, j'ai pu

bénéficier des cours d'une qualité assez exceptionnelle d'Anne-Sophie Cordan et de David Halley en mécanique quantique et physique de l'état solide, je les remercie beaucoup pour leur travail et leur pédagogie.

En dehors du travail scientifique, je remercie mes nouveaux amis Lyonnais qui m'ont permis de partager de beaux moments tout au long de la thèse. Mes parents, mon frère et ma tante m'ont toujours soutenu dans mon travail, parfois difficile à mener, et m'ont beaucoup aidé à garder le moral dans des moments difficiles, je les remercie donc chaleureusement.



Table des matières

1 Synthèse et structure des agrégats bimétalliques $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$	10
1.1 État de l'art sur la structure des agrégats bimétalliques	10
1.2 Source de production d'agrégats	13
1.3 Microscopie électronique en transmission et en diffusion : principe de la diffusion élastique d'électrons dans la matière	18
1.4 Diffusion inélastique d'électrons dans la matière	26
1.5 Structure des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ dans l'alumine	35
1.6 Structure des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ dans le carbone	54
2 Propriétés plasmoniques des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ en matrice d'alumine	69
2.1 Propriétés optiques des matériaux	69
2.2 Propriétés optiques des agrégats métalliques	73
2.3 Étude expérimentale d'absorption optique d'agrégats dans un film mince transparent	78
2.4 Simulation de la réponse optique d'agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ en matrice d'alumine	84
2.5 Spectroscopie UV-visible sur agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ dilués en matrice d'alumine	87
3 Propriétés magnétiques des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ en matrice d'alumine et de carbone	98
3.1 Propriétés magnétiques des agrégats	98
3.2 Méthodes de mesures magnétométriques	102
3.3 Mesures magnétométriques en SQUID DC	108
3.4 Mesures magnétiques d'agrégats dans une matrice d'alumine	114
3.5 Mesures magnétiques d'agrégats dans une matrice de carbone	124
4 Étude des propriétés électroniques des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ en matrice de carbone par spectroscopie électronique par perte d'énergie	130
4.1 Excitation électronique de basse énergie en STEM-EELS (domaine low-loss)	130
4.2 Mesures locales de plasmons sur des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ en spectroscopie électronique par perte d'énergie	139

TABLE DES MATIÈRES

4.3	Conclusion	152
A	Particules de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ synthétisées par une source magnétron	154
A.1	Contexte	154
A.2	Méthode de synthèse	154
A.3	Composition des agrégats	156
A.4	Mesures magnétiques et interactions inter-agrégats	156
A.5	Mesures d'effet Kerr magnéto-optique à différentes longueurs d'onde . . .	158

Introduction

Les propriétés d'absorption optique dans le domaine spectral du visible des nanoparticules plasmoniques (forte concentration du champ électromagnétique dans une particule) suscitent de l'intérêt au niveau de la recherche scientifique depuis quelques années : en effet la sélectivité de leur longueur d'onde de résonance plasmon est rendue possible en changeant leur taille, leur composition ou leur environnement. Elles offrent de grandes perspectives de par cette sélectivité, notamment au niveau de l'analyse biochimique (détection de ligands fixés à des nanoparticules d'or par mesures de spectroscopie optique) [1, 2]. Les nanoparticules magnétiques quant à elles, grâce à leur anisotropie, permettent de confiner sur des zones très petites (dizaine de nanomètres) des aimantations locales (bien que le blocage d'aimantation a lieu uniquement à basse température, c'est à dire inférieure à la température ambiante). La stabilité à température ambiante de leur moment magnétique peut amener une miniaturisation encore plus effective dans les domaines de stockage de l'information [3]. Les métaux nobles (or, argent) ont des propriétés optiques intéressantes, dues à leur forte conductivité électrique, puisqu'à l'échelle nanométrique ils possèdent une fine résonance plasmon dans le domaine du visible. Les matériaux magnétiques à l'échelle nanométrique quant à eux, comme les métaux de transition (Ni, Fe, Co) ou certaines terres rares (Tb), peuvent être polarisés magnétiquement et conserver leur moment magnétique grâce à leur anisotropie. Néanmoins, ce sont de mauvais conducteurs électriques et ils ne possèdent donc pas de résonance plasmon de surface (à part pour le nickel nanostructuré dans un certain rapport d'aspect [4]). En combinant un métal noble et un métal de transition au sein d'une nanoparticule on peut donc imaginer un système associant à la fois une forte résonance plasmon et un ordre ferromagnétique.

Dans la littérature, des études ont été menées sur des particules bimétalliques rassemblant un métal noble et un métal magnétique (FeAg, CoAg, NiAu, NiAg etc.) souvent pour des études structurales, parfois plasmoniques et magnétiques dans des gammes de taille variables allant de 1 à 10^2 nm [5, 6, 7, 8]. Ces différentes études s'inscrivent dans le domaine généralement appelé « magnéto-plasmonique ». Par exemple, l'équipe de Wang et al. ont pu mesurer une rotation Faraday exacerbée (phénomène de rotation de polarisation du champ électromagnétique) pour des particules de FeAg en 2010 [9] et de CoAg en 2011 [10], due à la présence de l'argent qui augmente considérablement l'activité magnéto-optique des agrégats magnétiques. On trouve aussi dans la littérature des moyens différents pour mesurer des effets de type magnéto-plasmoniques comme l'utilisation de métaux magnétiques nanostructurés en empilement, lithographiés avec un métal noble [11]. Certains matériaux magnétiques ont une résonance plasmon en dehors du domaine de longueurs d'ondes du visible, que l'on peut ramener dans le visible en modifiant leur rapport d'aspect : des études d'effet Kerr (en champ magnétique et en spectroscopie) ont été menées à la fois sur des nanodisques et nanoellipses de nickel d'environ 100 nm organisés aléatoirement sur un substrat [12, 13]. Les mêmes études ont été menées sur des réseaux périodiques d'ellipses de Nickel par M. Kataja [4] : l'idée était alors d'étudier l'activité magnéto-optique des nanoparticules de nickel, avec un rapport

d'aspect adéquat, couplées électriquement (couplage dipolaire) les unes avec les autres produisant des résonances plasmons modulables avec un champ magnétique extérieur. D'autres effets de types magnéto-plasmoniques utilisant la propagation de plasmons de surface (SPP pour surface plasmon polariton) sur des couches alternées d'or et de cobalt ont été investigués par G. Armelles, révélant la possibilité de moduler le vecteur d'onde d'un plasmon propagatif en utilisant un champ magnétique oscillant [14].

Nous nous intéressons dans cette étude à la synthèse et à la caractérisation d'agrégats bimétalliques de très petite taille (inférieure à 10 nm) combinant des propriétés magnétiques et plasmoniques. Nous avons choisi les systèmes CoAu et CoAg après des résultats de recherche préliminaires effectués par Florent Tournus à l'ILM. Ces métaux sont non miscibles et de manière intuitive (bien que cela soit vérifié théoriquement [15] et expérimentalement [6]) peuvent permettre de séparer les propriétés magnétiques du cobalt et plasmonique du métal noble tout en bénéficiant d'une grande interface entre les deux matériaux (rapport surface sur volume important). Nous étudions plus particulièrement l'influence de la stœchiométrie (proportion cobalt/métal noble) et de l'environnement (matrice hôte) sur les propriétés de ces nanoparticules. Un panel de différentes méthodes de mesure et de caractérisation a été utilisées et sera présenté tout au long du manuscrit en rappelant certains principes théoriques fondamentaux pour la compréhension des résultats obtenus.

Cette thèse a débuté en octobre 2014 et a été financée par la région Auvergne Rhône-Alpes dans le cadre de l'ARC 6 (communauté de recherche académique de Rhône-Alpes) avec deux équipes de l'ILM (Institut Lumière Matière, université Lyon 1, unité mixte de recherche 5306) : Nanostructures Magnétiques (V. Dupuis) et Matériaux et Nanostructures Photoniques (J. Bellessa). Elle est dirigée par Florent Tournus (équipe Nanostructures Magnétiques) et co-encadrée par Joël Bellessa. Nous synthétisons au PLYRA (plateforme Lyonnaise de recherche sur les agrégats) à l'ILM, par une méthode d'ablation laser sous ultra-vide, des nanoparticules composites (avec la possibilité d'un tri en masse) encapsulées dans des matériaux solides (qu'on appelle matrices) par une technique de sublimation via un canon à électrons. Différents types de mesures sont effectuées au sein de notre laboratoire : des mesures magnétiques de très grande précision, de la spectroscopie optique et de la microscopie électronique en transmission. D'autres mesures de spectroscopie électronique localisées (STEM-EELS, avec une résolution atomique) ont été effectuées au laboratoire de physique des solides d'Orsay dans le cadre du réseau METSA. Quelques travaux parallèles ont pu également être réalisés dans le laboratoire Spintec du CEA de Grenoble.

Le plan de la thèse s'articule en quatre parties permettant de confirmer les hypothèses émises au fur et à mesure dans le document :

- Après un état de l'art succinct, le premier chapitre présentera la méthode de fabrication et la structure des agrégats dans les matrices d'alumine et de carbone à travers plusieurs outils de microscopie électronique : le TEM (Transmission Electron Microscopy, étude de plans atomiques, morphologie), l'HAADF (High Angle Annular Dark Field, contraste en numéro atomique, étude de plans) et la méthode de cartographie chimique STEM-EELS (Scanning Transmission Elec-

- tron Microscopy - Electron Energy Loss Spectroscopy).
- Le second chapitre concernera les mesures de spectroscopie en matrice d'alumine, avec une étude portant sur la comparaison des agrégats de CoAg et CoAu avec des stœchiométries différentes ainsi que l'effet du cobalt sur la résonance plasmon et le lien avec leur structure observée en microscopie électronique.
 - Le troisième chapitre va se pencher sur les propriétés magnétiques des agrégats : la proportion de couche morte (qui révèle la capacité ou non d'une matrice à protéger le cobalt de l'oxydation) ainsi que l'anisotropie magnétique, qui dépend à la fois du métal noble (or, argent) mais aussi fortement de la matrice hôte
 - Le quatrième chapitre traitera de mesures plus complexes effectuées à Orsay sur des agrégats encapsulés en matrice de carbone : des mesures de résonances plasmons sur les agrégats de CoAg et CoAu. Ces mesures demeurent originales mais difficiles de par la nature bimétallique et la petite taille des particules sondées par le microscope. Nous aboutirons à une conclusion comparant les différents systèmes de nanoparticules bimétalliques, ainsi que des perspectives pour de prochaines mesures de type magnéto-optique (Kerr, Faraday, dichroïsme magnétique circulaire en UV-Visible).

Bien que nous ayons pu réaliser notre caractérisation des différents agrégats et que nous soyons parvenus à cartographier des résonances plasmons sur des particules uniques, nous avons néanmoins rencontré quelques difficultés dans ce travail. En effet, un incendie survenu en janvier 2015 au PLYRA nous a privé d'une partie des installations de source d'agrégats, seule une source d'agrégats triés en masse et à taux de dépôt relativement faible était disponible pendant deux ans. Cependant, nous avons pu avoir accès à une source d'agrégats non triés en octobre 2016 avec des taux de dépôts plus élevés, ce qui a permis de réaliser des échantillons d'agrégats contenant assez de matière pour effectuer des mesures optiques. Cette thèse a pu aussi donner naissance à quelques travaux parallèles en collaboration avec le laboratoire Spintec (anciennement INAC) du CEA de Grenoble : un projet sur des agrégats de CoAg réalisés sur une source de type magnétron ainsi que des mesures optiques, basées sur le couplage dipolaire plasmonique, de nanodisques de nickel lithographiés, s'inspirant des travaux de W. Barnes [16] (réseaux de nanoparticules d'or) et M. Kataja [4] (réseaux de nanoparticules de nickel).

Notations mathématiques, abréviations :

\mathbf{E}	vecteur E (champ électrique en optique)
\mathbf{E}^\dagger	adjoint du vecteur E
\mathbf{k}	vecteur d'onde (en optique et microscopie)
$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$	produit scalaire des vecteurs A et B
$\mathbf{A} \otimes \mathbf{B}$	produit dyadique des vecteurs A et B
∇	opérateur gradient
Δ	opérateur Laplacien
ω	fréquence angulaire exprimée en électron-volt (en optique et EELS)
e	charge élémentaire en Coulomb
m_e	masse de l'électron
\hbar	constante de Planck divisée par 2π
ψ	notation fonction d'onde
Z	numéro atomique (contraste en microscopie)
μ	moment magnétique
M_s	aimantation à saturation
K_{eff}	constante d'anisotropie magnétique effective uni-axiale
B	champ magnétique appliqué (utilisé pour les courbes de cycle en champ)
ϵ_0	permittivité du vide
χ	susceptibilité magnétique et notation méthode des moindres carrés
(x, y, z)	repère cartésien
(q_x, q_y, q_z)	repère cartésien espace réciproque
(ρ, ϕ, z)	repère cylindrique : $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$, $\tan(\phi) = y/x$
(q_ρ, ϕ, q_z)	repère cylindrique espace réciproque : $q_\rho = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$
(r, θ, ϕ)	repère sphérique : $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, $\tan(\theta) = \sqrt{x^2 + y^2}/z$, $\tan(\phi) = y/x$
Co@Ag	cœur de cobalt dans une coquille d'argent
Co dans Ag	agrégat de cobalt dans une matrice d'argent

Chapitre 1

Synthèse et structure des agrégats bimétalliques $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$

Dans ce chapitre, nous allons commencer par décrire l'état de l'art sur la structure des nanoparticules étudiées puis présenter la source d'agrégats utilisée pour synthétiser la totalité des échantillons réalisés. Il existe plusieurs types de sources d'agrégats par voie physique sous vide comme celles utilisant la pulvérisation magnétron de cibles de matériaux solides [17] ou par pulvérisation de matériaux par un laser pulsé (revue de ce type de source dans [18]). Dans le cas de notre étude, il s'agit d'une source de particules par ablation laser [19], produisant des agrégats à partir d'atomes en phase vapeur dans une chambre de nucléation. Les détails de la synthèse des agrégats seront fournis dans ce début de chapitre, puis nous étudierons la structure des agrégats après avoir introduit certains outils mathématiques de microscopie électronique par transmission et par diffusion aux grands angles.

1.1 État de l'art sur la structure des agrégats bimétalliques

Il existe différents types d'arrangements atomiques possibles au sein d'une nanoparticule composées de deux espèces chimiques. Les interactions inter-atomiques (interactions entre atomes de la particule, énergie de surface, milieu environnant) ainsi que la cinétique de réaction pendant la synthèse vont déterminer ces arrangements. Expérimentalement, les diagrammes de phase des métaux CoAu et CoAg indiquent clairement qu'ils sont non miscibles à l'état massif [20, 21].

On peut citer trois types d'arrangements atomiques fréquemment rencontrés dans les nanoparticules bimétalliques : les alliages, la configuration Janus et cœur/coquille (voir figure 1.1).

D'autres configurations plus complexes peuvent être rencontrées comme les « anneaux d'oignons » ou d'autres encore plus inhomogènes. Il est possible théoriquement

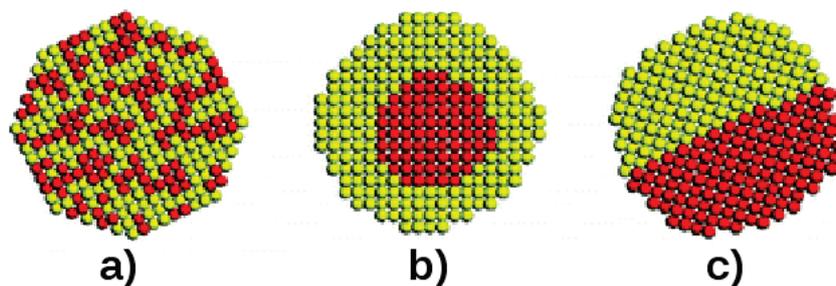


FIGURE 1.1: Schémas de différents arrangements atomiques : a) alliage, b) cœur/coquille, c) Janus

de déterminer la structure d'un agrégat dans le vide grâce à des calculs de physique statistique comme ceux des méthodes dites Monte-Carlo. Ces méthodes permettent de déterminer les structures théoriques à l'équilibre thermodynamique en utilisant les potentiels inter-atomiques tabulés à partir de mesures ou de calculs de type DFT.

Sur l'image de la figure 1.2 présentant des résultats de simulation Monte-Carlo de R. Ferrando [22] on voit que les structures d'équilibre des agrégats de CoAg et CoAu sont de type cœur/coquille : le cobalt au cœur et le métal noble en coquille. Pour les grandes concentrations de cobalt, on note quand même que le cœur a tendance à s'excentrer.

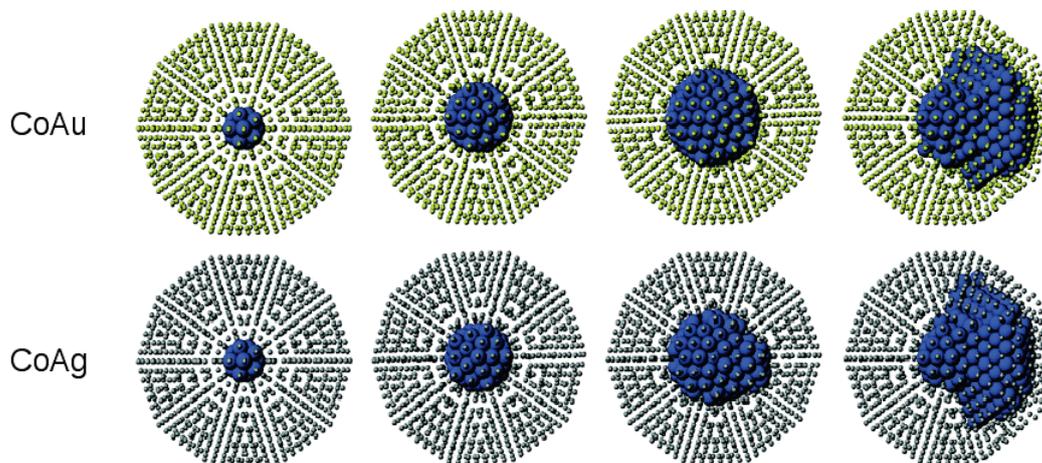


FIGURE 1.2: Résultats de simulations Monte-Carlo pour déterminer la structure d'équilibre des agrégats (de 1415 atomes soit $D \sim 3$ nm) de CoAg et CoAu pour différentes concentration de cobalt extraits de [22] : cobalt en bleu, argent en gris et or en jaune

Néanmoins cette configuration théorique est à considérer uniquement dans le vide et à l'équilibre thermodynamique.

En effet, dans les études expérimentales disponibles dans la littérature, les particules

sont synthétisées dans différents milieux et subissent par conséquent des contraintes environnementales (comme par exemple l'oxydation). En effet les particules peuvent être déposées sur une surface et non protégées, diluées dans un solvant ou encapsulées en matrice solide (notre cas d'étude) : les contraintes liés à leur environnement diffèrent selon les méthodes de synthèse. De plus la méthode de synthèse ne permet pas nécessairement aux particules d'atteindre leur structure d'équilibre, c'est un facteur supplémentaire important à prendre en compte.

Ces différents facteurs ne sont pas forcément inclus dans les simulations et c'est pourquoi il faut pouvoir analyser les résultats expérimentaux sur d'autres types d'agrégats de CoAg et CoAu.

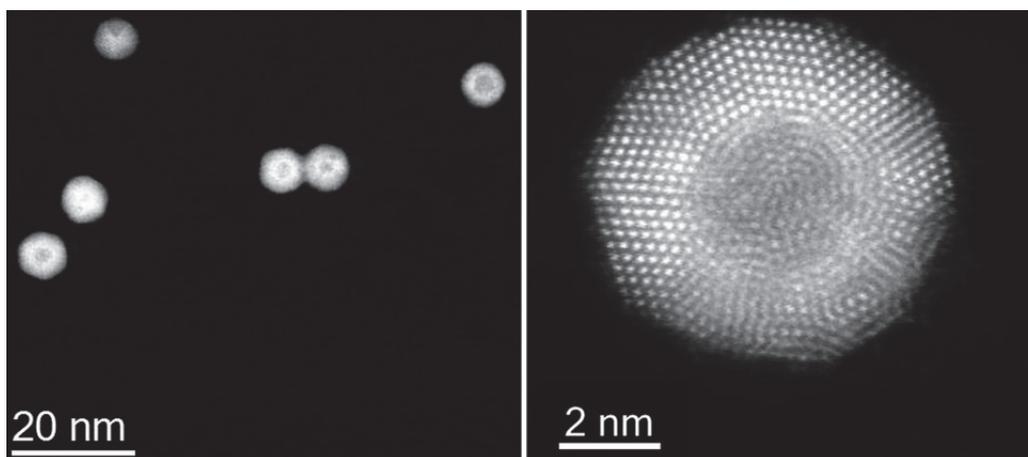


FIGURE 1.3: Images STEM-HAADF basse (gauche) et haute résolution (droite) issus de [6] d'agrégats de CoAu cœur/coquille non protégés et synthétisés par voie chimique

Sur les images HAADF d'agrégats de CoAu synthétisés par voie chimique de la figure 1.3, on remarque que l'intensité diffusée (principe de l'imagerie en grand angle STEM-HAADF) est plus forte en périphérie qu'au centre de la particule : cette différence s'explique par le plus fort numéro atomique de l'or par rapport à celui du cobalt (nous discuterons de cette propriété plus tard dans le manuscrit). On voit alors que sur cette image, l'or est à l'extérieur et le cobalt à l'intérieur de la particule, conformément à la théorie prévoyant la structure d'équilibre Co@Au (Co au cœur et Au en coquille). En revanche, sur l'agrégat de CoAg synthétisé par voie physique de l'image TEM (microscopie électronique en transmission) de la figure 1.4, on voit que la morphologie est de type Janus mais pas coeur/coquille, contrairement à la théorie. De plus le cobalt étant situé à l'extérieur de l'agrégat (non protégé) est soumis à l'influence de l'oxygène et s'oxyde en CoO.

La structure des agrégats de CoAg et CoAu n'est pas facilement prévisible. En effet selon les résultats expérimentaux observés, elle dépend de l'environnement de l'agrégat (qui peut oxyder le cobalt ou le métal noble), de la taille mais aussi de la méthode de synthèse (qui comprend aussi la cinétique de réaction). Dans notre cas d'étude, ces trois

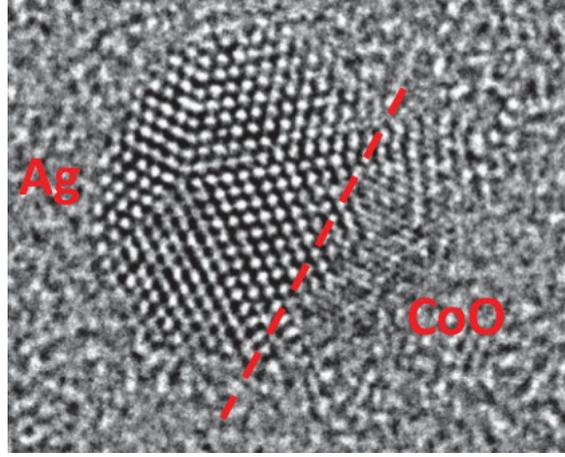


FIGURE 1.4: Image TEM haute résolution d'un agrégat de CoAg ($D \sim 3$ nm, [23]) non protégé de morphologie Janus et synthétisé par voie physique (évaporation sous vide) issu de [23]. Le cobalt est ici oxydé en CoO

facteurs jouent un rôle : la méthode de synthèse (par voie physique, décrite par la suite), la taille (inférieure à 10 nm) ainsi que l'environnement (matrices solides de matériaux amorphes).

1.2 Source de production d'agrégats

1.2.1 Résumé du fonctionnement de la source d'agrégats

Les particules étudiées ont été synthétisées par une source physique utilisant une méthode de dépôt de faisceau d'agrégats à basse énergie (LECBD pour Low Energy Cluster Beam Deposition en anglais) via un laser (Nd :YAG) pulsé. Cette méthode a l'avantage de pouvoir travailler sous vide poussé, en effet, la nucléation des agrégats a lieu sous une pression d'air inférieure à $\sim 10^{-5}$ mbar et le dépôt des agrégats peut s'effectuer sous vide ($P \sim 10^{-6}$ mbar) ou ultra-vide ($P \sim 10^{-9} - 10^{-8}$ mbar). Le diamètre des agrégats produits est en général compris entre 1 et 10 nm. La technique LECBD consiste à sublimer un barreau métallique sous vide via un laser pulsé. Les vapeurs métalliques ainsi obtenues se condensent dans une chambre, dite de nucléation, grâce à la présence d'un gaz neutre au sein de cette chambre. Les collisions entre les atomes en phase gazeuse et leur condensation produisent des agrégats d'atomes, phénomène décrit par le modèle de l'équation de coagulation de Schmoluchowski (plus d'informations sur la nucléation des agrégats dans [24]). Ce modèle prédit la distribution statistique du nombre d'atomes par agrégat n_{atomes} comme une distribution log-normale. Or on a :

$$n_{\text{atomes}} \propto m_{\text{agrégat}} \propto D_{\text{agrégat}}^3 \quad (1.1)$$

Avec $m_{\text{agrégat}}$ la masse d'un agrégat. La distribution de diamètres $D_{\text{agrégat}}$ (appropi-

mation des agrégats de forme quasi-sphérique) suit alors également une distribution log-normale. Les agrégats ainsi formés par les collisions peuvent sortir de la chambre de nucléation, étant entraînés par le flux de gaz neutre et sortent de cette chambre via une buse produisant une détente supersonique. Le centre du jet d'agrégats est filtré par un écorceur et accéléré par la différence de pression de part et d'autre de l'écorceur (voir figure 1.5, $P_A < P_B$) donnant lieu à une détente supersonique. La vitesse moyenne des agrégats en sortie de la buse est d'environ 600 m/s, d'après des mesures expérimentales de temps de vol pour des agrégats d'aluminium [25]. Un système de spectrométrie de masse est utilisé pour trier les agrégats selon leur taille, en utilisant la relation (dans le cas d'agrégats quasi-sphériques) : $m = \rho\pi D^3/6$, avec ρ la masse volumique du matériau de l'agrégat. Les ions chargés positivement (environ 95% d'agrégats sont neutres et 5% ionisés) sont déviés vers une chambre sous ultra-vide où ils se déposent sur un substrat et sont recouverts d'une matrice sublimée par un canon à électron (voir figure 1.5). Les agrégats neutres sont récupérés dans l'axe de leur trajectoire initiale (en sortie de l'écorceur) sur un substrat placé lui aussi à 45 degrés de manière à effectuer un co-dépôt avec une matrice (voir figure 1.5).

Types d'agrégats synthétisés

La stœchiométrie et la composition du barreau déterminent entièrement la composition des agrégats (en ne tenant pas compte des phénomènes de contaminations éventuels qui peuvent avoir lieu pendant le dépôt). Les barreaux utilisés pendant cette étude sont $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$, avec x le pourcentage atomique (prenant les valeurs nominales 20% et 50%).

Agrégats non triés en diamètre

En sortie de l'écorceur, les agrégats neutres (en bleu sur la figure 1.5) ne sont pas déviés par le quadripôle et sont récoltés sur un substrat situé dans l'axe du jet d'agrégats. Les agrégats neutres sont déposés sous un vide secondaire ($P_B \sim 10^{-6}$ mbar). Leur distribution de diamètres est la même que celle en sortie de l'écorceur et est donc de type log-normale. Le taux de dépôt d'agrégats est appréciable et atteint environ 0,1 à 0,5 nm/min (d'épaisseur équivalente à une couche mince de métal mesurée par une balance à pastille de quartz).

Agrégats triés en diamètre

Un déviateur quadripolaire est utilisé pour dévier les agrégats ionisés (négativement sur le schéma) vers l'enceinte de dépôt sous ultra-vide (dans de bonnes conditions de dépôt, $P_{UHV} \sim 10^{-9}$ mbar). Un agrégat de masse m et de charge q (en général $|q|$ vaut une charge élémentaire) effectue un mouvement plan dans le quadripôle électrostatique lorsque sa vitesse initiale \mathbf{v}_0 en sortie de l'écorceur est contenue dans le plan xOy (plan de la figure 1.5). La position d'un agrégat est repérée par le vecteur $\boldsymbol{\rho}(t)$ et est soumis au champ électrostatique de quatre quart de cylindre (approximé ici par des cylindres

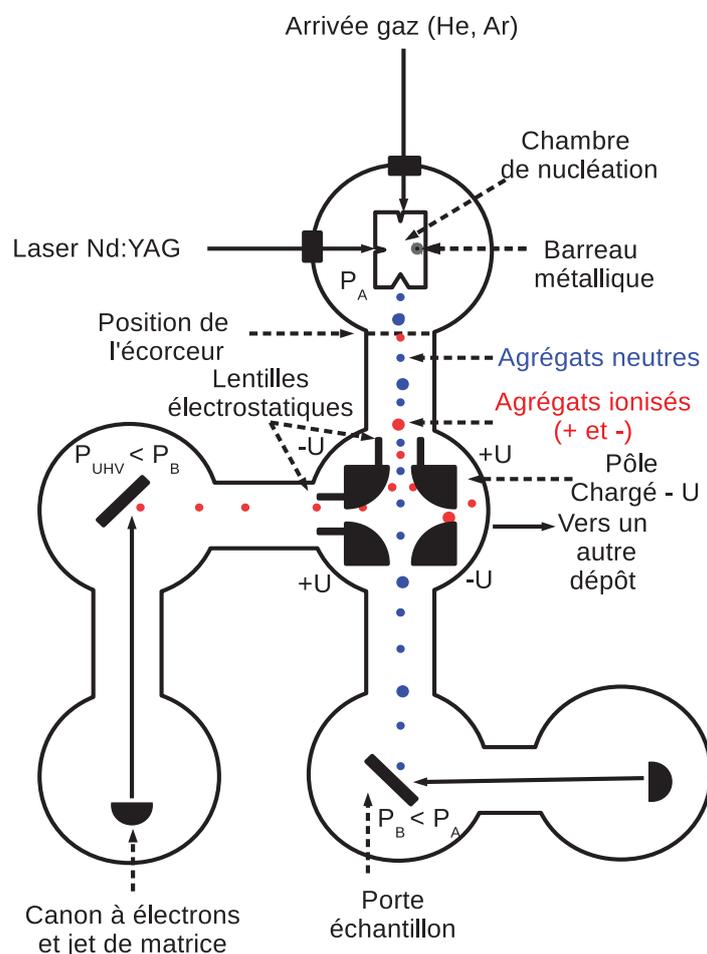


FIGURE 1.5: Schéma de la source d'agrégats utilisée pour cette étude. Le déviateur électrostatique quadripolaire est représenté par les quatre quarts de cylindres chargés au potentiel $\pm U$. On distingue les agrégats neutres (en bleu) n'étant pas déviés par le quadripôle des agrégats ionisés déviés à gauche (anions) ou à droite (cations) de la direction du jet incident d'agrégats. Les Pressions sont indiquées par P et un indice faisant référence aux deux enceintes de dépôt (sous vide secondaire P_B et sous ultra-vide P_{UHV}) et à l'enceinte contenant la chambre de nucléation (P_A)

entiers, soit à l'ordre monopolaire) disposés en quadripôle mis au potentiel $\pm U$ (en général $|U|$ prend les valeurs de 150 V pour les plus petits agrégats à 1200 V pour les plus gros, qui demeurent néanmoins très minoritaires [26]).

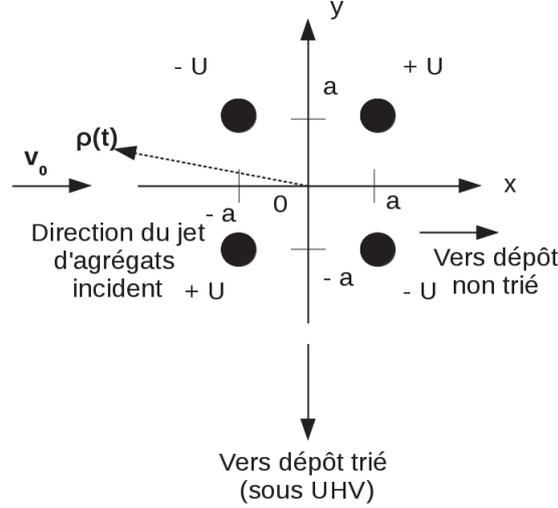


FIGURE 1.6: Schéma du déviateur quadripolaire, chaque pôle est représenté par un cylindre de génératrice infinie contenue dans l'axe Oz . La position de l'agrégat est repérée par le vecteur $\rho(t)$.

L'équation du mouvement s'écrit pour $\rho(t) = x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y$ (seconde loi de Newton) :

$$m \frac{d^2 \rho(t)}{dt^2} = -q \nabla V_T(x, y) \quad (1.2)$$

avec $V_T(x, y)$ le potentiel électrique total créé par les quatre cylindres. Le potentiel extérieur V_c d'un cylindre infini (ou bien de rayon très petit devant sa génératrice) centré en 0 s'écrit comme $V_c(\rho) = 2A \ln \rho$, avec A une constante à déterminer par un potentiel de référence à des coordonnées de référence. Pour un cylindre de génératrice (toujours parallèle à l'axe Oz) centré au point de coordonnées (x_0, y_0) le potentiel créé au point (x, y) s'écrit :

$$V_c(x, y) = A \ln [(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2] \quad (1.3)$$

Le potentiel extérieur total créé par l'ensemble des cylindres disposés comme sur la figure 1.6 s'écrit (on garde la même polarité que sur la figure 1.6) :

$$V_T(x, y) = A \ln \frac{[(x - a)^2 + (y - a)^2] [(x + a)^2 + (y + a)^2]}{[(x - a)^2 + (y + a)^2] [(x + a)^2 + (y - a)^2]} \quad (1.4)$$

L'équation de Newton (1.2) se réécrit projetée sur Ox :

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{2qA}{m} \left[\frac{x - a}{(x - a)^2 + (y - a)^2} + \frac{x + a}{(x + a)^2 + (y + a)^2} - \frac{x - a}{(x - a)^2 + (y + a)^2} - \frac{x + a}{(x + a)^2 + (y - a)^2} \right] \quad (1.5)$$

On trouve la même équation projetée sur Oy en permutant x et y dans l'équation (1.5). On peut résoudre numériquement l'équation (1.5) pour x et y avec les conditions initiales sur $\rho(0)$ et la valeur de \mathbf{v}_0 . La trajectoire d'un agrégat ,de position initiale $(x(0) = -4a, y(0) = 0)$ et de vitesse initiale $(v_x(0) = v_0 \cos \phi_0, v_y(0) = v_0 \sin \phi_0)$ avec $\phi_0 \simeq 5^\circ$, est tracée sur la figure 1.7 pour plusieurs valeurs de $\frac{2qA}{m}$. En plus du déviateur, on ajoute des lentilles électrostatiques pour condenser le faisceau d'agrégats (figure 1.5). Le dispositif complet (déviateur et lentilles) est très sensible et demande à l'utilisateur un temps de réglage important. De plus le faible taux d'agrégats (environ 20 fois plus faible que dans le cas du non trié, selon les tailles désirées) rend très difficile les dépôts longs.

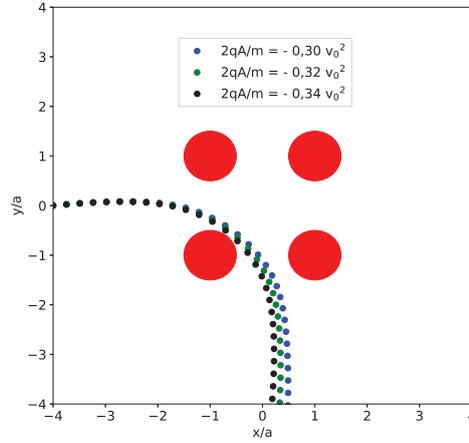


FIGURE 1.7: Trajectoire d'un agrégat ionisé de charge q (négative) et de masse m traversant le quadripôle électrostatique composé de quatre cylindres de rayon $b = a/2$. Une résolution numérique de type Runge-Kutta a été utilisée pour résoudre les deux équations différentielles, avec un pas de temps de $10a/v_0$.

Le schéma de fonctionnement de ce déviateur électrostatique est très approximatif et n'est présenté ici que pour fournir des ordres de grandeur. En effet, des études complètes avec des calculs numériques plus poussés ont été réalisées dans [26] en prenant en compte la géométrie exacte du quadripôle ainsi que l'effet des lentilles électrostatiques d'entrée et de sortie. Des mesures expérimentales à partir de détecteurs de charge à micro-canaux et des calculs numériques ont pu aussi montrer la géométrie de la coupe du faisceau de particules (approximativement elliptique de quelques millimètres de diamètre moyen et quasi-homogène en intensité) présentées dans [26].

1.3 Microscopie électronique en transmission et en diffusion : principe de la diffusion élastique d'électrons dans la matière

Afin de pouvoir déterminer la géométrie, la structure cristallographique ainsi que l'arrangement chimique des agrégats étudiés, on utilise des techniques de microscopie électronique. Les microscopes optiques étant limités par la diffraction, leur résolution est limitée à environ 10^2 nm. Dans le cas des microscopes électroniques à transmission (détection d'électrons transmis par un échantillon, TEM en anglais) ou bien dans le cas des microscopes électroniques à détecteurs annulaires (détection d'électrons diffusés aux grands angles par un échantillon, HAADF en anglais) la résolution peut atteindre des valeurs de l'ordre de 1 Å, ou légèrement inférieures. Ces différentes techniques permettent, entre autres, de distinguer certains plans d'atomes dans les structures périodiques et de différencier les espèces atomiques en fonction de leur interaction avec le faisceau d'électrons incidents.

1.3.1 Section efficace de diffusion élastique

Diffusion par un seul atome

Le nombre d'électrons transmis ou diffusés par un échantillon est directement lié aux numéros atomiques des espèces rencontrées pendant la diffusion. En occultant pour le moment le phénomène d'interférences entre électrons diffusés, on souhaite déterminer l'intensité diffusée par des atomes de différentes espèces et de manière incohérente (dans le cas d'une particule de structure cristalline, il faut prendre en compte les interférences entre les électrons diffusés). Pour des échantillons (grilles ou membranes pour la microscopie électronique en transmission) contenant des agrégats encapsulés dans une fine couche de matrice (dans notre cas : carbone ou alumine amorphe) d'environ 5 nm d'épaisseur, on considère en approximation que les électrons du faisceau subissent au plus une diffusion unique lors de leur traversée. Dans ce cadre, on peut évaluer approximativement la dépendance en numéro atomique Z de l'intensité transmise (en TEM) ou diffusée (en détection HAADF). Les phénomènes de diffusion étudiés par ces techniques expérimentales sont d'origine élastique majoritairement (conservation de l'énergie de l'électron incident ou de la norme de son vecteur d'onde associé dans les calculs), les diffusions inélastiques impliquant des transitions de niveaux électroniques ou des excitations électroniques de couches externes restent minoritaires [27]. La diffusion élastique d'un électron non-relativiste par un atome de numéro atomique Z peut-être décrite par la mécanique quantique, l'objectif étant de déterminer la section efficace différentielle de diffusion élastique $\frac{d\sigma_e}{d\Omega}(\theta)$. Pour cela, on décrit l'onde totale de l'électron diffusant sur un atome placé en ($r = 0$) comme la superposition de l'état incident, représenté par une onde plane de vecteur d'onde \mathbf{k}_{inc} , et l'état diffusé représenté par une onde sphérique avec une dépendance angulaire $f(\theta)$ (dans une notation analogue à celle utilisée en optique au chapitre 3), où θ est l'angle entre la direction d'incidence et une direction de diffusion (voir figure 1.8). On écrit la fonction d'onde ψ_T associée à cet état de superposition au

point \mathbf{r} en repère sphérique (r, θ, ϕ) :

$$\psi_T = \psi_{\text{inc}} + \psi_{\text{dif}} = \exp(i\mathbf{k}_{\text{inc}} \cdot \mathbf{r}) + f(\theta) \frac{\exp(ikr)}{r} \quad (1.6)$$

Avec ($k = \|\mathbf{k}_{\text{inc}}\|$) car la diffusion est élastique. En mécanique quantique, la section efficace différentielle de diffusion est définie par les courants de probabilités associés aux fonctions d'ondes de l'état incident et de l'état diffusé [28] :

$$\left(\frac{d\sigma_e}{d\Omega}(\theta) \right) d\Omega = \frac{\mathbf{J}_{\text{dif}} \cdot d\mathbf{S}}{\|\mathbf{J}_{\text{inc}}\|} = \frac{(J_{\text{dif}})_r r^2 d\Omega}{\|\mathbf{J}_{\text{inc}}\|} \quad (1.7)$$

Où $d\mathbf{S}$ est la surface infinitésimale d'une sphère de rayon r (représentant la région d'observation en champ lointain où $r \rightarrow \infty$, voir sur la figure 1.8), $d\Omega$ est l'angle solide associé, \mathbf{J}_{dif} et \mathbf{J}_{inc} sont les courants de probabilités associés respectivement aux états ψ_{dif} et ψ_{inc} . On rappelle la définition du courant de probabilité associé à chaque état :

$$\mathbf{J}_{\text{inc}} = \frac{\hbar}{2im_e} (\psi_{\text{inc}}^* \nabla \psi_{\text{inc}} - \psi_{\text{inc}} \nabla \psi_{\text{inc}}^*) \quad (1.8)$$

$$\mathbf{J}_{\text{dif}} = \frac{\hbar}{2im_e} (\psi_{\text{dif}}^* \nabla \psi_{\text{dif}} - \psi_{\text{dif}} \nabla \psi_{\text{dif}}^*) \quad (1.9)$$

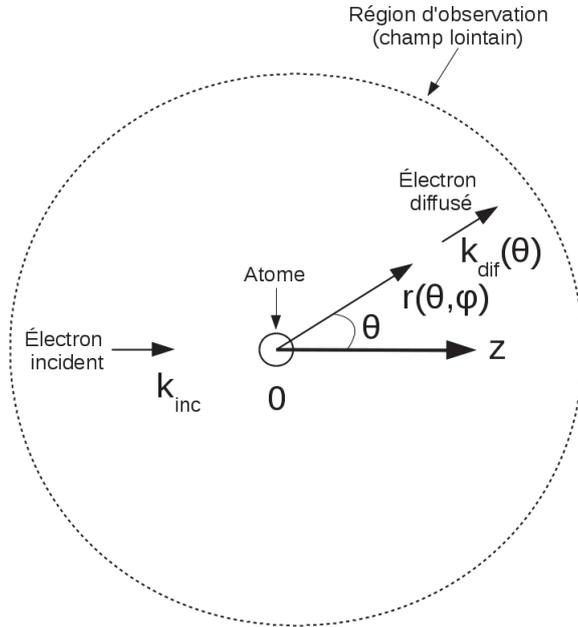


FIGURE 1.8: Diffusion d'un électron de vecteur d'onde \mathbf{k}_{inc} par un atome placé au point $r = 0$ dans une direction θ . La sphère en pointillé représente la région d'observation, intermédiaire nécessaire pour la détermination de la section efficace de diffusion.

À partir des équations (1.6), (1.8) et (1.9) on peut déterminer les courants de probabilités en champ lointain ($r \rightarrow \infty$), on trouve :

$$\mathbf{J}_{\text{inc}} = \frac{\hbar}{m_e} \mathbf{k}_{\text{inc}} \quad (1.10)$$

$$\mathbf{J}_{\text{dif}} \simeq \frac{\hbar k}{m_e} \frac{|f(\theta)|^2}{r^3} \mathbf{r} \quad (1.11)$$

On peut en déduire à partir de sa définition (1.7) la section efficace différentielle de diffusion :

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega}(\theta) = |f(\theta)|^2 \quad (1.12)$$

On définit la section efficace de diffusion σ_e en intégrant l'expression de l'équation (1.12) sur l'angle solide Ω de la sphère :

$$\sigma_e = \iint \frac{d\sigma_e}{d\Omega}(\theta) d\Omega = 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \sin \theta d\theta \quad (1.13)$$

On peut directement relier la grandeur σ_e à l'intensité transmise en TEM, qui est majoritairement responsable du contraste en intensité observé (bien que cela dépende également du phénomène d'interférence et de la différence des numéros atomiques des constituants).

Interférences entre atomes diffuseurs

Les nanoparticules métalliques étudiées présentent des structures cristallines ou amorphes (ça peut être le cas lors d'une réaction avec la matrice environnante ou bien d'une oxydation). Dans une structure cristalline, on doit considérer la somme des électrons diffusés par chaque atome du cristal. L'organisation périodique du cristal provoque des phénomènes d'interférences entre électrons diffusés. Ce sont les observations en microscopie électronique de ces interférences qui permettent de déterminer la structure cristalline des nanoparticules (dans un premier temps, l'étude des distances entre différents plans atomiques, appelées distances inter-réticulaires). Dans le cas d'une diffusion d'un électron incident (onde plane pouvant modélisée un faisceau d'électrons) par un arrangement périodique d'atomes placés aux points \mathbf{r}_j et de facteurs de diffusion atomique $f_j(\theta)$, l'état stationnaire de diffusion totale $\psi_{\text{dif,T}}$ s'écrit au point d'observation \mathbf{r} (toujours dans le cadre où on néglige les diffusions successives) :

$$\psi_{\text{dif,T}} = \sum_j f_j(\theta) \frac{\exp(ik\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|)}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|} \exp(i\mathbf{k}_{\text{inc}}\mathbf{r}_j) \quad (1.14)$$

En champ lointain ($r \gg r_j$) on peut réécrire cette équation (en développant la phase : $\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\| \simeq r - \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{r}_j$) :

$$\psi_{\text{dif,T}} \simeq \frac{\exp(ikr)}{r} \sum_j f_j(\theta) \exp[i(\mathbf{k}_{\text{inc}} - \mathbf{k}_{\text{dif}}) \cdot \mathbf{r}_j] = \frac{\exp(ikr)}{r} F(\theta) \quad (1.15)$$

Avec $\mathbf{k}_{\text{dif}} = k \frac{\mathbf{r}}{r}$ le vecteur d'onde de l'état diffusé. En utilisant la définition donnée en (1.12) et par identification avec l'équation (1.27), la section efficace différentielle de diffusion lors de la diffusion sur une structure atomique périodique s'écrit :

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega}(\theta) = |F(\theta)|^2 \quad (1.16)$$

1.3.2 Facteur de diffusion atomique

On peut déterminer le facteur de diffusion $f(\theta)$ qui résulte de l'interaction Coulombienne entre l'électron incident et le noyau de l'atome diffuseur. En effet, la différence de masse entre celle d'un électron et celle des protons étant tellement importante que le transfert d'énergie est négligeable entre ces particules : l'interaction est élastique si l'on considère uniquement l'attraction Coulombienne entre le noyau de l'atome diffuseur et l'électron incident. On écrit l'équation de Schrödinger pour déterminer l'état diffusé stationnaire ψ_{dif} soumis au potentiel de l'atome, noté $V(\mathbf{r})$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \psi_{\text{dif}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \psi_{\text{dif}} \quad (1.17)$$

On peut la réécrire de la manière suivante :

$$(\Delta + k^2) \psi_{\text{dif}} = \frac{2m_e V(\mathbf{r})}{\hbar^2} \psi_{\text{dif}} \quad (1.18)$$

On remarque qu'il s'agit de l'équation d'Helmholtz avec un second membre, on peut exprimer itérativement la solution de cette équation à partir de la fonction de Green $G(\mathbf{r})$ associée, qui est solution de :

$$(\Delta + k^2) G(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}) \quad (1.19)$$

Cette dernière équation est à symétrie sphérique, on choisit la solution de fonction de Green sortante correspondant à une onde "centrifuge" (qui se propage vers l'extérieur de l'atome diffuseur) :

$$G(\mathbf{r}) = \frac{-1}{4\pi\|\mathbf{r}\|} \exp(ik\|\mathbf{r}\|) \quad (1.20)$$

En remarquant que l'onde plane incidente (d'expression : $\exp(i\mathbf{k}_{\text{inc}} \cdot \mathbf{r})$) est solution de l'équation d'Helmholtz (1.18) sans second membre et en utilisant la définition de l'état de

superposition défini en (1.6) on utilise la propriété des fonctions de Green pour exprimer la solution itérative à l'équation (1.18) :

$$\psi_{\text{T}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}_{\text{inc}}\mathbf{r}) + \iiint d^3\mathbf{r}' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{2m_e V(\mathbf{r}')}{\hbar^2} \psi_{\text{T}}(\mathbf{r}') \quad (1.21)$$

Avec $\psi_{\text{T}}(\mathbf{r}')$ dans l'intégrale du second membre pouvant être aussi exprimée par une intégrale (ainsi que $\psi_{\text{T}}(\mathbf{r}'')$, jusqu'à l'ordre souhaité) :

$$\psi_{\text{T}}(\mathbf{r}') = \exp(i\mathbf{k}_{\text{inc}}\mathbf{r}') + \iiint d^3\mathbf{r}'' G(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \frac{2m_e V(\mathbf{r}'')}{\hbar^2} \psi_{\text{T}}(\mathbf{r}'') \quad (1.22)$$

On peut tronquer cette série, appelée série de Born, au premier ordre en $V(\mathbf{r})$, il s'agit de l'approximation de Born pour la diffusion (cas d'une diffusion unique). L'état superposé peut donc s'approximer par :

$$\psi_{\text{T}}(\mathbf{r}) \simeq \exp(i\mathbf{k}_{\text{inc}}\mathbf{r}) + \iiint d^3\mathbf{r}' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{2m_e V(\mathbf{r}')}{\hbar^2} \exp(i\mathbf{k}_{\text{inc}}\mathbf{r}') \quad (1.23)$$

La région d'observation située à la distance \mathbf{r} de l'atome étant très éloignée de la zone d'action du potentiel définie par le vecteur \mathbf{r}' , on peut approximer la fonction $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ en champ lointain ($\|\mathbf{r}\| \gg \|\mathbf{r}'\|$) par :

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \simeq \frac{-1}{4\pi\|\mathbf{r}\|} \exp\left[ik\left(r - \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r}\right)\right] \quad (1.24)$$

On réécrit l'état de superposition en remplaçant par l'expression de la fonction de Green simplifiée dans l'équation (1.24) :

$$\psi_{\text{T}}(\mathbf{r}) \simeq \exp(i\mathbf{k}_{\text{inc}}\mathbf{r}) - \frac{\exp(ikr)}{4\pi r} \iiint d^3\mathbf{r}' \frac{2m_e V(\mathbf{r}')}{\hbar^2} \exp[i(\mathbf{k}_{\text{inc}} - \mathbf{k}_{\text{dif}})\mathbf{r}'] \quad (1.25)$$

Avec $\mathbf{k}_{\text{dif}} = k \frac{\mathbf{r}}{r}$ le vecteur d'onde de l'état diffusé. On définit une quantité importante, notamment pour les diffusions de types inélastiques étudiées sur les agrégats en spectroscopie électronique par perte d'énergie (EELS en anglais), qui est le transfert de quantité de mouvement $\hbar\mathbf{q}$ de l'état incident à l'état diffusé :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\text{inc}} - \mathbf{k}_{\text{dif}} \quad (1.26)$$

Par identification entre l'équation (1.6) et l'équation (1.25), le facteur de diffusion atomique $f(\theta)$ s'écrit :

$$f(\theta) = f(\mathbf{q}) = -\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \iiint d^3\mathbf{r}' V(\mathbf{r}') \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}') = -\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \text{TF}_{3\text{D}}[V(\mathbf{r})](\mathbf{q}) \quad (1.27)$$

Avec $\text{TF}_{3\text{D}}[V(\mathbf{r})](\mathbf{q})$ la transformée de Fourier tridimensionnelle du potentiel atomique $V(\mathbf{r})$. Le facteur de diffusion est fonction du transfert de quantité de mouvement

$\hbar\mathbf{q}$ (et donc de l'angle entre la direction de l'électron incident et sa direction de diffusion noté θ introduit en (1.6)). On remarque évidemment que le facteur de diffusion atomique dépend de la nature du potentiel $V(\mathbf{r})$, variant pour chaque atome. Toujours dans l'approximation non-relativiste, une forme simple du facteur de diffusion est obtenue par un potentiel tenant compte des effets d'écrans ressentis par l'électron diffusé et provoqués par les électrons de l'atome diffuseur : il s'agit du potentiel de Coulomb amorti par une exponentielle décroissante, ou potentiel de type Yukawa (d'autres appellations lui sont conférées). Pour un atome de numéro atomique Z et de constante d'écran k_0 (positive) le potentiel de Yukawa sur l'électron s'écrit :

$$V_Y(\mathbf{r}) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \exp(-k_0 r) \quad (1.28)$$

La constante d'écran k_0 peut-être approximée pour chaque atome par (Thomas et Fermi) :

$$\frac{1}{k_0} = a_0 Z^{-\frac{1}{3}} \quad (1.29)$$

En utilisant ce potentiel et l'expression du facteur de diffusion atomique donnée par (1.27) on en déduit :

$$f(\mathbf{q}) = \frac{Z}{2\pi a_0} \text{TF}_{3\text{D}}\left[\frac{\exp(-k_0 r)}{r}\right](\mathbf{q}) = \frac{2Z}{a_0} \frac{1}{q^2 + k_0^2} \quad (1.30)$$

On peut aussi exprimer q en fonction de l'angle de diffusion θ (figure 1.8) :

$$\|\mathbf{q}\|^2 = q^2 = 2k^2(1 - \cos\theta) \quad (1.31)$$

1.3.3 Intensité diffusée et transmise par les agrégats

Intensité diffusée dans une direction θ

À partir de l'expression du facteur $f(\mathbf{q})$ on peut déterminer l'intensité diffusée par un atome (ou un ensemble d'atomes pour un constituant de type amorphe) qui sera caractéristique de son numéro atomique Z . On considère toujours une diffusion unique par électron pour des échantillons de faible épaisseur (< 10 nm). Pour un faisceau d'électrons d'intensité I_0 traversant une couche nanocomposite (d'épaisseur t environ comprise entre 1 et 10 nm) composée de différentes espèces atomiques i , l'intensité diffusée par unité d'angle solide $\frac{dI_{\text{dif}}(\theta)}{d\Omega}$ dans la direction θ s'écrit [29] :

$$\frac{dI_{\text{dif}}(\theta)}{d\Omega} = I_0 \sum_i N_i t_i \frac{d\sigma_{e,i}(\theta)}{d\Omega} \quad (1.32)$$

où t_i est l'épaisseur du constituant, N_i est le nombre d'atomes d'espèce i par unité de volume, que l'on peut écrire comme pour les matériaux massifs à partir de sa masse

volumique ρ_i , sa masse molaire M_i , et le nombre d'Avogadro N_A :

$$N_i \simeq \frac{N_A \rho_i}{M_i} \quad (1.33)$$

Dans le but d'obtenir un ordre de grandeur utile pour les observations en microscopie électronique HAADF, on considère une seule espèce d'atome traversée (par contraste d'intensités, il est possible de différencier deux espèces atomiques de numéros Z significativement différents). Aux grands angles de diffusions et en négligeant les interférences, on peut simplifier l'expression du facteur de diffusion atomique donnée par l'équation (1.30) en utilisant le fait que $q \gg k_0$. En tenant compte de cette approximation, le facteur de diffusion atomique se réduit à l'expression classique de Rutherford et dans ce cas l'intensité diffusée par unité d'angle solide s'écrit :

$$\frac{dI_{\text{dif}}(\theta)}{d\Omega} \simeq 4I_0 \frac{N_A \rho_i t_i a_0^2}{M_i} \frac{Z^2}{(qa_0)^4} \quad (1.34)$$

Cette expression permet de prédire approximativement une dépendance en intensité diffusée proportionnelle au carré du numéro atomique. Dans le cas des agrégats étudiés de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$, on peut calculer les rapports des numéros atomiques :

$$\frac{Z_{\text{Ag}}}{Z_{\text{Co}}} \simeq 1,74 \quad (1.35)$$

$$\frac{Z_{\text{Au}}}{Z_{\text{Co}}} \simeq 2,93 \quad (1.36)$$

À épaisseur équivalente traversée par le faisceau d'électrons, on peut estimer les rapports d'intensités diffusées par unité d'angle solide définis en (1.34) :

$$\frac{\frac{dI_{\text{Ag}}}{d\Omega}}{\frac{dI_{\text{Co}}}{d\Omega}} = \frac{\rho_{\text{Ag}} M_{\text{Co}}}{\rho_{\text{Co}} M_{\text{Ag}}} \left(\frac{Z_{\text{Ag}}}{Z_{\text{Co}}} \right)^2 \simeq 2,0 \quad (1.37)$$

$$\frac{\frac{dI_{\text{Au}}}{d\Omega}}{\frac{dI_{\text{Co}}}{d\Omega}} = \frac{\rho_{\text{Au}} M_{\text{Co}}}{\rho_{\text{Co}} M_{\text{Au}}} \left(\frac{Z_{\text{Au}}}{Z_{\text{Co}}} \right)^2 \simeq 5,6 \quad (1.38)$$

Étant donné que les deux métaux composant la particule sont ségrégués (voir résultats expérimentaux et structure théorique des agrégats plus loin dans la section 1.5), ces rapports sont significatifs : ils permettent en effet de distinguer par une mesure de l'intensité les constituants des particules bimétalliques étudiées en microscopie électronique HAADF.

Intensité transmise ($\theta = 0$)

Le nombre d'électrons transmis dans la direction de propagation du faisceau d'électrons incident diminue pendant la traversée de l'échantillon d'épaisseur t à cause des diffusions

sur les atomes. Le nombre infinitésimal d'électrons transmis $|dn|$ (dans la direction du faisceau incident : c'est à dire en $\theta = 0$) par une espèce atomique entre les hauteurs z et $(z + dz)$ est régi par l'équation (approximation de diffusion exclusivement élastique) :

$$dn \simeq -n(z)N\sigma_e dz \quad (1.39)$$

Avec N le nombre d'atomes par unité de volume. On peut donc intégrer cette équation en considérant le nombre d'électron n_0 avant la traversée de l'échantillon :

$$n(z) = n_0 \exp(-N\sigma_e z) \quad (1.40)$$

En terme d'intensité transmise I_T par un échantillon d'épaisseur t la loi est de la même forme ($I_T \propto n$) :

$$I_T = I_0 \exp(-N\sigma_e t) \quad (1.41)$$

La section efficace totale de diffusion σ_e s'obtient en intégrant l'expression (1.13) en utilisant (1.30) (on néglige ici les interférences pour obtenir une expression analytique simple) :

$$\sigma_e = \frac{2\pi Z^2}{k^4 a_0^2} \int_0^\pi \frac{\sin\theta d\theta}{\left[1 + \frac{k_0^2}{2k^2} - \cos\theta\right]^2} = \frac{2\pi Z^2}{k^4 a_0^2} \int_{-1}^1 \frac{du}{\left[1 + \frac{k_0^2}{2k^2} - u\right]^2} \quad (1.42)$$

En utilisant que $\left(\frac{k_0}{k}\right)^2 \gg \left(\frac{k_0}{k}\right)^4$ on trouve une expression simple de la section efficace de diffusion :

$$\sigma_e \simeq \frac{4\pi Z^{4/3}}{k^2} \quad (1.43)$$

Pour des faibles épaisseurs traversées, soit $t \sim \text{nm}$, on a ($N\sigma_e t \ll 1$). L'expression de l'intensité transmise peut se développer pour une espèce atomique i (on considère que l'énergie du faisceau d'électron incident est d'environ 100 keV en TEM) :

$$I_T \simeq I_0(1 - N\sigma_e t) = I_0\left(1 - \frac{4\pi N_a \rho_i t}{M_i k^2} Z_i^{4/3}\right) \quad (1.44)$$

Le contraste d'intensité entre deux zones sur les particules de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ est donc moins marqué que pour les mesures HAADF. Néanmoins les rapports $\frac{\rho_i Z_i^{4/3}}{M_i}$ donnent pour chaque espèce atomique (on les compare sous réserve d'épaisseurs égales) :

$$\frac{\rho_{Au} Z_{Au}^{4/3}}{M_{Au}} \simeq 2 \frac{\rho_{Ag} Z_{Ag}^{4/3}}{M_{Ag}} \simeq 2,7 \frac{\rho_{Co} Z_{Co}^{4/3}}{M_{Co}} \quad (1.45)$$

Sur les images TEM, l'argent et l'or se distinguent tout de même du cobalt en apparaissant de plus basse intensité (le cobalt diffuse moins). En l'absence de plan cristallin visible en microscopie électronique conventionnelle (ce qui peut arriver sur les zones d'une

particule attribuées au cobalt, voir dans les résultats expérimentaux), le contraste en intensité peut être un moyen de discriminer les deux métaux d'une particule. Une autre méthode plus complexe et onéreuse au niveau du matériel utilisé permet d'identifier de manière plus discriminante les différentes espèces chimiques au sein d'une particule : la cartographie chimique en microscopie électronique en transmission à balayage combinée à de la spectroscopie électronique par perte d'énergie (STEM-EELS en anglais).

1.4 Diffusion inélastique d'électrons dans la matière

1.4.1 Principe des mesures en STEM-EELS

À partir des données récoltées en microscopie TEM HAADF, on peut identifier la structure cristallographique et la géométrie des particules étudiées. Cependant, il est difficile de distinguer avec certitude sur des images HAADF (technique plus sensible au contraste en numéro atomique) les différentes espèces atomiques d'une particule. En spectroscopie UV-visible, on mesure les excitations électroniques plasmons et interbandes d'une assemblée de nanoparticules seulement. Néanmoins, il est possible d'effectuer une mesure locale des excitations électroniques de basse (comme les plasmons) et haute énergie (seuils de transitions des niveaux électroniques de cœur). Ceci permet d'effectuer une cartographie chimique et de mesurer les excitations électroniques dans la gamme d'énergie UV-visible ($\sim 1,5$ à 5 eV) localement sur différentes zones d'une particule. On effectue pour cela une mesure de microscopie électronique à transmission en balayage conjuguée à un analyseur énergétique d'électrons (STEM-EELS en Anglais). Cette technique permet d'imager une particule avec une précision pouvant atteindre la résolution atomique et d'analyser l'énergie perdue des électrons du faisceau ayant été diffusé de manière inélastique par l'échantillon. Avec cette méthode, on réalise ce qu'on appelle des spectres images. À la différence d'une mesure de spectroscopie optique, cette technique permet de mesurer séparément sur une particule unique les excitations électroniques de différentes origines (volumique et surfacique). En revanche la résolution en énergie est bien moindre qu'en spectroscopie optique : en EELS l'incertitude en énergie est en général de l'ordre de 100 meV (10 meV avec un monochromateur) alors qu'elle atteint aisément le meV en optique. Le principe général de cette technique d'analyse est le suivant (voir figure 1.9) : en mode diffusion à faible angle de collection (angle de diffusion entre le faisceau d'électrons incident et le faisceau diffusé de l'ordre de grandeur du degré) un déviateur de particules chargées est placé après l'échantillon dans le but d'analyser l'énergie cinétique perdue des électrons diffusés inélastiquement par l'échantillon sur une barrette multi-canaux à cathodoluminescence (sur laquelle l'énergie des électrons est repérée par le profil d'intensité le long de la barrette). Les électrons ayant subi une perte d'énergie après avoir traversé l'échantillon peuvent avoir aussi bien cédés de l'énergie aux électrons des constituants, avoir perdu de l'énergie par radiation électromagnétique ou par d'autres effets divers. Malgré les différentes causes pouvant engendrer une perte d'énergie, il est possible d'une manière générale d'associer certains maxima d'intensités, visibles sur la barrette, à des excitations électroniques des composants de l'échantillon

étudié. Une acquisition de la dispersion en énergie du faisceau diffusé jusqu'à un angle de collection β sur une zone de l'échantillon permet de visualiser un spectre en deux dimensions. Ce spectre représente l'intensité mesurée à chaque position (ou canal) de la barrette, où la perte d'énergie est une loi affine de la position sur la barrette. De cette manière, on peut analyser les spectres de perte d'énergie sur chaque zone du substrat, ce qui permet entre autres de déterminer les seuils de transitions pour identifier les espèces chimiques et les excitations électroniques de surface. Le domaine de perte d'énergie correspondant aux seuils de transitions d'électrons de cœur est appelé core-loss en anglais (énergie perdue allant environ de 10^2 à plus de 10^3 eV), alors que celui correspondant au domaine des excitations collectives d'électrons de conduction est appelée low-loss en anglais (énergie perdue allant de 1 à 10^2 eV).

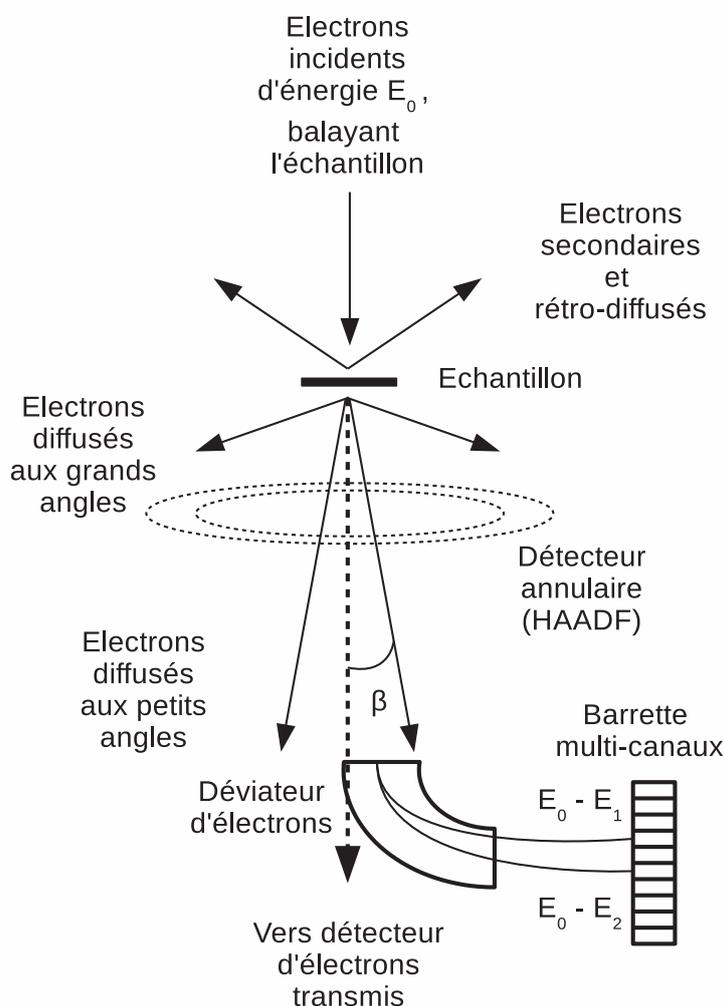


FIGURE 1.9: Schéma explicatif du principe du dispositif STEM-EELS : les électrons diffusés dans un angle inférieur à β sur la figure sont récoltés dans le déviateur qui sépare les électrons selon leurs énergies (deux paquets d'électrons d'énergie $E_0 - E_1$ et $E_0 - E_2$ sont représentés). Le profil d'intensité obtenu sur la barrette nous renseigne sur le nombre d'électrons ayant perdu de l'énergie dans le système du microscope. Une imagerie en transmission (TEM) et en champ sombre (STEM-HAADF) permettent d'identifier spatialement la zone étudiée en spectroscopie par perte d'énergie.

1.4.2 Cartographie chimique en STEM-EELS (domaine core-loss)

Les électrons subissant des pertes d'énergie de l'ordre de 10^2 à 10^3 eV ont une forte probabilité d'avoir excité des niveaux électroniques de couches internes des atomes de l'échantillon. Ces valeurs de perte d'énergie correspondent à des transitions électroniques de couches internes, caractéristiques de chaque espèce atomique diffusant le faisceau d'électron. On confère à ces transitions électroniques la même notation que les seuils de transitions de l'absorption des rayons X. Le processus de diffusion inélastique provoquant des pertes d'énergie de même ordre de grandeur que les seuils de transitions X (région core-loss) est correctement décrit par la théorie de la diffusion de Bethe. Dans cette approche, on considère que l'électron diffuse de manière inélastique avec un atome initialement dans l'état électronique fondamental $|\Psi_0\rangle$ puis dans un état excité de plus haute énergie $|\Psi_n\rangle$. La section efficace différentielle pour la diffusion inélastique d'un électron avec un atome placé en ($r = 0$) de potentiel électrostatique total $V(\mathbf{r})$ passant de l'état $|\Psi_0\rangle$ à $|\Psi_n\rangle$ s'écrit dans la première approximation de Born (hypothèse de diffusion unique et non relativiste) :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{k_1}{k_0} \left| \langle \Psi_n | \int V(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} | \Psi_0 \rangle \right|^2 \quad (1.46)$$

Avec \mathbf{k}_0 et \mathbf{k}_1 le vecteur d'onde de l'électron incident et diffusé, respectivement et $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ le transfert de quantité de mouvement. Le potentiel de l'atome diffuseur est la somme du potentiel électrostatique dû à son noyau placé en ($r = 0$) et son cortège électronique, où chaque électron est placé en \mathbf{r}_j :

$$V(\mathbf{r}) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \sum_{j=1}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|} \quad (1.47)$$

On peut réécrire l'équation (1.46) en la développant avec le potentiel :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{k_1}{k_0} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left| \langle \Psi_n | \text{TF}_{3D} \left(\sum_{j=1}^Z \frac{1}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|} - \frac{Z}{r} \right) | \Psi_0 \rangle \right|^2 \quad (1.48)$$

Avec le produit Hermitien et l'orthogonalité des états électroniques de l'atome diffuseur s'écrivant respectivement :

$$\langle \Psi_n | f(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z) | \Psi_0 \rangle = \int d^3\mathbf{r}_1 \dots \int d^3\mathbf{r}_Z \Psi_n^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z) f(\mathbf{r}_1, \dots) \Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z) \quad (1.49)$$

$$\langle \Psi_n | \Psi_0 \rangle = \delta_{n,0} \quad (1.50)$$

En utilisant l'égalité $\text{TF}_{3D}\left(\frac{1}{\|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j\|}\right)(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{q^2} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_j)$ et l'orthogonalité des orbitales atomiques multi-électroniques, la section efficace différentielle de diffusion s'écrit pour le passage de l'état fondamental à un état excité $|\Psi_n\rangle$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{k_1}{k_0} \left(\frac{e^2}{q^2\epsilon_0} \right)^2 \left| \sum_{j=1}^Z \langle \Psi_n | \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_j) | \Psi_0 \rangle \right|^2 = \frac{4}{a_0^2 q^4} \frac{k_1}{k_0} |\epsilon_n(\mathbf{q})|^2 \quad (1.51)$$

$$\epsilon_n(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^Z \langle \Psi_n | \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_j) | \Psi_0 \rangle \quad (1.52)$$

La quantité $\epsilon_n(\mathbf{q})$ est liée à une grandeur physique importante utilisée en spectroscopie optique : la force d'oscillateur généralisée $f_n(\mathbf{q})$ (GOS en anglais). En effet, souvent approximée à l'ordre 1 en $\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j$ (approximation dipolaire) dans le domaine des longueurs d'ondes visible et proche UV (dans ce cas, il s'agit de la force d'oscillateur), elle est utile pour déterminer les taux de transitions optiques en mécanique quantique. Son expression est la suivante :

$$f_n(\mathbf{q}) = \frac{E_n - E_0}{\text{Ry}} \frac{|\epsilon_n(\mathbf{q})|^2}{(qa_0)^2} \quad (1.53)$$

Avec $\text{Ry} \simeq 13,6$ eV la constante de Rydberg, E_n et E_0 l'énergie des états $|\Psi_n\rangle$ et $|\Psi_0\rangle$ respectivement. Pour un spectre énergétique continu (cas d'un solide par exemple), on remplace les états discrets par un continuum d'états. Dans ce cas la GOS s'écrit :

$$f(\mathbf{q}, E) = \frac{E}{\text{Ry}} \frac{|\epsilon(\mathbf{q}, E)|^2}{(qa_0)^2} \quad (1.54)$$

On peut réécrire $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ en fonction de la GOS :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\text{Ry}}{E q^2} \frac{k_1}{k_0} f(\mathbf{q}, E) \quad (1.55)$$

On définit ensuite la section efficace différentielle par unité d'énergie, grandeur déterminante dans l'intensité des électrons inélastiques mesurée en EELS :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} = \frac{4\text{Ry}}{E q^2} \frac{k_1}{k_0} \frac{\partial f(\mathbf{q}, E)}{\partial E} \quad (1.56)$$

On considère également (c'est le cas pour le domaine de perte d'énergie core-loss) que l'énergie perdue par l'électron diffusé est négligeable devant son énergie initiale (de l'ordre de 10^2 keV). Le transfert de quantité de mouvement q s'écrit alors pour les diffusions aux petits angles θ et pour les petites pertes d'énergie ($E \ll \frac{1}{2}m_e v_0^2$) :

$$q = k_0^2 + k_1^2 - 2k_0 k_1 \cos \theta \simeq k_0^2 \left[\theta^2 + \left(\frac{E}{m_e v_0^2} \right)^2 \right] = k_0^2 (\theta^2 + \theta_E^2) \quad (1.57)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_0^2 - k_1^2) \quad (1.58)$$

$$v_0 = \frac{\hbar k_0}{m_e} \quad (1.59)$$

Dans l'approximation dipolaire ($qr_j \ll 1$), la GOS ne dépend plus du transfert de quantité de mouvement et devient la force d'oscillateur utilisée en optique. On peut donc utiliser les tables de données des forces d'oscillateur mesurées ou calculées en optique pour déterminer la section efficace différentielle de diffusion inélastique par unité d'énergie d'un atome (quantité mesurable en EELS). Par une intégration sur le cône de révolution d'angle de collection β on donne la section efficace par unité d'énergie à l'angle β (en utilisant l'approximation $\frac{k_1}{k_0} \simeq 1$) :

$$\frac{d\sigma(\beta)}{dE} \simeq 2\pi \int_0^\beta \theta d\theta \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} = \frac{8\pi R_y}{Ek_0^2} \frac{df(E)}{dE} \int_0^\beta \frac{\theta d\theta}{\theta^2 + \theta_E^2} \quad (1.60)$$

On trouve après intégration :

$$\frac{d\sigma(\beta)}{dE} \simeq \frac{4\pi R_y}{Ek_0^2} \ln \left[\left(\frac{\beta}{\theta_E} \right)^2 + 1 \right] \frac{df(E)}{dE} \quad (1.61)$$

Dans l'approximation des faibles angles de collection ($\beta \sim 10$ mrad) et utilisant l'expression de θ_E , on peut écrire ($\ln(x+1) \simeq x$) :

$$\frac{d\sigma(\beta)}{dE} \propto E^{-3} \frac{df(E)}{dE} \quad (1.62)$$

En utilisant des modèles de fonctions d'onde obtenues par la résolution de l'équation de Schrödinger à un électron (méthode de l'atome à noyau écranté), on peut établir que $\frac{df(E)}{dE}$ a un comportement en E^{-a} ($a > 0$) près des seuils d'excitation des transitions électroniques de couches internes [30]. Près d'un seuil d'excitation d'énergie E_s la section efficace de diffusion par unité d'énergie est proportionnelle à une loi de puissance (pour $E \rightarrow E_s$) et présente un maxima à $E = E_s$:

$$\frac{d\sigma(\beta)}{dE} \propto (E - E_s)^{-(3+a)} H(E - E_s) \quad (1.63)$$

avec $H(E)$ la fonction de Heaviside. Dans la gamme d'énergie core-loss, la densité d'intensité récoltée par unité d'énergie sur le détecteur du spectroscope EELS (barrette multi-canaux) à l'angle de collection β s'écrit dans l'hypothèse d'une diffusion unique près d'un seuil d'excitation d'énergie E_s :

$$S(E, \beta) = I_0 N_i t \frac{d\sigma(\beta)}{dE} \propto (E - E_s)^{-(3+a)} H(E - E_s) \quad (1.64)$$

avec N_i le nombre d'atomes d'espèce i par unité de volume, t l'épaisseur de l'échantillon traversé par le faisceau d'électrons et I_0 l'intensité du faisceau incident. En repérant ces seuils d'absorption correspondants à un élément sur un spectre, on peut réaliser une cartographie chimique sur le spectre image. En effet, en se plaçant sur une zone de la particule contenant un seuil d'ionisation de l'élément à observer, on soustrait dans le spectre le signal de fond (celui du substrat) juste avant le seuil par une loi de puissance ajustée, afin d'avoir uniquement le signal de l'élément sur tout le spectre image : il en résulte que les pixels clairs ont une forte probabilité de correspondre à

Matériaux massifs fcc	a (nm)	d_{111} (nm)	d_{200} (nm)
Ag	0,410	0,237	0,205
Au	0,407	0,235	0,204
Co	0,354	0,204	0,177
CoO	0,426	0,246	0,213
Co ₂ O ₃	0,574	0,331	0,287

TABLE 1.1: Paramètres de maille a et distances inter-réticulaires d_{hkl} de différents métaux ainsi que deux oxydes de cobalt dans la structure cristallographique fcc tirés de [33]

l'élément choisi et les pixels sombres en ont une faible, c'est de cette manière que l'on réalise une cartographie chimique dans cette étude. Pour le domaine core-loss, on peut calibrer la barrette en énergie, en utilisant deux seuils de transition connus. Dans notre étude, les agrégats étant encapsulés dans une matrice de carbone et déposés sur un substrat mince de Si_3N_4 , on repère le seuil d'excitation K du carbone à 282 eV et celui de l'azote à 397 eV [31]. Ceci permet d'établir la calibration pour cette gamme d'énergie (relation affine entre le numéro du canal du détecteur et l'énergie perdue par le paquet d'électrons percutant le canal). Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter la structure des agrégats étudiés en utilisant les techniques de microscopie présentées précédemment : TEM, HAADF et STEM-EELS (pour les agrégats encapsulés en matrice de carbone seulement).

1.4.3 Composition atomique et structures cristallographiques rencontrées

Avant d'aborder les résultats expérimentaux sur la structure des agrégats, nous allons rappeler dans le tableau 1.1 les paramètres de maille et distances inter-réticulaires des métaux étudiés afin de pouvoir les comparer aux distances mesurées dans les agrégats. Le cobalt existe en phase hcp dans le massif mais dans le domaine de taille étudié (ou volume de cobalt présent dans les particules), on retrouve plutôt la phase fcc [32].

On remarque dans le tableau 1.1 que les distances inter-réticulaires d_{111} de l'argent et de l'or sont significativement différentes de celle du cobalt ($\simeq 0,24$ nm contre $\simeq 0,20$ nm), on peut donc théoriquement les différencier par la précision d'une mesure TEM ou HAADF en haute résolution. On voit aussi dans le même tableau que l'oxyde de cobalt CoO a une distance inter-réticulaire d_{111} proche de celle de l'argent et de l'or ($\simeq 0,24$ nm pour argent et or contre $\simeq 0,25$ nm pour CoO), en revanche, elle est très supérieure à celle du cobalt ($\simeq 0,25$ nm contre $\simeq 0,20$ nm pour le cobalt), ce qui permet de différencier le Co du CoO. Concernant la composition des agrégats, nous avons utilisé initialement des barreaux bimétalliques commerciaux avec des compositions atomiques nominales de 50% de cobalt et 50% de métal noble (or ou argent). Des mesures TEM-EDX, à différents grossissements, ont permis de mesurer plus précisément la composition des agrégats de

$\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ (avec $x_{\text{théorique}} = 0,5$ d'après le fabricant des barreaux).

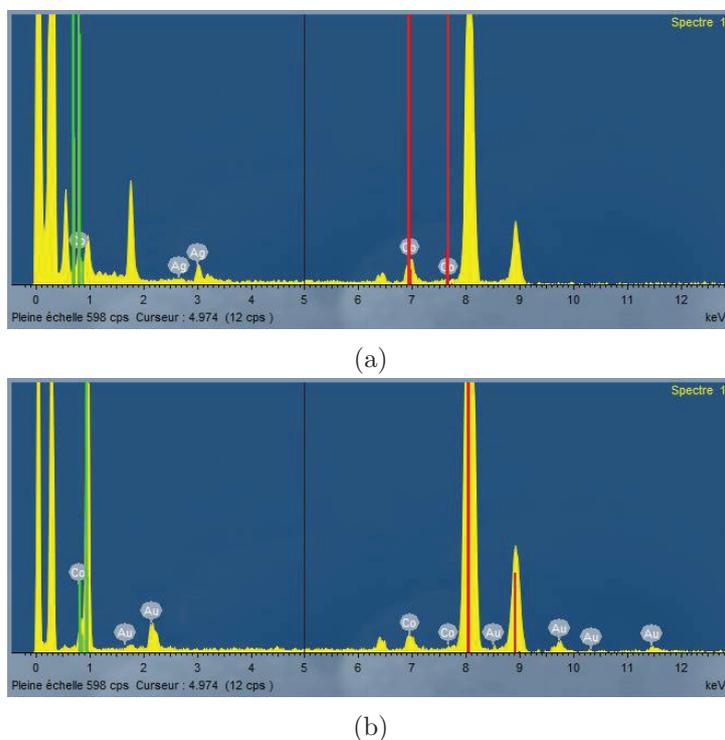


FIGURE 1.10: En a) : spectre EDX d'un ensemble de particules de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ en matrice de carbone (avec $x_{\text{théorique}} = 0,5$) : on trouve $x_{\text{mesuré}} = 0,6$, moyenne de plusieurs spectres. En b) : spectre EDX d'un ensemble de particules de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ en matrice de carbone (avec $x_{\text{théorique}} = 0,5$) : on trouve $x_{\text{mesuré}} = 0,4$, moyenne de plusieurs spectres

Sur les spectres EDX des figures 1.10a et 1.10b, on trouve des proportions un peu différentes de la composition nominale indiquée par le fournisseur, à savoir : $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ et $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$. La précision de ces données sera utilisée ultérieurement pour des interprétations quantitatives de mesures magnétiques.

1.4.4 Choix des matrices hôtes pour les échantillons

Plusieurs choix de matrices s'offrent pour réaliser des échantillons d'agrégats : métaux, isolants, diélectriques ou semi-conducteurs. Nous ne retenons uniquement que les matrices isolantes afin de pouvoir réaliser des mesures optiques proche UV-visible, c'est-à-dire des isolants transparents à base d'oxydes, comme MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , ou de nitrures comme Si_3N_4 . Pour les mesures de STEM-EELS (spectroscopie électronique), nous choisissons la matrice de carbone car elle est relativement perméable aux faisceaux d'électrons et protège les agrégats de l'oxydation. Les deux types de matrices (isolant diélectrique et carbone amorphe) conviennent a priori pour des mesures de magnétisme. Après avoir réalisé des mesures magnétiques préliminaires sur des agrégats de CoAu de même dis-

tribution de taille dans différentes matrices, nous avons pu déterminer que la matrice d'alumine (Al_2O_3) protégeait mieux les agrégats des couches mortes magnétiques que ceux déposés dans d'autres matrices à notre disposition (LiF , MgO). En effet, on peut voir sur les cycles en champ magnétique à température ambiante de la figure 1.11 a) que la pente à l'origine (que l'on peut considérer comme étant proportionnelle au moment magnétique par agrégat, nous le verrons plus tard) est plus raide pour les agrégats encapsulés en matrice d'alumine que celle des agrégats encapsulés dans des matrices de MgO et de LiF . Pour ce critère important, la matrice d'alumine semble donc mieux protéger les agrégats de la formation de couches mortes magnétiques tout en étant transparente à la lumière visible, ce qui en fait une bonne candidate pour des mesures optiques et de magnétométrie. Au-delà de la présence de couche morte dans les agrégats, on peut aussi s'intéresser à la question de l'anisotropie magnétique : on peut voir dans les courbes des cycles à basse température de la figure 1.11 b) que les champ coercitifs (grossoirement proportionnels à la constante d'anisotropie) varient fortement en fonction de la matrice environnante (cycle quasiment fermé pour la matrice de carbone et très ouvert pour MgO). On trouve en effet dans la littérature que pour des agrégats de cobalt, l'anisotropie varie fortement selon le cas où ils sont encapsulés dans une matrice de carbone amorphe ou de MgO [34]. La différence d'anisotropie observée peut être due à une réaction des agrégats avec la matrice (comme l'oxydation) produisant de grandes valeurs d'anisotropie. On voit bien que chaque couple de type de nanoparticule associée à une matrice nécessite une étude approfondie tant les propriétés magnétiques diffèrent dans chaque cas. Il en est de même pour les propriétés optiques (avec un changement de constante diélectrique et donc une modification de la résonance plasmon) et en microscopie électronique lors de l'étude de leur structure (nous le verrons par la suite dans ce chapitre).

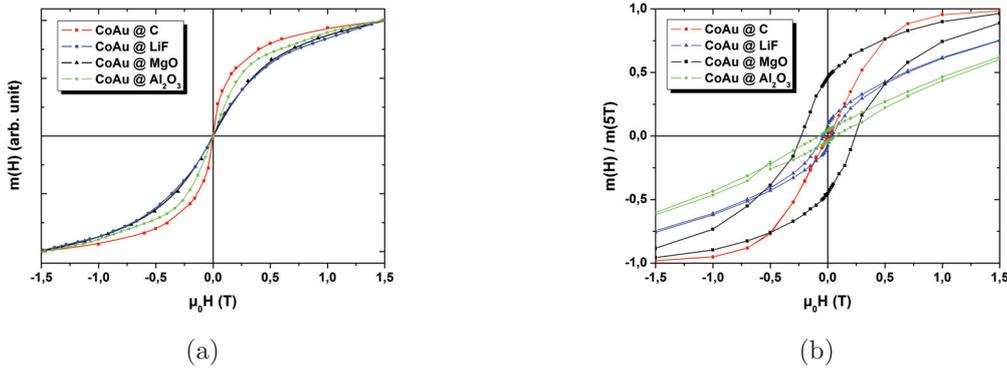


FIGURE 1.11: En a) : cycles en champ magnétique à température ambiante (300 K) sur une assemblée d'agrégats de CoAu , de même distribution de tailles, dans différentes matrices. En b) : cycles en champ magnétique à basse température (2 K) sur les mêmes agrégats qu'en a)

1.5 Structure des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ dans l'alumine

1.5.1 Différence entre agrégats triés et non triés

Dans cette section, nous allons présenter la structure observée en microscopie électronique des agrégats bimétalliques de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$, synthétisés par la même source de particules présentée précédemment, encapsulés en matrice d'alumine. Nous distinguerons dans chaque cas les agrégats non triés (synthétisés sous vide secondaire soit sous $\sim 10^{-6}$ mbar) des agrégats triés (synthétisés sous ultra vide soit sous $\sim 10^{-8}$ mbar). Néanmoins le fait que les particules soient triées ou non triées n'influe que sur leur taille respective, même si les conditions de pression du dépôt sont différentes (vide secondaire contre ultra-vide), nous n'observons pas dans notre étude de phénomène d'oxydation particulier dû à ce mode de dépôt (on rappelle que la nucléation s'effectue dans la chambre de nucléation de la source, en amont de la chambre de dépôt). Les agrégats obtenus sont les mêmes, seule leur distribution de taille change (pas de changement au niveau de la structure cristallographique ni de la morphologie). Nous montrerons dans ce chapitre de préférence les agrégats triés en taille (de grande taille) afin de visualiser au mieux leur structure cristallographique, bien plus visible que sur les petites particules des dépôts non triés, qui nécessitent une plus forte résolution en microscopie électronique et offrent moins de plans à observer.

1.5.2 Introduction de l'étude de la structure des agrégats

Nous parlerons dans un premier temps des agrégats d'Ag et de Co pur en matrice d'alumine, afin d'observer d'éventuelles similitudes avec les agrégats bimétalliques. Nous parlerons dans un second temps des agrégats bimétalliques de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$, où leur structure attendue dans le vide d'après des calculs théoriques (dynamique moléculaire, méthode Monte-Carlo) est ségréguée [22, 15, 35, 36, 37, 38] : le métal de transition magnétique (cobalt) constituant le cœur de l'agrégat (excentré) de type fcc et le métal noble (or ou argent) constituant la coquille également de type fcc, comme on l'a vu au début du chapitre [20, 21]. Dans la littérature, on trouve très majoritairement dans les publications de résultats expérimentaux des structures de Co@Au (cœur/coquille, le cœur pouvant être excentré) où les deux métaux sont en phase cristallographique fcc [39, 40, 41, 42] et il en est de même pour les particules de Co@Ag [43, 44, 45]. Nous attacherons un peu plus d'importance aux agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ pour leurs propriétés plasmoniques plus intéressantes que celles de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ que nous étudierons dans le chapitre suivant (on entend par propriétés plasmoniques plus intéressantes un pic d'absorption plasmon de plus forte amplitude que celui de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$).

1.5.3 Analyse des agrégats d'Ag seuls et de Co seuls dans l'alumine

Afin de mieux appréhender la structure des particules de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ encapsulées dans une matrice d'alumine, compte tenu de leur ségrégation théorique abordée précédemment,

il est intéressant d'étudier d'abord les structures des particules de Co pur et d'Ag pur dans la même matrice.

Agrégats d'Ag non triés dans l'alumine

Des agrégats d'Ag non triés en matrice d'alumine ont été synthétisés par la source de particules présentée en 1.2 sous un vide secondaire. Une image TEM basse résolution représentative de ces particules, encapsulées dans une matrice d'alumine d'environ 5 nm d'épaisseur (mesurée à l'aide d'une balance à pastille de quartz, précise au 10^{ème} de nm suivant la justesse de la calibration), est visible sur la figure 1.12. Pour les dépôts de particules sur des grilles destinées aux observations de TEM (grilles à 400 trous en cuivre sur carbone mince), le dépôt de matrice d'alumine recouvrant l'ensemble des agrégats est toujours environ égal à 5 nm et à température ambiante (échantillon à température ambiante, cela sera précisé dans le document si le porte échantillon est porté à plus haute température pendant le dépôt).

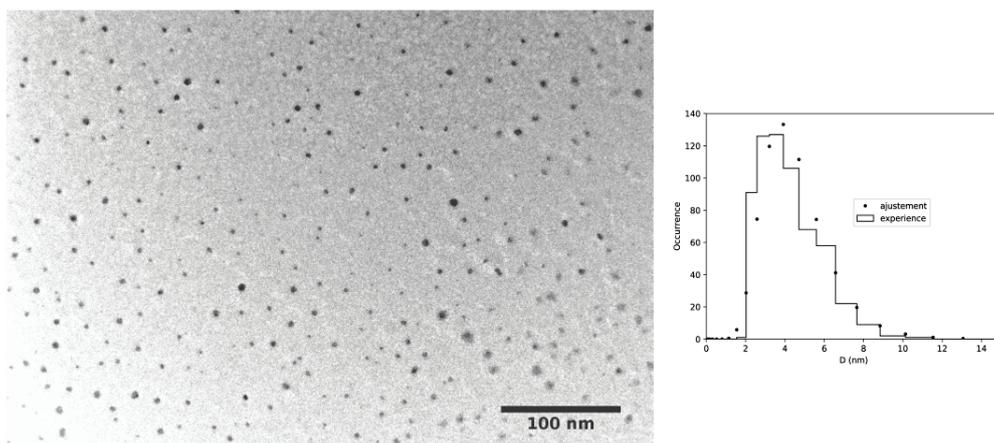


FIGURE 1.12: Image TEM basse résolution d'agrégats d'Ag non triés en matrice d'alumine

On remarque sur l'image TEM basse résolution d'agrégats d'Ag dans l'alumine de la figure 1.12 des particules de morphologie quasi-sphérique et l'on voit également que l'intensité transmise est homogène dans chaque particule. Une étude en haute résolution a ensuite été effectuée afin de pouvoir identifier les distances inter-réticulaires caractéristiques de l'argent dans les agrégats ainsi que leur géométrie. Les mêmes agrégats de la figure 1.12 sont représentés en haute résolution sur les figures 1.13a et 1.13b.

Sur les figure 1.13a et 1.13b, on remarque avec la résolution atomique que les particules d'Ag ont une géométrie de type multi-maclée (on mesure deux distances inter-réticulaires de 0,23 nm et 0,24 nm, très proches de la valeur de l'argent massif de $d_{111} = 0,236$ nm). On étudie les plans cristallins d'une particule sur la figure 1.14. L'étude des maxima sur la transformée de Fourier de l'image haute résolution d'une particule d'Ag de la figure 1.14 nous indique que les valeurs des distances inter-réticulaires

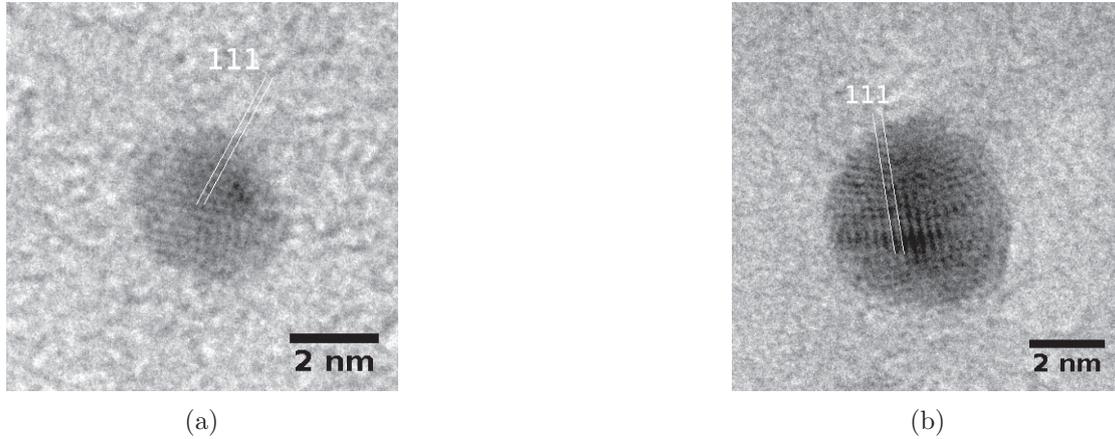


FIGURE 1.13: Images TEM haute résolution d'agrégats d'Ag non triés en matrice d'alumine, de 5 nm d'épaisseur. En a) : $d_{111} = 0,23$ nm. En b) : $d_{111} = 0,24$ nm

sont très proches de celles de l'argent massif. En effet, on mesure $d_{200} = 0,21$ nm et $d_{111} = 0,24$ nm (pour l'argent massif : $d_{200} = 0,204$ nm et $d_{111} = 0,236$ nm voir tableau 1.1). Sur la figure 1.14, on utilise également une méthode de filtrage dans la transformée de Fourier de l'image TEM de la particule : on attribue la valeur maximale d'intensité à un pic correspondant à un plan atomique dans la transformée de Fourier puis on procède à une transformée de Fourier inverse qui va permettre de découvrir quel plan atomique est attribué à quel pic. On voit que les particules d'Ag non triées dans l'alumine ont une morphologie quasi-sphérique, une structure polycristalline de type fcc et les distances inter-réticulaires mesurées correspondent bien à celles de l'argent massif. Nous verrons dans la partie suivante, qu'il en est tout autrement avec les agrégats de Co dans la même matrice.

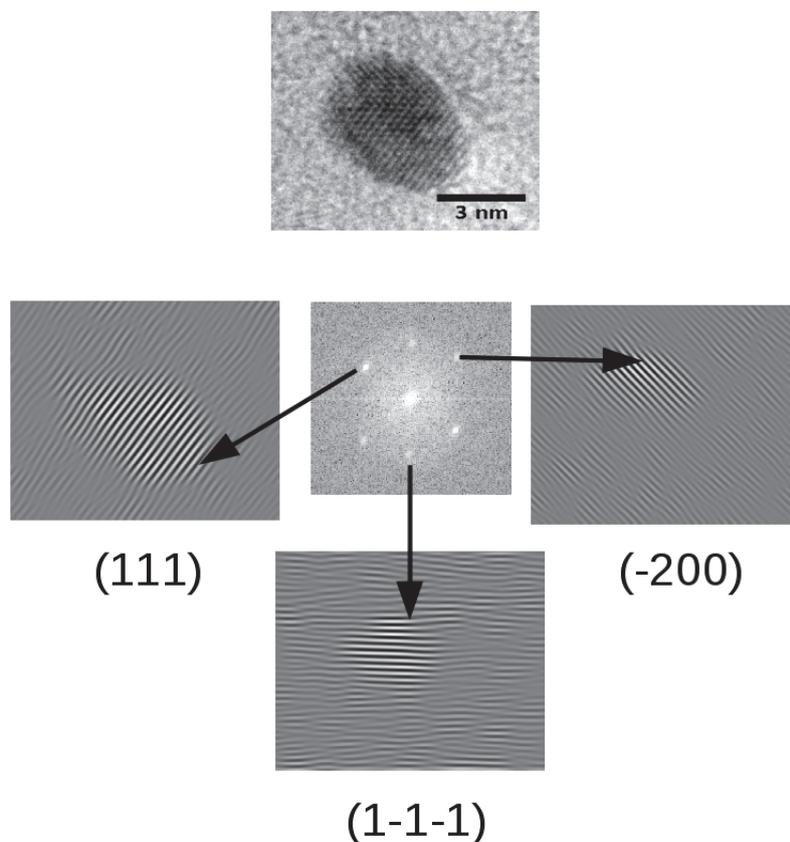


FIGURE 1.14: Image TEM haute résolution d'un agrégat d'Ag en matrice d'alumine. Les distances inter-réticulaires mesurées à partir de la transformée de Fourier sont : $d_{111} = 0,24 \pm 0,01 \text{ nm}$, $d_{1-1-1} = 0,24 \pm 0,01 \text{ nm}$ et $d_{200} = 0,21 \pm 0,01 \text{ nm}$

Agrégats de Co non triés dans l'alumine

Les agrégats de Co en matrice d'alumine ont également été observés en TEM dans le but d'étudier leur structure cristallographique et leur état d'oxydation (le cobalt étant plus sensible à l'oxydation que l'argent). Une image TEM basse résolution représentative d'agrégats de Co recouverts d'une matrice d'alumine est visible sur la figure 1.15.

On observe sur l'image de la figure 1.15 que la forme des particules est totalement différente de celle de l'argent. En effet on voit ici que leur morphologie paraît diffuse (pas de forme quasi-sphérique), on distingue même sur certaines des différences de contraste au sein de la particule (cela peut être une piste pour une trace d'un éventuel oxyde comme le CoO). Dans le but d'en savoir plus sur la composition de ces particules, nous avons également réalisé des images TEM haute résolution afin de déterminer dans un premier temps la structure cristallographique ainsi que les mesures des distances inter-réticulaires. L'objectif est de voir si elles correspondent à celles du cobalt massif ou bien du CoO. Sur les images TEM haute résolution d'agrégats de Co en matrice d'alumine

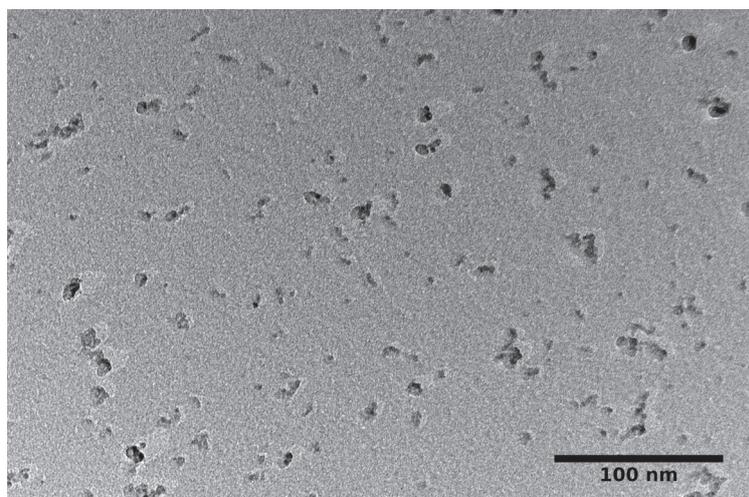


FIGURE 1.15: *Image TEM basse résolution d'agrégats de Co non triés en matrice d'alumine, d'environ 5 nm d'épaisseur*

des figures 1.16a et 1.16b, on observe encore une différence de contraste entre certaines zones des particules (zones plus sombres et d'autres plus claires). On observe également que le contraste entre les particules et la matrice d'alumine est beaucoup plus faible que dans le cas des particules d'Ag dans la même matrice (ce qui est dû à la différence de numéro atomique entre Co et Ag).

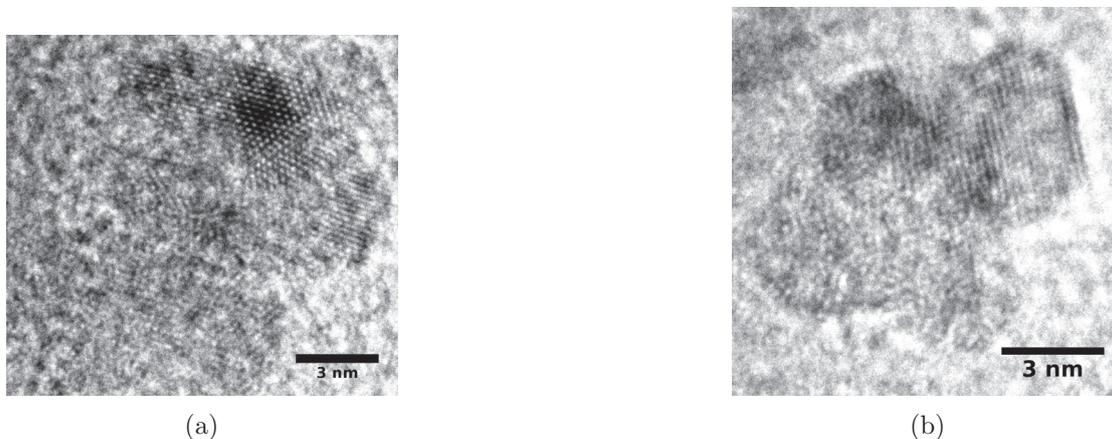


FIGURE 1.16: *Image TEM haute résolution d'agrégats de Co non triés en matrice d'alumine, d'environ 5 nm d'épaisseur*

À l'aide de la transformée de Fourier et de son opération inverse (même méthode de filtrage des plans atomiques utilisée précédemment pour les particules d'Ag), on peut attribuer des distances inter-réticulaires sur certains plans atomiques visibles en TEM haute résolution (figure 1.17). Les valeurs des distances inter-réticulaires (on trouve des

valeurs de 0.24 nm et 0.21 nm) mesurées sur l'image TEM haute résolution d'un agrégat de Co dans l'alumine visible sur la figure 1.17 sont proches du CoO fcc (pour le CoO fcc : $d_{111} = 0,246$ nm et $d_{200} = 0,213$ nm, voir la table 1.1). Ceci laisse supposer que les particules de Co s'oxydent effectivement dans la matrice d'alumine. On distingue également des zones amorphes sur certaines particules, on le voit sur la particule de la figure 1.16b. Par une série de mesures de plusieurs distance inter-réculaires, on retrouve des valeurs proches de celles du CoO fcc mais pas celles du Co fcc (distances théoriques du cobalt massif : $d_{111} = 0,204$ nm et $d_{200} = 0,177$ nm, tableau 1.1). Les agrégats de Co non triés en matrice d'alumine ont une morphologie de type "diffuse", une structure polycristalline fcc et les valeurs des distances inter-réculaires mesurées sont proches de celles du CoO fcc. Ceci semble indiquer que le cobalt est oxydé en CoO ou partiellement oxydé en CoO dans la matrice d'alumine. On ajoute à cela l'apparition de certaines zones amorphes (hypothèse de réaction du Co avec l'oxygène). Nous vérifierons cette hypothèse par rapport à l'oxydation du cobalt via des estimations de couches mortes magnétiques (à partir de mesures SQUID) des mêmes agrégats de Co dans l'alumine dans une prochaine partie. Les structures cristallographiques des agrégats de Co et d'Ag (toutes deux polycristallines et fcc), la différence de numéro atomique du cobalt et de l'argent, le fait que les deux métaux ne forment pas d'alliage théoriquement, vont nous permettre de mieux comprendre la structure observée pour les particules bimétalliques de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ dans l'alumine.

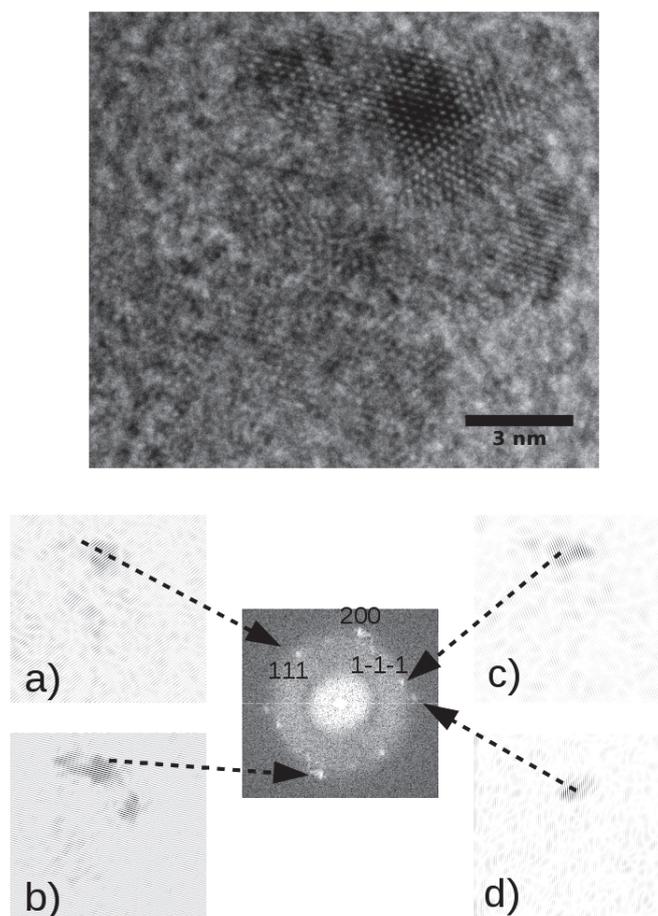


FIGURE 1.17: Étude des plans cristallins d'un agrégat de Co dans l'alumine. Les distances inter-réticulaires mesurées à partir des TF sont (notées a, b, c et d sur les TF inverses filtrées) : $d_a = 0,24 \pm 0,01 \text{ nm}$, $d_b = 0,21 \pm 0,01 \text{ nm}$, $d_c = 0,24 \pm 0,01 \text{ nm}$ et $d_d = 0,21 \pm 0,01 \text{ nm}$ (la distance d_d correspond à une autre famille de plan)

1.5.4 Agrégats bimétalliques de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ dans l'alumine

$\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ as prepared

Sur l'image TEM basse résolution d'agrégats triés de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ en matrice d'alumine de la figure 1.18, on observe une morphologie de type quasi-sphérique ainsi qu'un contraste inhomogène avec un cœur foncé et une coquille claire. D'après le contraste en intensité transmise (dépendante des numéros atomiques), on suppose que le cœur foncé correspond à de l'argent et que la coquille plus claire à du cobalt (qui n'est à priori

pas forcément métallique, il peut être oxydé ou peut avoir réagi avec la matrice d'alumine). Néanmoins, l'analyse de contraste reste difficile en TEM conventionnel à cause des phénomènes d'absorption et d'interférences. De plus, on rappelle que la théorie prévoit que les métaux soient ségrégués au sein d'une particule mais avec le cobalt à l'intérieur et l'argent à l'extérieur. Les coquilles claires observées sur chacune des particules de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ se retrouvent sur les particules de Co en matrice d'alumine sur l'image TEM basse résolution de la figure 1.15 (bien que leur morphologie soit quasi-sphérique dans le cas des particules de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ et plus diffuse pour les particules de Co). Ceci laisse également penser que le cobalt est ségrégué à l'extérieur de chaque particule et qu'il réagit éventuellement avec la matrice d'alumine ou l'oxygène.

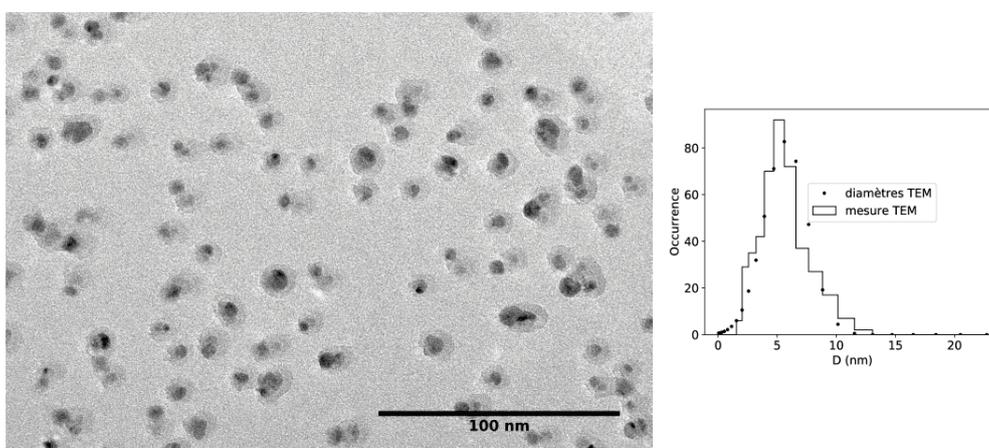


FIGURE 1.18: Image TEM basse résolution d'agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ triés en matrice d'alumine, d'environ 5 nm d'épaisseur

La mesure des distances inter-réticulaires en imagerie TEM haute résolution peut nous permettre d'identifier plus précisément l'argent et le cobalt dans les particules en les mettant en relation avec les mesures des figures 1.14 et 1.17. On remarque sur les images TEM haute résolution d'agrégats des figures 1.19a et 1.19b) que la partie sombre est composée majoritairement de plans atomiques bien visibles alors que les plans atomiques sont plus difficilement visibles sur la partie claire, qui peut paraître même amorphe (voir sur la partie externe à droite de la particule sur la figure 1.19b). Cela laisse supposer que le cobalt ségrège en surface et que le cœur de la particule est composé d'argent. Néanmoins, le contraste en intensité n'est pas nécessairement dû à la différence d'espèce atomique : on le voit sur la figure 1.19b où il semble varier selon l'épaisseur et pas uniquement selon la nature de l'élément traversé.

Nous n'observons pas les distances inter-réticulaires du cobalt massif fcc dans les particules de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$, mais en revanche on retrouve de manière régulière les d_{hkl} de l'argent massif fcc dans les zones sombres en imagerie TEM. Les distances inter-réticulaires mesurées sur l'image TEM haute résolution d'un agrégat de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ de la figure 1.20 (cœur sombre de l'agrégat se trouvant en haut à gauche de la figure et encadré par un

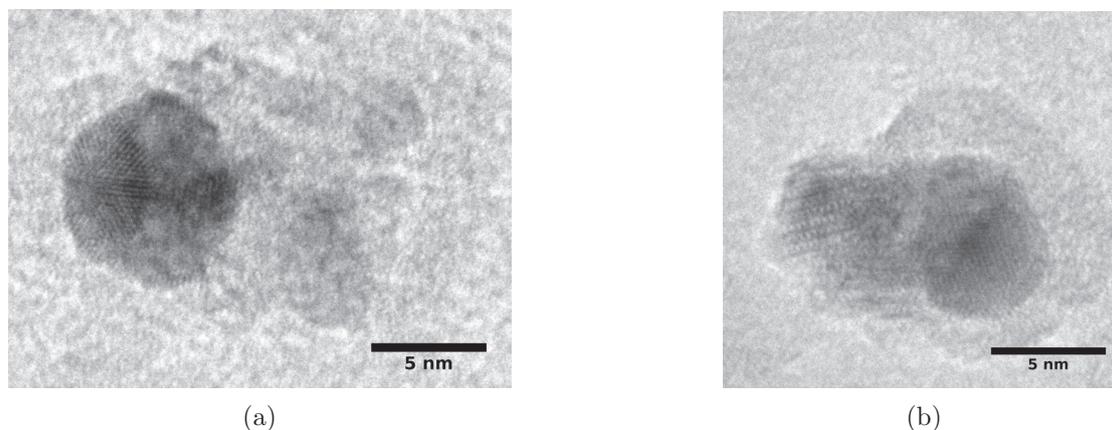


FIGURE 1.19: Images TEM haute résolution d'agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ triés en matrice d'alumine, d'environ 5 nm d'épaisseur

carré) prennent la valeur de 0,23 nm et se rapprochent de la distance (111) de l'argent fcc, cette valeur se retrouve bien dans les particules d'Ag étudiées précédemment. Sur la même figure, on retrouve dans la partie de droite de la particule (encadrée dans un carré) des distances caractéristiques de l'argent fcc (0,24 nm et 0,23 nm) et du CoO fcc (voir tableau 1.1). Sur l'image TEM de la figure 1.19b, on remarque également une partie de la « coquille » claire qui est amorphe, zone amorphe caractéristique que l'on retrouve aussi sur les particules de Co seules. Ceci peut résulter d'une réaction avec la matrice d'alumine. Le contraste en intensité et la similitude des zones sombres observées en TEM dans les agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ avec les agrégats d'Ag indiquent que leur morphologie est de type cœur d'argent/oxyde de cobalt CoO conformément aux résultats obtenus par Z. Kataya dans [23]. Néanmoins, l'étude des distances cristallographiques ne nous permet pas de distinguer le cobalt de l'argent étant donné que leur paramètre de maille est très proche (voir précédemment Ag dans alumine et Co dans alumine). Des mesures complémentaires en spectroscopie optique ainsi que des mesures de magnétométrie SQUID pourront nous donner des informations supplémentaires quant à la morphologie des agrégats et l'oxydation du cobalt suite à une réaction avec l'oxygène dans la matrice d'alumine.

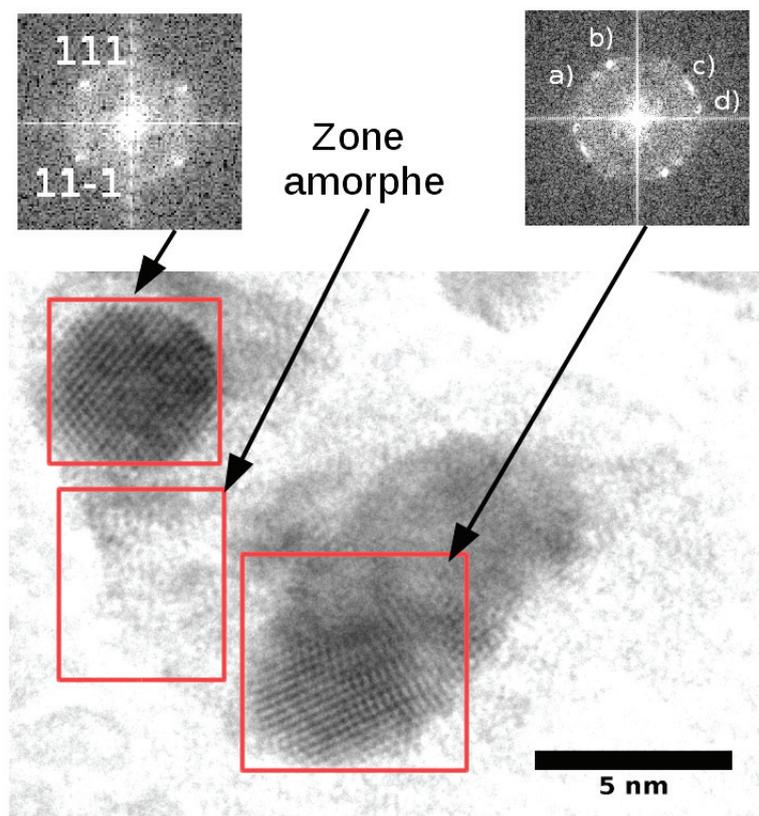
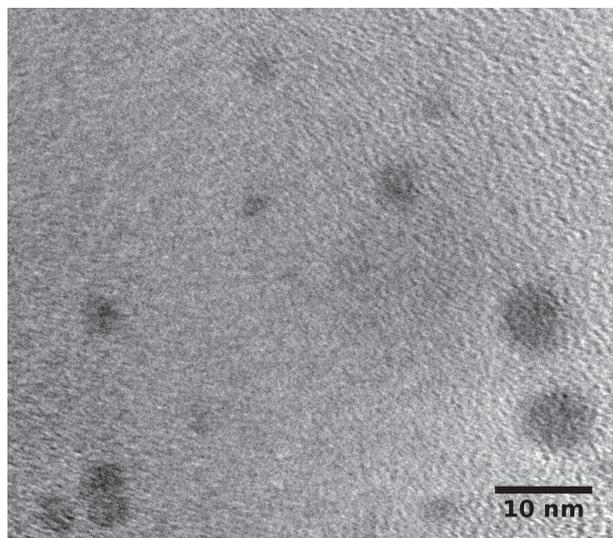


FIGURE 1.20: Image TEM haute résolution d'un agrégat de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ en matrice d'alumine. Les d_{hkl} mesurées pour chaque plan sur la zone de la particule entouré par un carré rouge (à gauche) sont : $d_{111} = 0,23 \pm 0,1 \text{ nm}$ et $d_{11-1} = 0,23 \pm 0,1 \text{ nm}$. Dans l'autre carré rouge (à droite, pas indexé avec la similitude des distances) : $d_a = 0,24 \pm 0,1 \text{ nm}$, $d_b = 0,23 \pm 0,1 \text{ nm}$, $d_c = 0,23 \pm 0,1 \text{ nm}$ et $d_d = 0,24 \pm 0,1 \text{ nm}$

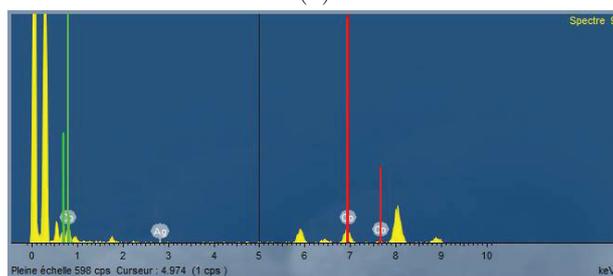
$\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ recuits

Nous avons recuit des agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ en matrice d'alumine et un problème s'est présenté : en effet, après avoir recuit la grille de microscopie sous ultra vide (10^{-8} mbar) à 500°C , nous n'observons plus de trace d'argent en TEM et en TEM-EDX. Sur l'image TEM basse résolution a) d'agrégat de CoAg de la figure 1.21 on voit que la morphologie des particules est totalement différente : on observe des agrégats d'intensité homogène, sans aucun contraste (plus de coquille comme dans le cas précédent des non recuits) et l'analyse en TEM EDX (figure 1.21 b)) indique que l'argent a complètement disparu de l'échantillon, on ne distingue que des résidus de cobalt. On peut voir dans la littérature que la taille des particules influe sur leur température de sublimation [46] de manière critique dans cette gamme de taille (environ inférieure à 10 nm de diamètre). Cependant, ne possédant que trop peu d'échantillon, il est très coûteux en temps d'expérimentation (limité par les nombreux utilisateurs de la plateforme)

et risqué de recuire des échantillons sachant que l'on peut les dégrader instantanément selon la température et la durée du recuit. Pour une étude en température d'agrégats de CoAg, la thèse de Z. Kataya [23] contient des informations pertinentes à ce sujet.



(a)



(b)

FIGURE 1.21: *En a) : image TEM basse résolution de CoAg triés recuits (500°C) dans l'alumine. En b) : analyse EDX d'un ensemble de particule : la composition indique $\text{Co}_{0,98}\text{Ag}_{0,02}$ (moyenne)*

1.5.5 Agrégats bimétalliques de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ dans l'alumine

$\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ as prepared

Les agrégats d'Au seuls ne seront pas présentés dans ce document, nous renvoyons le lecteur à la thèse [47] où sont étudiés ces agrégats de structure cristallographique fcc et polycristalline. Nous avons vu précédemment sur les particules de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ dans l'alumine qu'une coquille amorphe apparentée à un oxyde constitué de cobalt se forme. Sur l'image TEM de la figure 1.22, on aperçoit des particules de morphologie quasi-sphérique (avec quelques dimères à cause de la densité de particules déposées sur la grille,

il y a un risque de coalescence) composées d'un cœur foncé (apparenté à de l'or) et d'une coquille plus claire apparentée au cobalt, comme pour les $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ dans l'alumine.

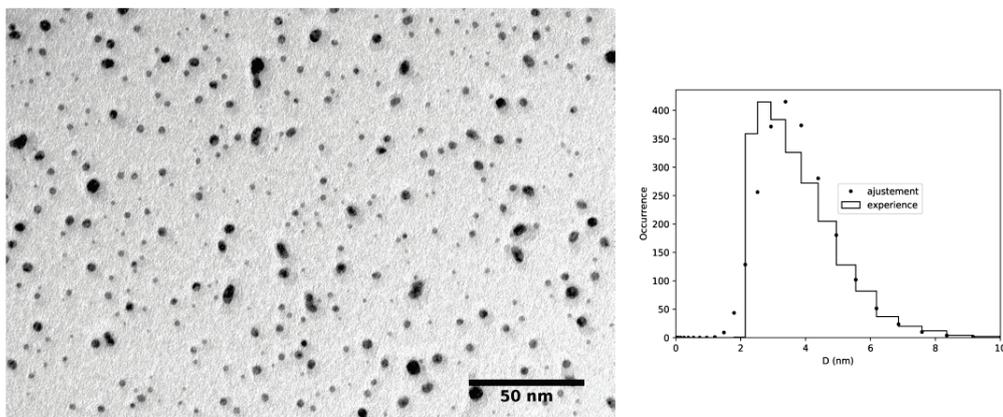


FIGURE 1.22: Image TEM basse résolution de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ non triés dans l'alumine

Nous allons maintenant étudier la structure cristallographique de ces agrégats. On se rend compte qu'il s'agit d'une structure analogue à celle rencontrée pour $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ comme on peut le voir sur l'image TEM de la figure 1.23 : polycristallines, fcc, l'or plutôt au centre selon le contraste en Z et possédant une coquille présentant un peu plus de cristallinité (cela dépend aussi des conditions d'observations au microscope). Les distances inter-réticulaires mesurées sur cette même image semblent correspondre, avec la barre d'erreur d'environ 0,01 nm, aux distances 111 de l'or massif et assez proche de celle du CoO.

Sur la particule de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ de l'image TEM de la figure 1.24 a), on distingue une coquille claire avec des plans cristallographiques visibles. En analysant les plans encadrés en rouge par la transformée de Fourier b), on remarque une structure fcc et on retrouve les distances inter-réticulaires 111 (0,25 nm) et 200 (0,23 nm) du CoO fcc (voir valeurs table 1.1). Ceci semble confirmer que la coquille est bien constituée d'oxyde de cobalt CoO. Les plans plus foncés appartenant au cœur de la particule ont des distances inter-réticulaires correspondant aux plans 111 (0,24 nm) et 200 (0,20 nm) de l'or massif (voir valeurs table 1.1). On voit bien que, comme pour le cas du $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$, le cœur est constitué d'or et qu'une coquille, parfois cristallisée, composée de CoO entoure chaque particule de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$.

Ceci semble effectivement confirmer l'hypothèse d'oxydation du cobalt dans la matrice d'alumine. Le recuit a été possible cette fois pour les particules de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ et a donné des résultats différents.

$\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ recuits

Nous avons décidé d'effectuer un dépôt d'agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ sur un substrat chauffé à 300°C . L'effet de l'agitation thermique permet aux atomes composant les

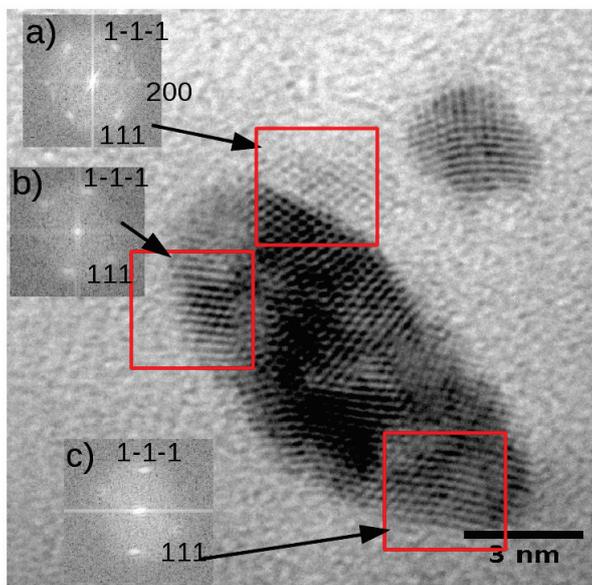


FIGURE 1.23: Image TEM haute résolution de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ non triés dans l'alumine et mesures de d_{hkl} . En a) $d_{111} = 0,24 \text{ nm}$, $d_{1-1-1} = 0,23 \text{ nm}$. En b) : $d_{1-1-1} = 0,24 \text{ nm}$, $d_{111} = 0,23 \text{ nm}$ $d_{200} = 0,22 \text{ nm}$. En c) : $d_{111} = 0,24 \text{ nm}$, $d_{1-1-1} = 0,24 \text{ nm}$

agrégats de diffuser dans chaque agrégat avec la possibilité d'atteindre une structure dite d'équilibre. Sur l'image TEM basse résolution d'agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ de la figure 1.25, on distingue des particules de morphologie quasi-sphérique et de contraste homogène (morphologie comparable aux particules d'argent présentées précédemment). Quand on compare ces agrégats à ceux de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ dans la même matrice présentés précédemment pour une résolution équivalente, on remarque ici immédiatement que les particules n'ont pas de coquille apparente, mais on distingue seulement que l'intensité diffusée est homogène sur chaque particule. On peut remarquer sur cette même image un « bourrelet » situé au-dessus de chaque particule (mais pas tout autour), il s'agit d'un excès d'alumine déposé par le canon à électron dû à un ombrage (le dépôt se fait à 45°). Cela n'a rien à voir avec les coquilles claires observées précédemment pour CoAg et CoAu as prepared dans l'alumine.

Sur l'image TEM haute résolution d'un agrégat de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ de la figure 1.26a, on distingue un contraste homogène et pas de coquille amorphe comme on a pu le constater sur les particules de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ précédemment. En revanche on voit un contraste inhomogène sur l'image TEM d'un autre agrégat de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ sur la figure 1.26b, toutefois on ne peut se servir des différences de contraste pour pouvoir conclure sur la présence ou non de cobalt sur les parties claires et d'or sur les parties sombres de la particule. L'étude des plans cristallins, quant à elle, est difficile compte tenu de la résolution des images obtenues en microscopie. Cette grande différence de morphologie avec les $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ est certainement liée à l'effet de recuit : en effet ces agrégats ont été déposés

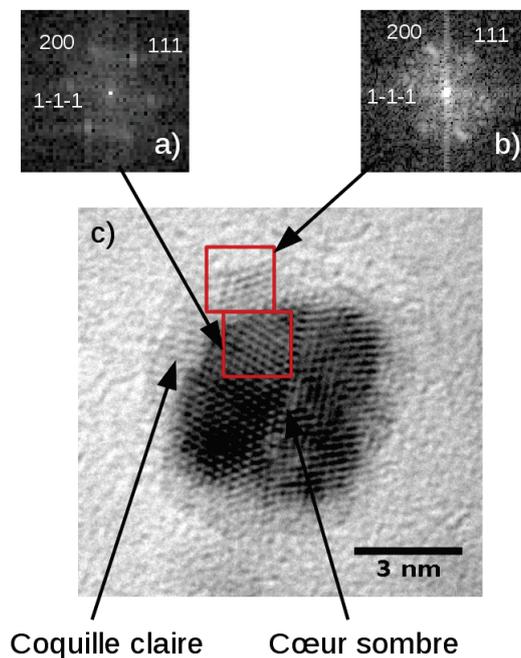


FIGURE 1.24: En a) : transformée de Fourier d'un plan d'or, mesure des distances : $d_{111} = d_{1-1-1} = 0,24 \text{ nm}$ et $d_{200} = 0,20 \text{ nm}$. En b) : transformée de Fourier d'un plan de CoO , mesure des distances : $d_{111} = d_{1-1-1} = 0,26 \text{ nm}$ et $d_{200} = 0,23 \text{ nm}$. En c) : image TEM haute résolution d'un agrégat de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ (non triés) dans l'alumine

sur un substrat chauffé à 300°C qui peut entraîner une réorganisation atomique. Avec une source ayant un taux de dépôt suffisamment important, il serait intéressant de poursuivre cette piste sur les agrégats recuits pour des études optiques et de magnétométries (qui nécessitent une quantité de matière importante). Nous avons également étudié en parallèle les agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ avec une stœchiométrie riche en métal noble (80% de métal noble) afin d'améliorer les propriétés plasmoniques des agrégats de stœchiométrie $\sim 50/50$. En effet, le pic plasmon des agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ est très amorti par rapport à celui des $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$, nous le verrons dans le chapitre suivant en spectroscopie UV-visible ainsi qu'en spectroscopie électronique par perte d'énergie dans un autre chapitre.

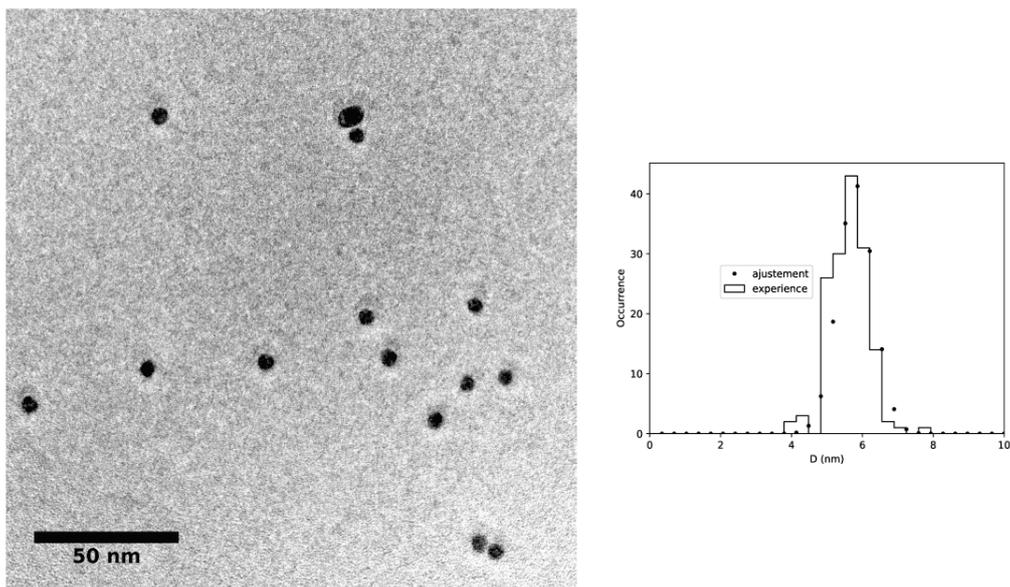


FIGURE 1.25: Image TEM basse résolution d'agrégats de $Co_{0,4}Au_{0,6}$ triés en matrice d'alumine, déposés à chaud ($300^\circ C$)

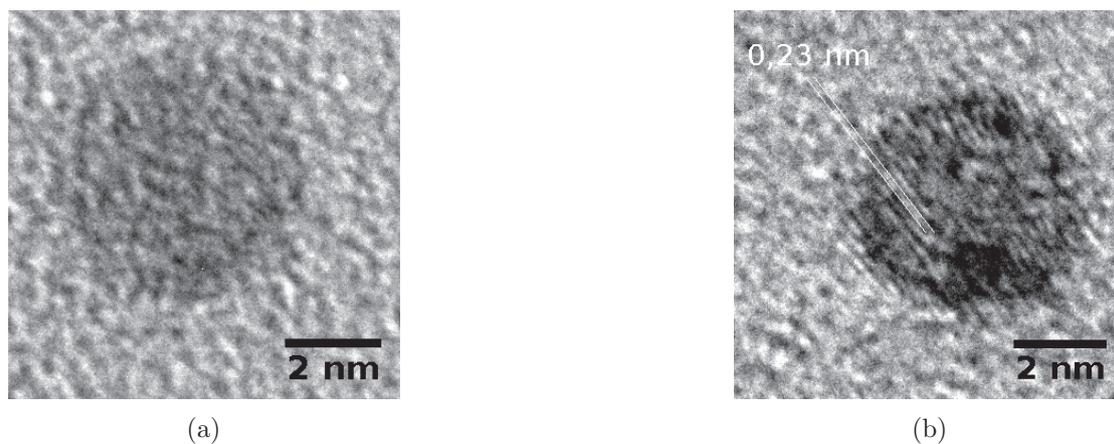


FIGURE 1.26: Images TEM haute résolution d'agrégats de $Co_{0,4}Au_{0,6}$ triés en matrice d'alumine, déposés à chaud ($300^\circ C$. En b), on parvient seulement à mesurer une distance inter-réticulaire de 0,23 nm correspondant à la distance 111 de l'or massif)

1.5.6 Agrégats bimétalliques avec faible proportion de cobalt : $Co_{0,2}Au_{0,8}$ dans l'alumine

On voit sur l'image basse résolution d'agrégats de $Co_{0,2}Au_{0,8}$ non triés dans l'alumine de la figure 1.27 une forme de particule quasi-sphérique et de contraste homogène. En TEM haute résolution sur l'image de la figure 1.28 d'un agrégat de $Co_{0,2}Au_{0,8}$, on

remarque une structure fcc (voir l'indexation des plans sur la figure) et polycristalline ainsi qu'une mince coquille claire en dessous de la particule, pouvant être comparable à la coquille amorphe observée sur les particules de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ dans la même matrice (la coquille plus petite peut s'expliquer du fait que la proportion de cobalt est bien inférieure). Si l'on se fie au contraste en Z , on peut apparenter cette coquille à un oxyde de cobalt amorphe. Sur cette même image, nous avons effectué des mesures des distances inter-réticulaires sur une famille de plans (encadrée par un carré rouge). Nous trouvons des distances inter-réticulaires proches de celles de l'or massif fcc ($d_{111} = 0,235$ nm et $d_{200} = 0,204$ nm) à savoir : 0,23 nm et 0,21 nm. En résumé, on observe pour les agrégats de $\text{Co}_{0,2}\text{Au}_{0,8}$ une structure polycristalline fcc apparentée à de l'or ainsi qu'une très mince coquille claire semblable à de l'oxyde de cobalt. Des mesures de magnétométrie SQUID sur les mêmes agrégats ont montré que le signal magnétique était très faible voire inexploitable (mesure de moment magnétique d'une assemblée d'agrégats d'environ 10^{-10} A m²). Ceci laisse donc penser que la couche mince observée sur ces agrégats est une couche morte magnétique, c'est-à-dire du cobalt ayant réagi avec la matrice pour former une couche amorphe qui n'a plus d'ordre ferromagnétique. De plus, les mesures de spectroscopie optique par absorption conforteront cette hypothèse de cœur d'or et de fine coquille d'oxyde de cobalt amorphe, ce que nous verrons dans le chapitre suivant. Nous allons maintenant étudier de manière analogue les autres agrégats à forte proportion de métal noble : $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ dans l'alumine.

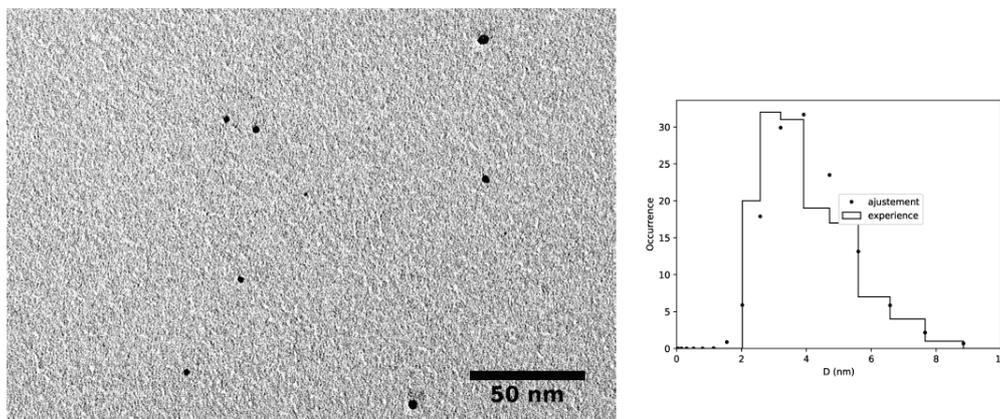


FIGURE 1.27: Image TEM basse résolution d'agrégats de $\text{Co}_{0,2}\text{Au}_{0,8}$ non triés en matrice d'alumine

1.5.7 Agrégats bimétalliques avec faible proportion de cobalt : $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ dans l'alumine

Pour les agrégats de $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ (stœchiométrie confirmée par une mesure EDX) triés dans l'alumine, on observe sur l'image TEM basse résolution de la figure 1.29 une structure analogue à celle des $\text{Co}_{0,2}\text{Au}_{0,8}$: de contraste plutôt homogène et de forme

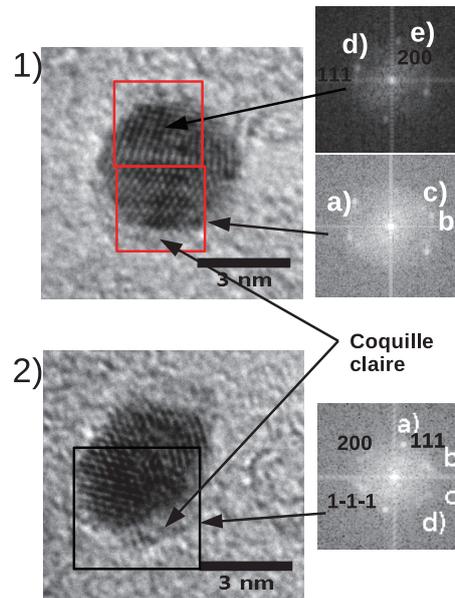


FIGURE 1.28: En 1) : image TEM HR d'un agrégat de $Co_{0,2}Au_{0,8}$ dans l'alumine, mesure des d_{hkl} : $d_a = 0,20$ nm , $d_b = 0,22$ nm, $d_c = 0,25$ nm, $d_d = 0,23$ nm et $d_e = 0,21$ nm. En 2) : image TEM HR d'un agrégat de $Co_{0,2}Au_{0,8}$ dans l'alumine, mesure des d_{hkl} : $d_a = 0,23$ nm, $d_b = 0,23$ nm, $d_c = 0,23$ nm et $d_d = 0,21$ nm

quasi-sphérique.

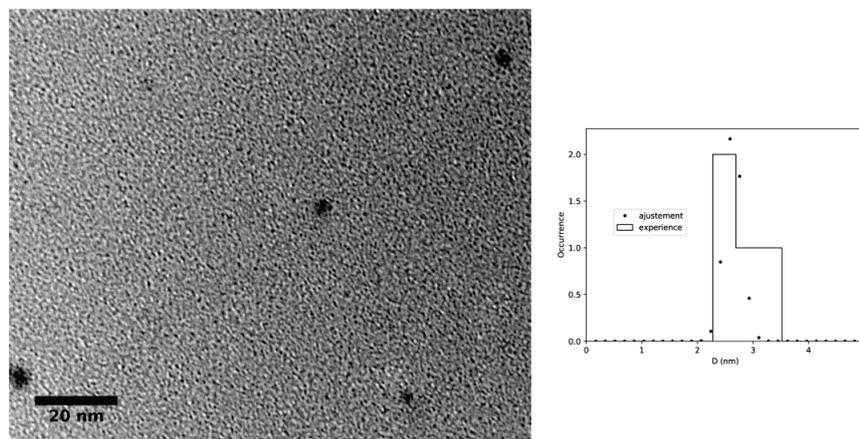


FIGURE 1.29: Image TEM basse résolution d'agrégats de $Co_{0,2}Ag_{0,8}$ triés en matrice d'alumine

Sur les images TEM des mêmes agrégats de $Co_{0,2}Ag_{0,8}$ des figures 1.30a et 1.30b, on

remarque un contraste homogène avec des plans cristallins difficilement identifiables avec une transformée de Fourier mais que l'on peut tout de même apparenter à de l'argent compte tenu du fort contraste avec la matrice. Néanmoins, on peut dire que malgré la résolution non optimale sur ces deux dernières images, que la structure semble tout à fait analogue à celles des agrégats de $\text{Co}_{0,2}\text{Au}_{0,8}$ dans la même matrice, malgré le fait ici que l'on ne distingue pas de coquille claire d'oxyde. De plus, en magnétométrie SQUID nous avons pu constater que le signal magnétique des $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ est très faible et du même ordre de grandeur que celui des $\text{Co}_{0,2}\text{Au}_{0,8}$. Les données en optique du prochain chapitre vont nous permettre de valider ou non la conjecture faite sur la structure de ces agrégats à savoir : un cœur d'argent entouré d'une coquille mince de cobalt oxydé.

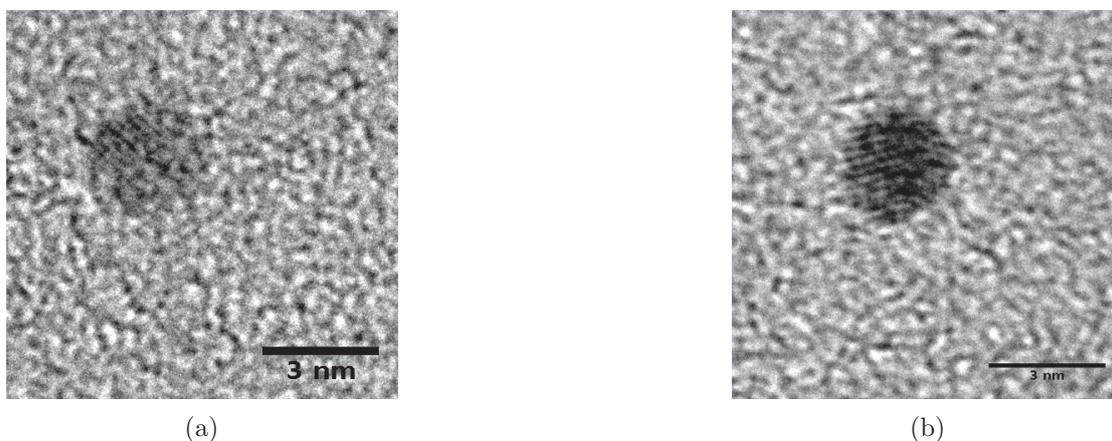


FIGURE 1.30: Images TEM haute résolution d'agrégats de $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ triés en matrice d'alumine

La conclusion pour la structure des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ en matrice d'alumine est qu'il est parfois délicat de trancher : en effet, on a d'abord vu que les particules de cobalt avaient tendance à se dilater dans la matrice hôte pour former des agrégats très inhomogènes, polycristallins et parfois amorphes. Nous avons dans un premier temps soupçonné l'oxydation du cobalt et la réaction de celui-ci avec la matrice d'alumine. Les analyses de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ dans l'alumine ont clairement montré un ou des cœur(s) d'argent fcc entouré d'une coquille claire qui est à priori un oxyde de cobalt. On retrouve un résultat similaire dans la thèse de Z. Kataya [23] où les agrégats de CoAg (avec différentes stœchiométries, synthétisés par deux jets d'atomes de cobalt et d'argent sous ultra-vide) étaient composés d'un cœur d'argent et d'une coquille de cobalt oxydé. Par des analyses de XPS, J. Tuailon-Combes et al. [48] ont mesuré sur des agrégats de CoAg en matrice de SiO_2 (synthétisés comme dans notre étude en LECBD) des liaisons Co-Si et Co-O, ce qui laisse penser que le cobalt diffuse également en surface des agrégats pour former ces liaisons. Pour les particules de $\text{Co}_{0,2}\text{Au}_{0,8}$, nous voyons également une coquille mais très petite (la proportion de cobalt étant beaucoup plus faible, cela paraît cohérent) et concernant les $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ la résolution nous empêche de conclure, on peut seulement dire que l'on observe un agrégat analogue à Ag pur. Seules les mesures SQUID

que nous verrons dans un prochain chapitre vont nous permettre de compléter les mesures TEM afin de conclure sur l'oxydation (partielle au moins) du cobalt dans la matrice d'alumine. Une méthode permettant d'effectuer une cartographie chimique d'un agrégat, comme la spectroscopie par perte d'énergie en microscopie électronique en transmission par balayage (STEM-EELS en Anglais), pourrait déterminer la position des atomes au sein de la particule. Cependant, il n'est pas possible d'utiliser cette méthode lorsque les agrégats sont protégés par un dépôt de matrice d'alumine amorphe : cette dernière a tendance à cristalliser sous le faisceau d'électrons (voir même à former des agrégats d'aluminium) et perturbe la mesure des spectres. En revanche, il est tout à fait possible d'utiliser cette technique pour effectuer une cartographie chimique des agrégats lorsque ceux-ci sont protégés par une matrice de carbone. Nous présenterons les résultats de mesures EELS pour les bimétalliques dans un chapitre suivant. Dans la prochaine section, nous allons étudier la structure des agrégats recouverts d'une matrice de carbone à travers deux types de microscopie électronique : en transmission et en diffusion aux grands angles (HAADF en anglais pour High Angle Annular Dark field).

1.6 Structure des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ dans le carbone

L'utilisation d'une matrice de carbone est justifiée dans cette étude car bien qu'empêchant de réaliser des mesures optiques de résonance plasmon en raison de ses propriétés d'absorption, on peut l'employer pour effectuer des mesures de magnétométrie SQUID (son signal ne parasite pas les données expérimentales) et surtout de microscopie électronique, notamment lors de mesures EELS. Un avantage qu'offre la méthode de STEM-EELS, en outre de pouvoir effectuer des cartographies chimiques des agrégats à partir des seuils d'absorption à haute énergie, est de réaliser une mesure de résonance plasmon (de surface ou de volume) localement sur différentes zones d'un seul agrégat, ce qu'évidemment la spectroscopie optique par absorption conventionnelle ne permet pas. C'est pour cette raison que la matrice de carbone peut aussi contribuer à l'investigation des propriétés optiques des agrégats étudiés en STEM-EELS (plus de détails sur cette technique seront fournis dans un prochain chapitre).

1.6.1 Agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ dans le carbone

$\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ as prepared

La structure des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ ($x = 0,2$ ou $0,6$) en matrice de carbone est assez différente de celle dans l'alumine. On voit sur l'image TEM basse résolution d'agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ de la figure 1.31 que la couche amorphe présente sur les mêmes agrégats dans une matrice d'alumine n'apparaît pas, on voit seulement des particules de contraste homogène en intensité et de morphologie plus complexe que quasi-sphérique.

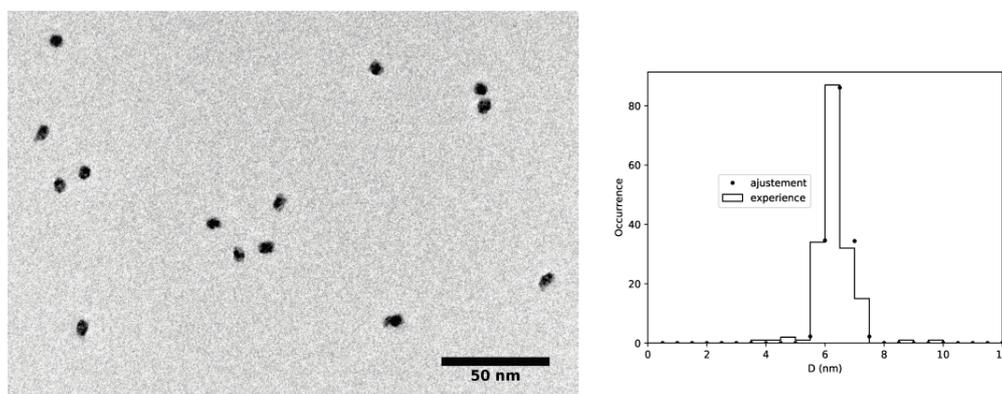


FIGURE 1.31: Image TEM BR d'agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ triés en matrice de carbone

Sur l'image TEM haute résolution d'un agrégat de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ de la figure 1.32, on distingue une intensité transmise homogène et une structure polycristalline. On remarque sur la figure que l'intensité transmise sur les agrégats est quasi-homogène, ce qu'on ne perçoit absolument pas sur les agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ dans l'alumine, puisque l'on obser-

vaît clairement une coquille (parfois amorphe) autour d'un cœur d'argent. Dans ce cas, on ne peut donc émettre de conjecture sur la nature des éléments chimiques constituant les familles de plans, en utilisant seulement le contraste du TEM. En regardant les indexations sur les deux transformées de Fourier de l'image TEM haute résolution (figure 1.33) d'un agrégat de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$, on remarque que les structures cristallographiques des deux zones de différents contrastes, sélectionnées dans des carrés rouges, correspondent à des structures de type fcc, ce qui est cohérent avec l'argent et également avec le cobalt (des études ont montré que les agrégats de cobalt en matrice de carbone synthétisés par une source d'agrégats en LECBD analogue à la notre était de type fcc voir [49] et [34]). Sur cette même image, on voit que les distances inter-réticulaires correspondent à celle de l'argent fcc, et c'est le cas sur chaque agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ en matrice de carbone. Ceci implique que le paramètre de maille du cobalt pourrait être distordu dans l'agrégat et nous ignorons toujours comment identifier précisément les deux métaux dans la particule.

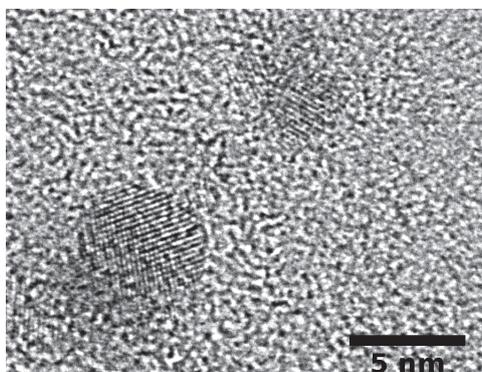


FIGURE 1.32: Image TEM haute résolution d'agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ triés en matrice de carbone

En imagerie HAADF, on peut distinguer plus aisément le cobalt de l'argent en utilisant la propriété du fort contraste en Z , présentée précédemment dans les différentes méthodes de microscopie électronique. Sur l'image HAADF d'une particule de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ de la figure 1.34 a, on distingue différentes zones d'intensités significativement différentes (mesure des distances inter-réticulaires de chaque zone en b et c). En utilisant le contraste en Z , on voit que les zones d'intensité sombres sont associées à la matrice de carbone alors que les zones claires semblent correspondre à de l'argent et les zones grisées à du cobalt.

Cependant, nous avons vu au début de ce chapitre que l'intensité diffusée dépend également de l'épaisseur de la zone traversée et des phénomènes d'interférences, par conséquent, le contraste ne serait pas nécessairement lié au numéro atomique des éléments. C'est pourquoi, nous allons maintenant présenter des images de cartographies chimiques réalisées en microscopie STEM-EELS dans lesquelles nous avons filtré des seuils d'ionisation caractéristiques des éléments à observer (argent, cobalt et oxygène pour vérifier sa concentration) dans des fenêtres énergétiques encadrant les pics de ces seuils dans le

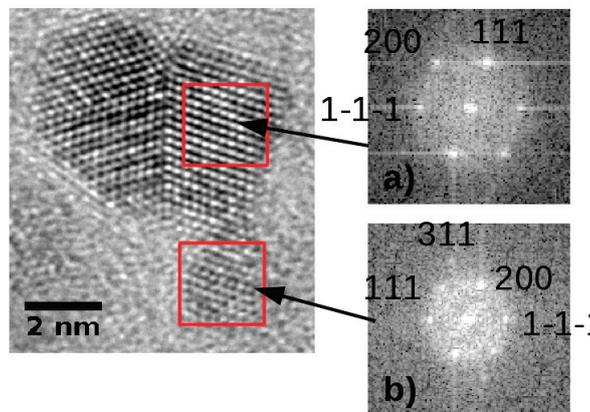


FIGURE 1.33: Image TEM HR d'un agrégat de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ en matrice de carbone. Sur la TF a) : $d_{111} = 0,23 \text{ nm}$, $d_{1-1-1} = 0,23 \text{ nm}$ et $d_{200} = 0,20 \text{ nm}$. Sur la TF b) : $d_{111} = 0,22 \text{ nm}$, $d_{1-1-1} = 0,24 \text{ nm}$, $d_{200} = 0,20 \text{ nm}$ et $d_{311} = 0,14 \text{ nm}$.

signal récolté.

Les seuils d'absorption caractéristiques des éléments à observer sont : le seuil d'ionisation M à 389 eV de l'argent, les seuils voisins L à 776 eV et 791 eV du cobalt et le seuil K à 533 eV de l'oxygène. En filtrant spectralement un spectre image obtenu en STEM EELS autour de chaque seuil d'ionisation, après soustraction du signal du substrat (nous avons choisi un ajustement du signal de fond/background de chaque spectre pixel par pixel par une loi de puissance en E^{-r} , avec r positif), on obtient donc une cartographie pour les trois éléments à observer. Sur la figure 1.35, on observe en c) l'image HAADF d'un agrégat de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ et en d), e), f) sont représentés les spectres acquis sur la particule en STEM EELS dans les zones respectives des seuils d'ionisation du cobalt (seuils L), de l'oxygène (seuil K) et de l'argent (seuil M). En filtrant énergétiquement les spectres images dans les étroites fenêtres contenant les pics d'absorption, on peut reconstituer des cartographies chimiques : sur l'image a) de la figure 1.35 est représentée une cartographie chimique du cobalt (en bleu, fenêtre spectrale : de 772 eV à 804 eV) et de l'argent (en rouge, fenêtre spectrale : de 417 eV à 499 eV). Alors que sur l'image b) de cette même figure est représentée la cartographie chimique de l'oxygène (en vert, fenêtre spectrale : de 528 eV à 566 eV), de l'argent (rouge, même fenêtre spectrale que a)) et du cobalt (bleu, même fenêtre spectrale que a)). On voit sur cette figure que les parties grisées de l'image HAADF correspondent à du cobalt et les parties brillantes/blanches correspondent à de l'argent, ceci confirme bien l'interprétation du contraste en Z nous permettant de séparer le cobalt de l'argent. Il est à noter que le seuil d'absorption K de l'azote (397 eV), le substrat étant en nitrure de silicium (Si_3N_4), est proche de celui de l'argent (389 eV). On peut remarquer aussi que le spectre du cobalt sur la figure 1.35 d) montre l'allure d'un signal non oxydé (en regardant le rapport de hauteur des deux pics du seuil L d'ionisation, voir la référence de mesures core-loss [50]). Nous avons

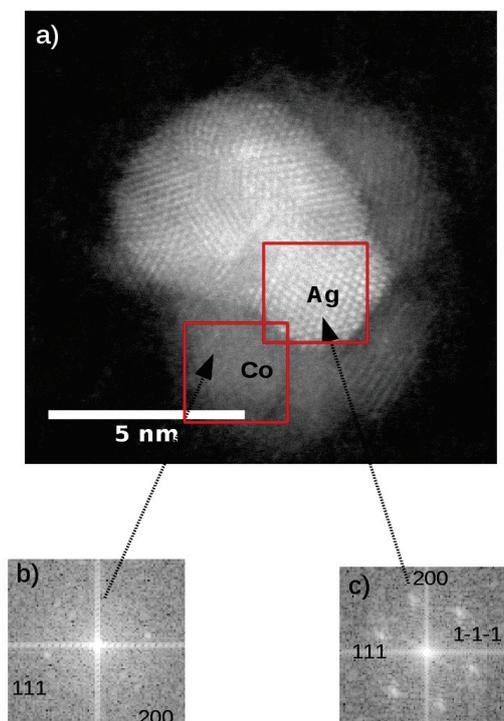


FIGURE 1.34: *En a) : image HAADF d'un agrégat de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ en matrice de carbone. En b) TF : $d_{111} = 0,23 \text{ nm}$, $d_{200} = 0,20 \text{ nm}$. En c) TF : $d_{111} = 0,23 \text{ nm}$, $d_{200} = 0,20 \text{ nm}$, $d_{1-1-1} = 0,22 \text{ nm}$*

réalisé ce traitement pour d'autres particules afin de déterminer les espèces chimiques et également vérifier la méthode utilisée pour les cartographies.

Sur la figure 1.36c est représentée la même image HAADF de la particule de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ de l'image de la figure 1.34. Sur la figure 1.36a est représentée la cartographie chimique EELS de la même particule au seuil d'ionisation L du cobalt (776 eV) en bleu et à un seuil M de l'argent (389 eV) en rouge : comparée à l'image HAADF de la figure 1.36c, on distingue bien que les parties claires correspondent à de l'argent et les parties grisées à du cobalt. Nous avons voulu aussi étudier le taux d'oxydation en utilisant le filtrage énergétique dans la fenêtre du seuil K_α (533 eV) de l'oxygène, ceci est présenté sur l'image de la figure 1.36b où l'oxygène est représenté en vert : on remarque que l'oxygène est légèrement plus présent sur la partie du cobalt mais reste tout de même homogène dans la matrice de carbone, sa présence sur l'argent est plus faible mais il s'agit uniquement d'une question d'intensité transmise qui est plus faible au niveau de l'argent (qui diffuse plus). La matrice de carbone semble protéger correctement les agrégats car on ne perçoit pas de trace significative d'oxygène spécifiquement sur le cobalt (qui réagirait en formant un oxyde avec un paramètre de maille bien supérieur à celui du cobalt fcc).

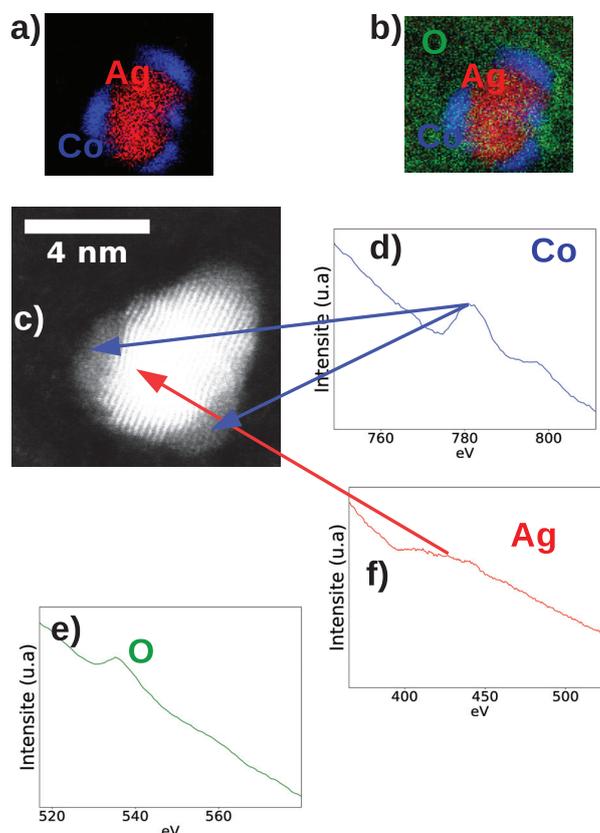


FIGURE 1.35: Image HAADF d'un agrégat de $Co_{0,6}Ag_{0,4}$ en matrice de carbone en c). En a) et b) cartographie STEM-EELS de Ag/Co et Ag/Co/O sur les seuils d'ionisation du cobalt en d) (spectre bleu), de l'oxygène en e) (spectre vert) et de l'argent en f) (spectre rouge)

En étudiant maintenant l'image HAADF d'une particule de $Co_{0,6}Ag_{0,4}$ de la figure 1.36f on remarque le même constat : la cartographie chimique de cobalt (en bleu) et de l'argent (en rouge) sur la figure 1.36d correspond respectivement aux intensités grisées et claires sur l'image HAADF. Là aussi on distingue bien que le cobalt est plutôt ségrégué à l'extérieur de la particule et l'argent, plus ou moins au centre (malgré la forme complexe de la particule). La cartographie avec l'oxygène de la figure 1.36e montre aussi que la proportion d'oxygène est homogène dans le carbone et le cobalt, avec un taux un peu plus élevé dans le cobalt. On peut, par conséquent, supposer que le cobalt n'est pas oxydé en matrice de carbone dans les agrégats de $Co_{0,6}Ag_{0,4}$.

On a pu observer en TEM la morphologie complexe et la structure cristallographiques des agrégats de $Co_{0,6}Ag_{0,4}$. Les mesures STEM-EELS ont permis de voir que le cobalt avait tendance à ségréger vers l'extérieur sans pour autant former une structure régulière

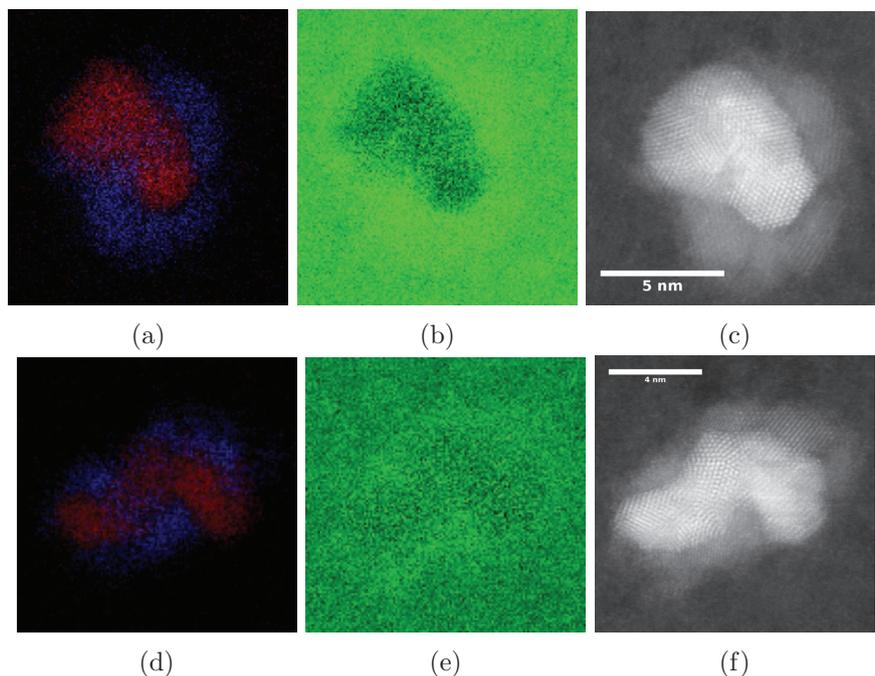


FIGURE 1.36: En a) : Cartographie EELS du cobalt (768 eV à 809 eV) et de l'argent (411 eV à 446 eV) de l'image HAADF c) : cobalt en bleu, argent en rouge. En b) : Cartographie EELS core-loss de l'oxygène (523 eV à 582 eV) de l'image HAADF c) : oxygène en vert. En c) : Image HAADF d'une particule de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ dans une matrice de carbone. En d) : Cartographie EELS cobalt (773 eV à 807 eV) et argent (411 eV à 519 eV) de l'image HAADF f) : cobalt en bleu, argent en rouge. En e) : Cartographie EELS core-loss oxygène (531 eV à 582 eV) de l'image HAADF f) : oxygène en vert. En f) : Image HAADF d'une particule de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ dans une matrice de carbone.

de type Janus ou encore cœur/coquille. On a pu donc identifier les éléments grâce aux cartographies core-loss sur les images HAADF en utilisant le contraste en Z .

Sur l'image HAADF d'un agrégat de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ de la figure 1.37 (même agrégat cartographié sur les images 1.36d, 1.36e et 1.36f), on voit que le cobalt est de structure fcc. On montre également l'évolution de la particule sous le faisceau en a) et b) : avant et après STEM EELS, il n'y a pas de réarrangement atomique flagrant dans ce cas (nous verrons plus loin une particule subissant une détérioration de sa coquille de cobalt à cause de l'exposition sous le faisceau d'électrons). Les distances inter-réticulaires mesurées sur le cobalt s'approchent de celles de l'argent ($d_{1-1-1} = 0,22$ nm, $d_{111} = 0,23$ et la distance (111) de l'argent étant de 0,236 nm), c'est pour cette raison que nous ne pouvons pas identifier le cobalt dans les $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ en TEM, on a ici la confirmation que le paramètre de maille du cobalt est distordu (plus de 10%) et très proche de celui de l'argent. Dès lors, on observe un phénomène de contrainte exercé par l'argent sur le cristal du cobalt.

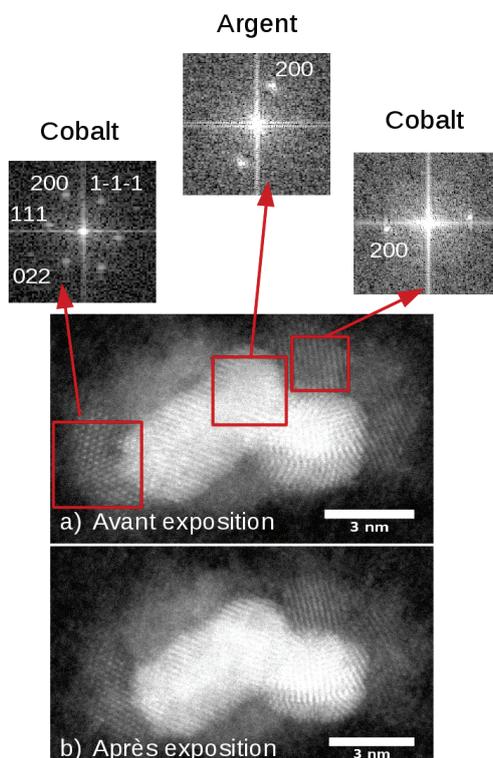


FIGURE 1.37: En a) : image HAADF avant STEM-EELS d'un agrégat de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ en matrice de carbone, analyse des distances inter-réticulaires sur différentes zones de cobalt et d'argent de la particule : $d_{200} = 0,18 \text{ nm}$, $d_{1-1-1} = 0,22 \text{ nm}$, $d_{022} = 0,14 \text{ nm}$, $d_{111} = 0,23 \text{ nm}$, $d_{200,Ag} = 0,20 \text{ nm}$ et $d_{200,Co} = 0,19 \text{ nm}$ (hypothèse du Co dilaté). En b) : même image HAADF mais après STEM EELS

$\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ recuits

Nous avons rencontré le même problème que dans une matrice d'alumine pour les agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ dans le carbone : après un recuit à plus basse température (300°C), nous avons observé une disparition de l'argent d'après les mesures TEM et TEM-EDX. Pour ce type de particule de petite taille, il faudrait réduire au mieux la température de recuit car le point de sublimation est placé à très basse température (au lieu d'une température proche des 500 ou 600°C , qu'on rencontre dans la littérature [46] pour des particules d'argent de plus grande taille).

1.6.2 Agrégats de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ dans le carbone

$\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ as prepared

Nous allons passer maintenant à l'étude des agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ dans le carbone. Sur les images TEM basse résolution d'agrégats de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ des figures 1.38, on re-

marque une morphologie non sphérique mais complexe ainsi qu'un contraste environ homogène, tout comme pour les agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ étudiés précédemment.

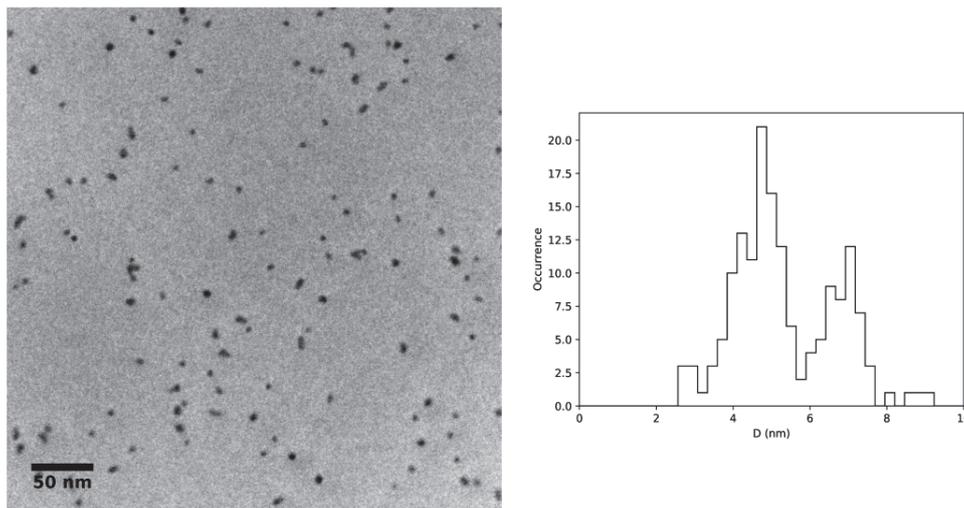


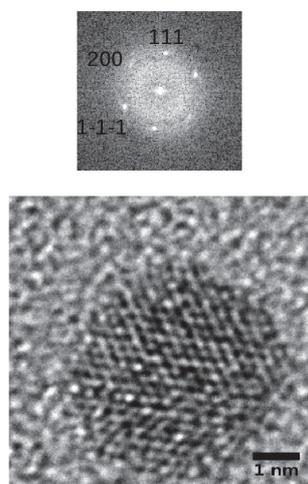
FIGURE 1.38: Image TEM basse résolution d'agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ triés en matrice de carbone (deux pics sur l'histogramme à cause de la trop forte concentration de particules, donnant lieu à des dimères par coalescence sur le substrat)

Une étude des plans cristallins sur l'image TEM haute résolution d'un agrégat de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ sur la figure 1.39a montre que la structure des agrégats est fcc et les distances inter-réticulaires mesurées sont très proches de celles de l'or (on mesure $d_{111} = 0,24$ nm et $d_{200} = 0,21$ nm), nous avons observé la même chose pour les agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$: le paramètre de maille du cobalt n'est probablement pas le même que celui du massif dans les agrégats mixtes $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$.

On utilisera encore une fois l'imagerie HAADF pour distinguer à partir du fort contraste en Z les parties cobalt et or de chaque agrégat. Sur l'image HAADF d'un agrégat de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ de la figure 1.40, on distingue sur la particule une zone claire et une zone plus sombre : on peut faire l'hypothèse, étant donné la forte différence de Z entre les espèces or et cobalt, que la partie claire correspond à de l'or et la partie sombre à du cobalt.

Pour valider cette conjecture, nous allons utiliser la même méthode que pour CoAg, c'est à dire la cartographie STEM-EELS. Néanmoins, le seuil d'ionisation de plus basse énergie de l'or (seuil M à 2,133 keV) étant trop éloigné des seuils K de l'oxygène (533 eV) et L du cobalt (776 eV), on a choisi d'utiliser dans les cartographies chimiques l'image HAADF pour représenter l'intensité de l'or (nous avons pu vérifier expérimentalement pour une particule que l'intensité brillante des images HAADF correspondait bien à un seuil d'absorption M de l'or). On voit sur la figure 1.41 que l'intensité de l'or (en jaune) sur le spectre image b) correspond à l'intensité claire sur l'image HAADF de l'agrégat en a).

En mettant en correspondance l'image HAADF de la particule $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ de la figure



(a)

FIGURE 1.39: Image TEM haute résolution d'un agrégat de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ en matrice de carbone. Les mesures des distances inter réticulaires données par la transformée de Fourier de l'image sont : $d_{111} = 0,24 \pm 0,01 \text{ nm}$, $d_{1-1-1} = 0,24 \pm 0,01 \text{ nm}$ et $d_{200} = 0,21 \pm 0,01 \text{ nm}$

1.42b (même particule que la figure 1.40) avec la cartographie core-loss de l'image de la figure 1.42a, on voit que les parties grisées correspondent effectivement à du cobalt (en bleu) et les parties claires à de l'or (en jaune). On remarque alors ici une structure complexe avec une préférence pour le cobalt de ségréger encore une fois à l'extérieur de la particule.

On observe une structure tout à fait semblable sur l'image HAADF de la particule de la figure 1.43a : en comparant cette image à la cartographie EELS de cobalt (en bleu) et or (en jaune) de la figure 1.43a, on s'aperçoit que le cobalt est présent à la fois au cœur et en surface des particules. On peut aussi s'intéresser à l'oxydation des agrégats dans la matrice de carbone : en comparant la cartographie EELS de la figure 1.43b avec l'image HAADF correspondante, on voit que l'oxygène (en vert) est présent sur le carbone et sur le cobalt de manière presque homogène (avec une intensité à peine plus marquée sur le cobalt), on peut donc en déduire que les agrégats de CoAu ne sont pas particulièrement sensibles à l'oxydation dans une matrice de carbone. De plus, le spectre du seuil L du cobalt (spectre mesuré sur l'ensemble de la particule) sur la figure 1.43d a l'allure d'un spectre de Co non oxydé.

Sur l'image HAADF de la figure 1.44, on note que les mesures des distances inter-réticulaires d_a et d_b sur la partie cobalt (grisée) de la particule de CoAu correspondent aux distances 200 et 111 que l'on peut mesurer en TEM sur des images de CoAu . On a donc la confirmation que le paramètre de maille du cobalt est légèrement distordu pour

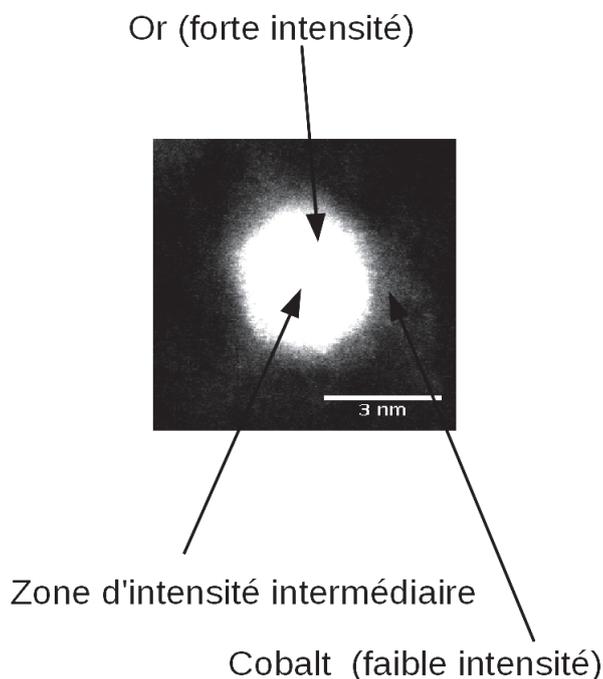


FIGURE 1.40: Image HAADF d'un agrégat de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ en matrice de carbone

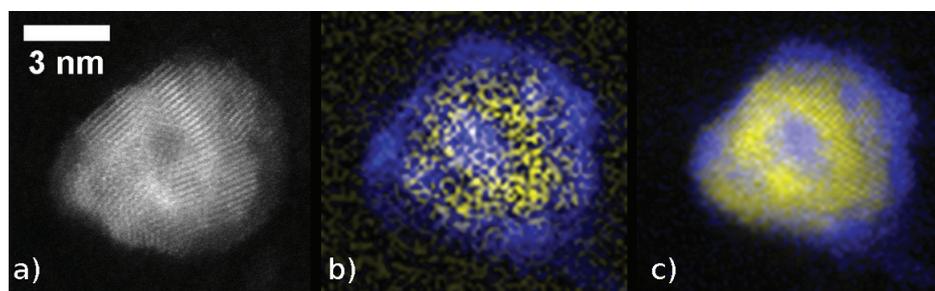


FIGURE 1.41: En a) : image HAADF d'un agrégat de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$. En b) : cartographie chimique sur le seuil L du cobalt (en bleu) et M de l'or (en jaune). En c) : cartographie chimique sur le seuil L du cobalt (en bleu) et intensité HAADF (en jaune)

les agrégats de CoAu. Sur cette même image, on observe qu'après une exposition au balayage du faisceau d'électrons (pendant une acquisition de STEM EELS) la coquille de cobalt se réarrange, les agrégats sont donc assez sensibles au passage des électrons. Les épaisseurs minces de cobalt peuvent donc évoluer pendant l'observation ce qui rend les expérimentations difficiles dans certains cas et exigent de travailler avec des tensions d'accélération inférieures à 100 keV (en général 60 keV pour nos expériences).

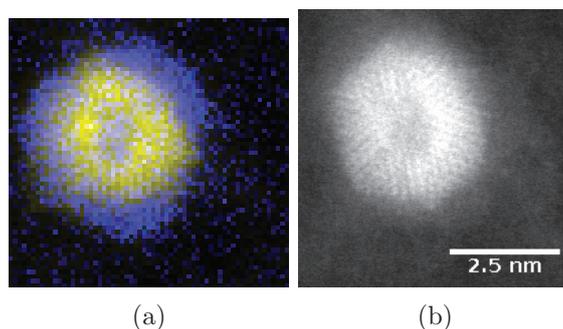


FIGURE 1.42: En a) : Cartographie EELS du cobalt (771 eV à 803 eV) et or de l'image HAADF b) : cobalt en bleu, or en jaune. En b) : Image HAADF d'une particule de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ dans une matrice de carbone

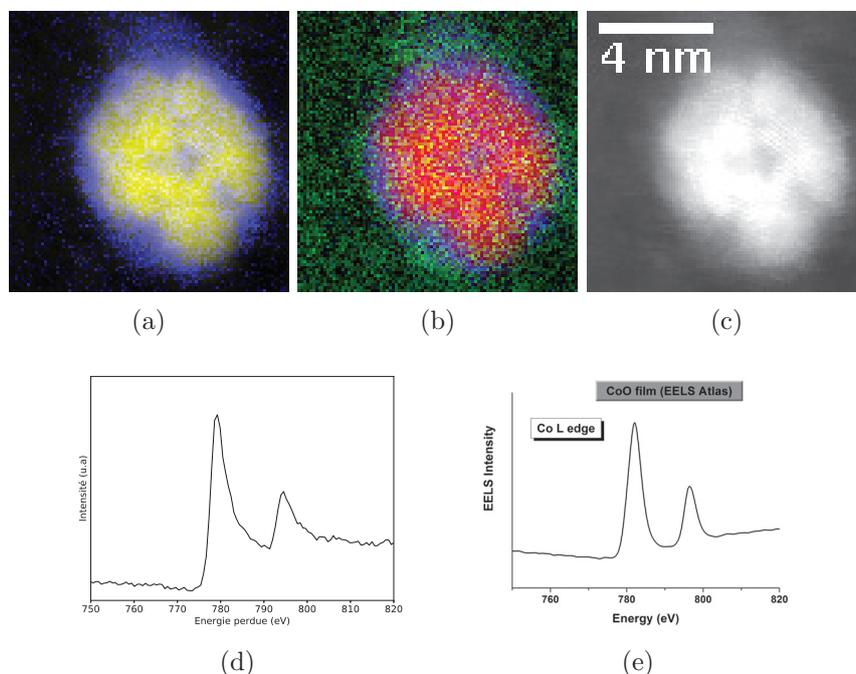


FIGURE 1.43: En a) : Cartographie EELS de l'image HAADF c) : cobalt en bleu (771 eV à 800 eV), or en jaune. En b) : Cartographie EELS de l'image HAADF c) : cobalt en bleu, or en jaune et oxygène en vert (520 eV à 549 eV). En c) : Image HAADF d'une particule de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ dans une matrice de carbone. En d) : seuil L du cobalt mesuré sur l'ensemble de la particule : on voit ici que cela correspond bien à du Co non oxydé (pic L_3 asymétrique). En e) : spectre au seuil L du cobalt [50] pris sur une couche mince de CoO (pic L_3 symétrique)

$\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ recuits

Les recuits de particules de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ entraînent une modification drastique de leur structure. Sur les images TEM HR de la figure 1.45 de particules de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ en

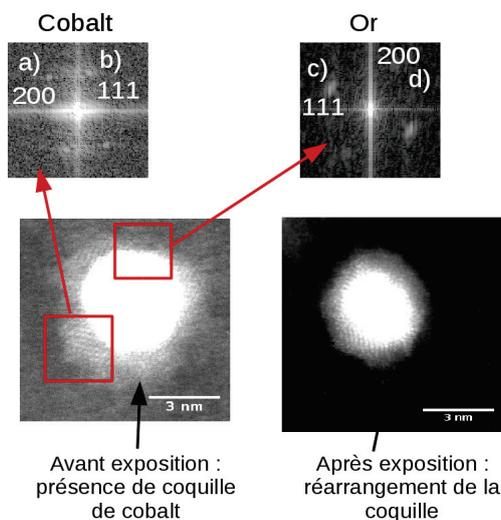


FIGURE 1.44: Image HAADF d'un agrégat de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ en matrice de carbone, analyse des distances inter-réticulaires : $d_a = 0,20 \text{ nm}$, $d_b = 0,22 \text{ nm}$, $d_c = 0,23 \text{ nm}$ et $d_d = 0,20 \text{ nm}$

matrice de carbone recuites à 500°C , on remarque que les particules sont inhomogènes en intensité et ont une morphologie quasi-sphérique. En utilisant un microscope électronique en transmission avec un correcteur d'aberration sphérique, on peut distinguer par un contraste d'intensité le cœur de l'agrégat, qui est constitué de cobalt d'après la mesure des distances inter-réticulaires via une transformée de Fourier et d'une coquille composée d'or. Cette fois, on mesure des distances inter-réticulaires différentes pour l'or et le cobalt, le paramètre de maille du cobalt vaut bien celui du CoO fcc.

Par une identification des distances inter-réticulaires via une transformée de Fourier et un filtrage dans l'espace réciproque on remarque que sur les images TEM des figures 1.46 b) et d) que le cobalt se situe au cœur de la particule (distance inter-réticulaire plus petite) et que l'or forme une coquille (distance inter-réticulaire plus grande). De plus, sur l'image HAADF basse résolution de la figure 1.46 e) on voit clairement des structures de type janus et cœur(excentré)/coquille avec l'or en clair et le cobalt en sombre (propriété du fort contraste en numéro atomique).

Sur les images HAADF et les spectres images STEM-EELS correspondantes sur la figure 1.47 on a la confirmation, avec le contraste en Z et les cartographies chimiques, que le cobalt est plutôt placé au cœur de la particule (en restant excentré) alors que l'or se trouve en périphérie, formant une coquille. Ce résultat est tout à fait conforme aux calculs de R. Ferrando [22] qui prévoient que la structure théorique à l'équilibre thermodynamique des agrégats de CoAu est de type cœur/coquille (Co@Au) où le cœur de cobalt est excentré (pour des proportions atomiques de cobalt et d'or approximativement équivalentes). L'effet du recuit dans une matrice de carbone permet de constater que les agrégats retrouvent une structure d'équilibre prévue par la thermodynamique

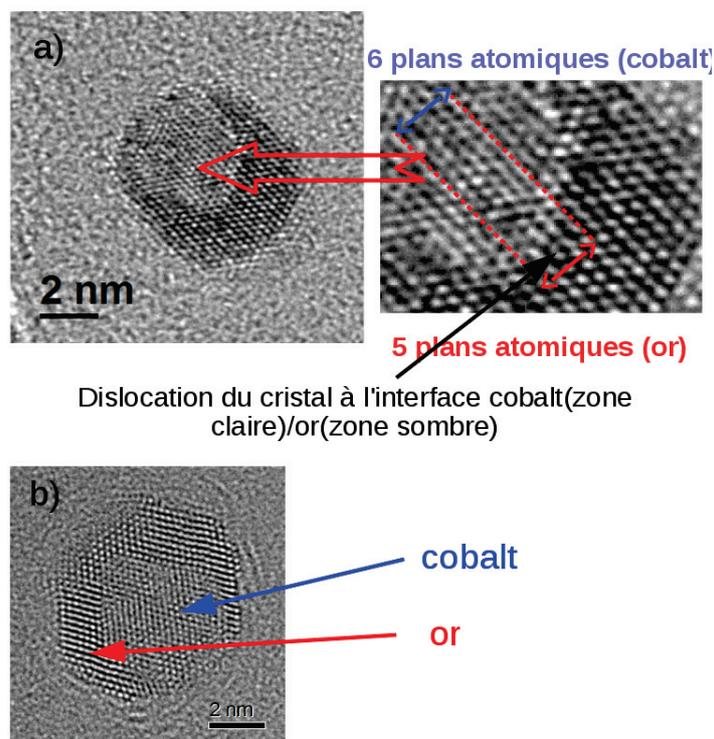


FIGURE 1.45: Images TEM haute résolution (avec correcteur d'aberration sphérique) de $Co_{0,4}Au_{0,6}$ en matrice de carbone recuite à 500°C. En a) : analyse de la dislocation des plans atomiques au niveau de l'interface or/cobalt. En b) : autre particule avec la même morphologie

(dans le vide).

Conclusion sur la structure des agrégats de CoAu et CoAg en matrice de carbone

En conclusion pour la matrice de carbone, on peut dire que les deux types d'agrégats de Co_xAu_{1-x} et Co_xAg_{1-x} ont globalement la même structure avant recuit : polycristalline, fcc et ségréguée (mais pas de morphologie régulière comme cœur/coquille ou Janus). La coquille claire observée pour les agrégats de $Co_{0,6}Ag_{0,4}$ et $Co_{0,4}Au_{0,6}$ as prepared dans l'alumine n'est pas présente dans le carbone, ce qui indique que l'alumine semble provoquer cet effet induisant une oxydation probable du cobalt en CoO. Cependant, nous avons remarqué que le paramètre du cobalt est également supérieur à celui du massif dans une matrice de carbone, ce qui empêche de confirmer l'oxydation dans la matrice d'alumine pour le moment (des mesures magnétiques et des résultats préliminaires de XAS montrés plus loin pourront confirmer l'hypothèse de l'oxydation). Le recuit des particules de CoAg a posé problème et il est très couteux en temps d'expérimentation

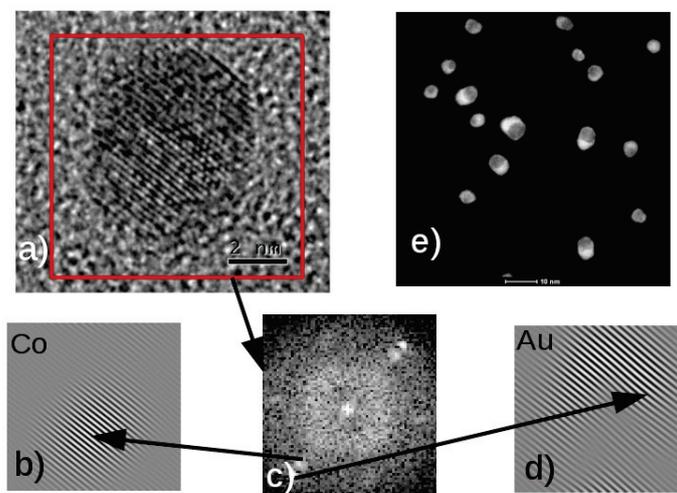


FIGURE 1.46: *En a) : image TEM HR d'un agrégat de $Co_{0,4}Au_{0,6}$ recuit à $500^{\circ}C$ en matrice de carbone. En b) : TF inverse avec filtrage d'une famille de plans de cobalt. En c) : TF de la zone encadrée en rouge. En d) : TF inverse avec filtrage d'une famille de plans de l'or. En e) : image HAADF ensemble d'agrégats de $Co_{0,4}Au_{0,6}$ recuits à $500^{\circ}C$ en matrice de carbone*

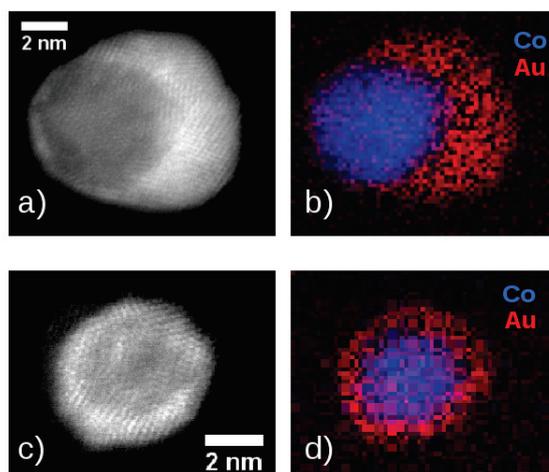


FIGURE 1.47: *En a) : image HAADF d'un agrégat de $Co_{0,4}Au_{0,6}$. En b) : cartographie STEM-EELS core-loss sur le seuil L du cobalt (bleu) et M de l'or (rouge). En c) : image HAADF d'un agrégat de $Co_{0,4}Au_{0,6}$. En d) : cartographie STEM-EELS core-loss sur le seuil L du cobalt (bleu) et M de l'or (rouge)*

(source d'agrégats partagée entre plusieurs équipes) d'élaborer une série d'échantillons à recuire à différentes températures. En revanche, nous avons vu que les CoAu réagissaient au recuit en formant une structure d'équilibre prévue par la thermodynamique, ce qui rend ces particules intéressantes d'un point de vue de leur régularité et leur plasmon qui reste mesurable (en EELS uniquement).

Nous allons maintenant étudier la réponse optique de ces agrégats encapsulés en matrice d'alumine dans le chapitre suivant. La structure observée des agrégats sera utilisée pour interpréter quantitativement certains résultats en spectroscopie. Avant cela, nous allons énumérer certaines propriétés optiques et autres outils théoriques concernant les mesures d'absorption optique d'agrégats encapsulés en matrice diélectrique. Dans un prochain chapitre, nous étudierons en EELS low-loss les excitations électroniques de surfaces des mêmes agrégats, mais cette fois, en matrice de carbone.

Chapitre 2

Propriétés plasmoniques des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ en matrice d'alumine

2.1 Propriétés optiques des matériaux

Les propriétés optiques des matériaux dans le domaine des rayonnements électromagnétiques de basse énergie (visible, ultraviolet) sont contenues dans la quantité appelée permittivité relative, noté ϵ_r . Cette quantité indique la réponse d'un système soumis à un champ électrique extérieur \mathbf{E} via son induction électrique \mathbf{D} définie par :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.1)$$

Où \mathbf{P} est la densité de polarisation électrique du matériau en l'absence de champ électrique extérieur appliqué. Cette induction peut-être engendrée par des charges liées (isolants diélectriques) ou mobiles (conducteurs). Dans le cas d'un champ électrique appliqué oscillant à la fréquence angulaire ω , et c'est le cas d'une onde électromagnétique, la permittivité dépend aussi de cette fréquence. La dépendance en fréquence de $\epsilon_r(\omega)$ dépend du type de matériau étudié. Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons aux matériaux isolants diélectriques et aux métaux.

2.1.1 Propriétés optiques des métaux

Métal massif

Dans un métal, la permittivité se définit à partir des porteurs de charges et est donc reliée à la conductivité électrique notée σ_e . On peut définir ϵ_r pour un métal par la relation :

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + i \frac{\sigma_e(\omega)}{\epsilon_0 \omega} \quad (2.2)$$

Le modèle des électrons libres de Drude est adapté pour calculer la permittivité des métaux alcalins. Mais les métaux nobles demandent un traitement plus particulier dans le domaine de l'ultraviolet à cause des transitions optiques interbandes. Ce modèle classique considère les électrons de valence comme faiblement liés et n'interagissant pas entre eux. En effet, on considère que leur mouvement collectif suit les lignes du champ électrique et est amorti via une force de frottement représentée par un taux de collisions (ou diffusions dans le langage de la physique ondulatoire) Γ . Ce taux est défini comme étant l'inverse du temps moyen entre 2 collisions subies par un électron dans son déplacement. Également, en connaissant la vitesse des électrons conducteurs dans le métal (valant approximativement la vitesse de Fermi v_F), on peut définir le libre parcours moyen d'un électron entre 2 collisions, noté l_b :

$$l_b = v_F/\Gamma \quad (2.3)$$

Dans ce modèle classique, on écrit le principe fondamental de la dynamique appliqué à un électron oscillant selon la direction d'un champ électromagnétique extérieur $\mathbf{E} = E_0 \exp\{i\omega t\}\mathbf{e}_x$:

$$m_e \frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2} = -e\mathbf{E} - m_e\Gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} \quad (2.4)$$

Avec m_e la masse d'un électron, x la position de l'électron par rapport au centre de l'atome placé en $x = 0$. Le modèle fait l'hypothèse que l'électron oscille avec le champ électrique, ce qui se traduit par $\mathbf{x} = x_0 \exp\{i\omega t\}\mathbf{e}_x$. Avec cette dépendance harmonique en temps, l'équation (2.4) se réécrit projetée sur \mathbf{e}_x :

$$-m_e\omega^2 x_0 = -eE_0 - im_e\Gamma\omega x_0 \quad (2.5)$$

Le champ électrique induit un courant \mathbf{j} dans le matériau, lié au champ électrique par la loi d'Ohm locale (via la conductivité du métal σ_e) et défini à partir de la vitesse des électrons $\frac{d\mathbf{x}}{dt}$:

$$\mathbf{j} = \sigma_e \mathbf{E} = -n_e e \frac{d\mathbf{x}}{dt} = -in_e e \omega x_0 \exp\{i\omega t\}\mathbf{e}_x \quad (2.6)$$

avec n_e le nombre d'électrons par unité de volume. En utilisant (2.2), (2.6) et (2.5), on trouve une relation pour la permittivité diélectrique ϵ_r :

$$\epsilon_r = 1 - \frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e (\omega^2 + i\omega\Gamma)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \quad (2.7)$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (2.8)$$

La quantité ω_p est appelée la fréquence plasma ou encore fréquence plasmon de volume, sa détermination permet d'estimer la densité d'électrons conducteurs dans le matériau. Des valeurs des grandeurs ω_p , Γ et v_F sont données dans le tableau ci-dessous pour l'argent et l'or massif ([51], [52]).

	Ag	Au
$\hbar\omega_p$ (eV)	9,6	8,6
$\hbar\Gamma$ (meV)	22,8	18,4
v_F (10^8 cm/s)	1,4	1,4

Dans le domaine de l'ultra-violet, le modèle de Drude ne décrit pas les transitions optiques des électrons de couches plus internes. Cependant, en restant dans la théorie classique, une correction est apportée par le modèle de Drude-Sommerfeld :

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty - \frac{w_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \quad (2.9)$$

Le terme constant ϵ_∞ prend en compte des transitions d'états électroniques de plus hautes énergies appelées transitions interbandes. Dans les fait, le modèle de Drude décrit correctement certains métaux alcalins comme l'aluminium. Mais les métaux nobles faisant l'objet de notre étude, c'est-à-dire l'or et l'argent, peuvent être seulement décrits par ce modèle dans une zone spectrale très limitée allant du proche UV jusqu'au rouge. De plus dans le cas de l'or, le modèle de Drude ne suffit pas à décrire la complexité de la structure électronique du matériau dans cette bande de longueur d'onde qui est trop large. Par conséquent, nous l'utiliserons uniquement pour extraire des données quantitatives dans le cas des particules composées d'argent, avec lequel le modèle de Drude suffit amplement à caractériser les propriétés électroniques de ce métal dans la zone spectrale étudiée.

Agrégats métalliques

Dans les cas des agrégats métalliques de rayon R compris entre 1 et 5 nm, le libre parcours moyen des électrons est supérieur au diamètre de la particule. La trajectoire d'un électron pendant une diffusion au sein de la particule doit prendre en compte la diffusion et les réflexions sur la surface. Pour tenir compte de cet effet de diffusion de surface, il faut modifier le taux de relaxation Γ dans l'équation (2.9) par [53] :

$$\Gamma(R) = v_F \left(\frac{1}{l_b} + \frac{1}{l_R} \right) = \Gamma + \frac{v_F}{l_R} \quad (2.10)$$

Pour une particule sphérique de rayon R , le libre parcours moyen d'un électron diffusant en surface l_R est donné par [53] :

$$l_R = R \quad (2.11)$$

Cet effet de taille a pour conséquence de modifier la permittivité diélectrique ϵ_r :

$$\epsilon_r(R) = \epsilon_\infty - \frac{w_p^2}{\omega^2 + i\omega \left(\Gamma + \frac{v_F}{R} \right)} \quad (2.12)$$

Pour des agrégats de petites tailles, ceci se traduit expérimentalement par un élargissement du pic d'absorption optique de la résonance plasmon de surface localisée (plus d'informations théoriques sur le paramètre d'élargissement du pic plasmon dans [54] et [55]). On peut aussi exprimer ω et Γ en eV au lieu de l'unité s^{-1} par :

$$\omega(\text{eV}) = \hbar\omega(s^{-1}) \quad (2.13)$$

Le taux de relaxation Γ est dû à différents phénomènes de diffusions électronique dans un métal (principalement les diffusions électron-électron et électron-ion). Ce taux est de l'ordre de grandeur de 10^{-2} eV tandis que le taux de diffusion surfacique $\frac{v_F}{R}$ est de l'ordre de 1 eV pour les tailles de particules étudiées. Par conséquent on peut réaliser l'approximation suivante :

$$\Gamma(R) \simeq \frac{v_F}{R} \quad (2.14)$$

Il est nécessaire d'utiliser ce modèle théorique de Drude avec le taux de relaxation dépendant du rayon des particules étudiées, nous venons en effet de montrer que ce terme est bien supérieur au taux de relaxation du métal massif. C'est pourquoi l'utilisation de constantes diélectriques déterminées à partir de mesures expérimentales (souvent issue des travaux de Johnson et Cristy [56, 57]) n'est pas adaptée pour décrire les propriétés optiques de nos agrégats.

2.1.2 Propriétés optiques des isolants

Les matériaux isolants ne contiennent par définition pas d'électron de conduction. Les électrons, y compris dans la couche de valence, sont considérés comme fortement liés à leur noyau ionique ou dans des liaisons. Par conséquent, la permittivité est de nature différente du cas précédent. Dans le cas des cristaux ioniques (comme Al_2O_3 , MgO , ZnO , LiF) on peut évaluer la polarisabilité atomique α_{at} (on définit les polarisabilités homogènes à des volumes dans la suite du document), en présence d'un champ électrique extérieur \mathbf{E} définie par :

$$\mathbf{p}_{at} = 4\pi\epsilon_0\alpha_{at}\mathbf{E} \quad (2.15)$$

La permittivité relative ϵ_r de l'isolant est définie à partir de la polarisabilité atomique par la relation de Clausius-Mossoti [58] :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{4\pi N\alpha_{at}}{3} \quad (2.16)$$

Avec N le nombre d'atomes par unité de volume. On peut estimer α_{at} à partir du modèle classique de Lorentz où l'on considère qu'un électron à la position \mathbf{x} est lié à un noyau ionique de charge $+Z$ via une force de rappel $-m_e\omega_0^2\mathbf{x}$ et oscille en phase avec le champ comme dans le modèle de Drude. Dans ce cas, l'équation de Newton s'écrit :

$$-m_e\omega^2\mathbf{x} = -m_e\omega_0^2\mathbf{x} - e\mathbf{E} \quad (2.17)$$

En utilisant la relation (2.15) et la définition du moment dipolaire électronique $\mathbf{p}_{at,\mathbf{k}} = -e\mathbf{x}$ on trouve la forme de la polarisabilité atomique totale :

$$\alpha_{at} = \sum_{k=1}^Z \alpha_{at,k} = \frac{e^2}{m_e} \frac{Z}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (2.18)$$

En restant dans le domaine du visible ($\hbar\omega < 3$ eV), on a $\omega_0 \gg \omega$ [58]. Ceci permet d'estimer la polarisabilité atomique comme constante dans cette gamme de longueur d'onde et par conséquent la permittivité relative également. En utilisant la relation (2.16) on peut conclure pour les matrices diélectriques (dans notre cas l'alumine) :

$$\epsilon_r \simeq \text{constante} \quad (2.19)$$

2.2 Propriétés optiques des agrégats métalliques

Pour étudier l'absorption et la diffusion de la lumière par des agrégats métalliques de petites tailles dans le domaine spectral du visible, on utilise la théorie de Mie qui décrit l'interaction entre une onde plane électromagnétique et une sphère. À partir des équations de Maxwell, la théorie détermine le champ électromagnétique diffusé par une particule sphérique ainsi que la puissance absorbée et diffusée exprimée en terme de sections efficaces. Dans notre étude, les agrégats étudiés (considérés comme sphériques dans une première approximation) ont un diamètre inférieur à 20 nm. Le domaine de longueur d'onde λ étudié étant compris entre 300 et 800 nm, le rapport $\frac{R}{\lambda}$ est alors très petit devant 1. Les électrons de l'agrégat ressentent peu la variation spatiale du champ électromagnétique étudié. Cette considération est appelée approximation dipolaire car le champ électrique induit majoritairement un dipôle électrique dans la particule. Au voisinage de la particule (placée à l'origine en $r = 0$) le champ électrique de l'onde incidente s'écrit donc (pour les calculs on choisit e_z comme sens de polarisation du champ) :

$$\mathbf{E}_{\text{inc}}(t, \mathbf{r}) = E_0 \exp(-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{e}_z \simeq E_0 \exp(-i\omega t) \mathbf{e}_z \quad (2.20)$$

Avec \mathbf{k} le vecteur d'onde de direction $\hat{\mathbf{k}}$ et de norme $\frac{2\pi\sqrt{\epsilon_m}}{\lambda}$ dans un milieu isotrope de permittivité relative ϵ_m . On peut calculer le champ électrique intérieur et extérieur à la particule à partir d'un potentiel électrostatique intérieur V_{int} et extérieur V_{ext} :

$$\mathbf{E}_{\text{int}}(\mathbf{r}) = -\nabla V_{\text{int}} \quad (2.21)$$

$$\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\nabla V_{\text{ext}} \quad (2.22)$$

On considère comme sur la figure 2.1 une sphère, de rayon R et de permittivité relative ϵ_s , placée en $\mathbf{r} = 0$ dans un milieu non absorbant (isolant diélectrique) de permittivité relative ϵ_m . Dans l'approximation dipolaire, on peut écrire l'équation de Laplace

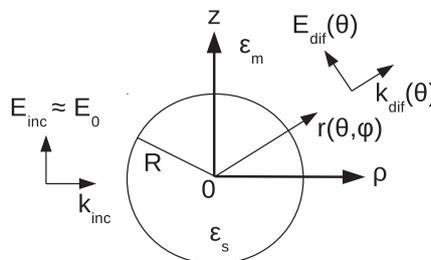


FIGURE 2.1: Diffusion d'une onde électromagnétique par une sphère de rayon R , où le champ électrique incident est traité comme un champ statique au voisinage de la sphère

(sphère non chargée) pour chaque potentiel engendré par le champ électromagnétique incident (intérieur et extérieur à la sphère) :

$$\Delta V_{int/ext}(r, \theta, \phi) = 0 \quad (2.23)$$

Le problème étant symétrique par rotation autour de l'axe Oz (direction de polarisation du champ électrique incident), le potentiel ne dépend pas de l'angle azimutal ϕ et l'équation de Laplace en coordonnées sphériques se réduit à :

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] V_{int/ext}(r, \theta) = 0 \quad (2.24)$$

Les solutions de cette équation après séparation des variables (r, θ) sont données par une série entière [59] dont les coefficients sont à déterminer par les conditions aux limites du problème :

$$V_{int}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \theta) \left(A_l r^l + \frac{B_l}{r^{l+1}} \right) \quad (2.25)$$

$$V_{ext}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \theta) \left(C_l r^l + \frac{D_l}{r^{l+1}} \right) \quad (2.26)$$

Les P_l sont les polynômes de Legendre d'ordre l (on donne les ordres utiles au calcul : $P_0(x) = 1$ et $P_1(x) = x$). Les conditions physiques aux limites déterminent les coefficients à calculer :

1. Le champ électrique ainsi que le potentiel électrique intérieur doivent être définis au centre de la sphère (en $r = 0$).
2. $\mathbf{E}_{\text{ext}}(r \rightarrow \infty) = E_0 \mathbf{e}_z$
3. Continuité du potentiel et de l'induction électrique perpendiculaire à la sphère en $r = R$ pour tout θ :

$$V_{\text{int}}(r = R) = V_{\text{ext}}(r = R) \quad (2.27)$$

$$[\epsilon_s \mathbf{E}_{\text{int}}(r = R) - \epsilon_m \mathbf{E}_{\text{ext}}(r = R)] \cdot \mathbf{e}_r = 0 \quad (2.28)$$

Ces conditions permettent de déduire les potentiels et les champs électriques (ordres du développement multipolaire nuls excepté en $l = 0$ et $l = 1$) :

$$V_{\text{int}}(r, \theta) = -3E_0 r \cos \theta \frac{\epsilon_m}{\epsilon_s + 2\epsilon_m} \quad (2.29)$$

$$V_{\text{ext}}(r, \theta) = E_0 r \cos \theta \left[\left(\frac{R}{r} \right)^3 \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + 2\epsilon_m} - 1 \right] \quad (2.30)$$

$$\mathbf{E}_{\text{int}} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon_s + 2\epsilon_m} E_0 \mathbf{e}_z \quad (2.31)$$

$$\mathbf{E}_{\text{ext}}(r, \theta) = E_0 \mathbf{e}_z + E_0 \left(\frac{R}{r} \right)^3 \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + 2\epsilon_m} (3 \cos \theta \mathbf{e}_r - \mathbf{e}_z) \quad (2.32)$$

On remarque que le champ électrique extérieur est la somme du champ incident et d'un champ d'origine dipolaire, créé par un dipôle $\mathbf{p} = p \mathbf{e}_z$. Le champ électrostatique créé par un dipôle placé en $\mathbf{r} = 0$ s'écrit :

$$\mathbf{E}_{\text{dip}}(r, \theta) = p \left(\frac{3\mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r - \mathbf{1}}{4\pi\epsilon_m\epsilon_0 r^3} \right) \mathbf{e}_z \quad (2.33)$$

On peut réécrire le champ extérieur de manière matricielle pour mettre en évidence le dipôle :

$$\mathbf{E}_{\text{ext}}(r, \theta) = E_0 \mathbf{e}_z + E_0 \left(\frac{R}{r} \right)^3 \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + 2\epsilon_m} (3\mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r - \mathbf{1}) \mathbf{e}_z \quad (2.34)$$

Par identification en utilisant (2.33) et (2.34) on trouve l'expression du dipôle induit par le champ électrique incident :

$$\mathbf{p} = 4\pi\epsilon_m\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0 = 4\pi\epsilon_m\epsilon_0 \alpha(\omega) \mathbf{E}_0 \quad (2.35)$$

On introduit la valeur α qui est la polarisabilité de la sphère. En champ lointain ($r \rightarrow \infty$) le dipôle oscillant $\mathbf{p}(t) = \mathbf{p} \exp\{-i\omega t\}$, considéré comme ponctuel, produit un champ électromagnétique diffusé (voir schéma de la figure 2.1) dans les directions de propagation $\mathbf{k}_{\text{dif}} = k\mathbf{e}_r(\theta, \phi)$ donné par l'expression :

$$\mathbf{E}_{\text{dif}} = \frac{k^2}{4\pi\epsilon_m\epsilon_0 r} \exp\{(ikr - i\omega t)\} (\mathbf{e}_r \wedge \mathbf{p}) \wedge \mathbf{e}_r = \frac{\exp\{(ikr - i\omega t)\}}{r} \mathbf{f}(k\mathbf{e}_r) \quad (2.36)$$

$$\mathbf{f}(k\mathbf{e}_r) = \frac{k^2}{4\pi\epsilon_m\epsilon_0} (\mathbf{e}_r \wedge \mathbf{p}) \wedge \mathbf{e}_r \quad (2.37)$$

$$\mathbf{B}_{\text{dif}} = \frac{\nabla \wedge \mathbf{E}_{\text{dif}}}{i\omega} \quad (2.38)$$

On définit le vecteur de Poynting total $\mathbf{\Pi}$ (densité électromagnétique de puissance) :

$$\mathbf{\Pi} = \frac{1}{2\mu_0} \text{Re}\{(\mathbf{E}_{\text{dif}} + \mathbf{E}_{\text{inc}}) \wedge (\mathbf{B}_{\text{dif}} + \mathbf{B}_{\text{inc}})^*\} \quad (2.39)$$

À partir d'un bilan de puissance [60] on détermine la puissance électromagnétique absorbée et diffusée par la sphère à travers des quantités appelées respectivement sections efficaces d'absorption σ_{abs} et de diffusion σ_{dif} (homogènes à des surfaces). On utilise une quantité intermédiaire nommée section efficace d'extinction σ_{ext} pour calculer la section efficace d'absorption :

$$\sigma_{\text{abs}} = \sigma_{\text{ext}} - \sigma_{\text{dif}} \quad (2.40)$$

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{P_{\text{ext}}}{\|\mathbf{\Pi}_{\text{inc}}\|} = \frac{\iint_S (\mathbf{\Pi}_{\text{ext}})_r dS_r}{\|\mathbf{\Pi}_{\text{inc}}\|} = 2\pi r^2 \int_0^\pi \frac{(\mathbf{\Pi}_{\text{ext}})_r}{\|\mathbf{\Pi}_{\text{inc}}\|} \sin\theta d\theta \quad (2.41)$$

$$\sigma_{\text{dif}} = \frac{P_{\text{dif}}}{\|\mathbf{\Pi}_{\text{inc}}\|} = \frac{\iint_S (\mathbf{\Pi}_{\text{dif}})_r dS_r}{\|\mathbf{\Pi}_{\text{inc}}\|} = 2\pi r^2 \int_0^\pi \frac{(\mathbf{\Pi}_{\text{dif}})_r}{\|\mathbf{\Pi}_{\text{inc}}\|} \sin\theta d\theta \quad (2.42)$$

Avec S représentant une surface sphérique de rayon r , défini comme la distance entre le centre de la sphère et le point d'observation situé en champ lointain ($r \rightarrow \infty$). On définit les vecteurs de Poynting d'incidence $\mathbf{\Pi}_{\text{inc}}$, d'extinction $\mathbf{\Pi}_{\text{ext}}$ et de diffusion $\mathbf{\Pi}_{\text{dif}}$ par :

$$\mathbf{\Pi}_{\text{inc}} = \frac{1}{2\mu_0} \text{Re}\{\mathbf{E}_{\text{inc}} \wedge \mathbf{B}_{\text{inc}}^*\} \quad (2.43)$$

$$\mathbf{\Pi}_{\text{ext}} = \frac{1}{2\mu_0} \text{Re}\{(\mathbf{E}_{\text{dif}} \wedge \mathbf{B}_{\text{inc}}^* + \mathbf{E}_{\text{inc}} \wedge \mathbf{B}_{\text{dif}}^*)\} \quad (2.44)$$

$$\mathbf{\Pi}_{\text{dif}} = \frac{1}{2\mu_0} \text{Re}\{\mathbf{E}_{\text{dif}} \wedge \mathbf{B}_{\text{dif}}^*\} \quad (2.45)$$

Une intégration directe (sur θ) de (2.42) donne la section efficace de diffusion :

$$\sigma_{\text{dif}} = \frac{8}{3}\pi R^2 (kR)^4 \left| \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (2.46)$$

Pour calculer l'expression de la section efficace d'extinction, on utilise le théorème optique [60], défini à partir de l'expression du champ électrique diffusé de l'équation (2.37) :

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{4\pi}{k} \text{Im} \left\{ \frac{\mathbf{E}_{\text{inc}}^*}{\|\mathbf{E}_{\text{inc}}\|} \cdot \mathbf{f}(\mathbf{k}_{\text{dif}} = \mathbf{k}_{\text{inc}}) \right\} = 4\pi R^2 (kR) \text{Im} \left\{ \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + 2\epsilon_m} \right\} \quad (2.47)$$

Cependant, on préfère définir σ_{ext} en utilisant la polarisabilité α introduite en (2.35), ce qui permet de généraliser l'expression de la section efficace d'extinction pour plusieurs types d'agrégats (comme les nanocoques) :

$$\sigma_{\text{ext}} = k \text{Im}\{\alpha\} \quad (2.48)$$

En rappelant la condition de l'hypothèse quasi-statique, c'est à dire que $\frac{R}{\lambda} \ll 1$, on remarque que la section efficace de diffusion est négligeable comparée à celle de l'extinction. Cette dernière remarque et la définition donnée par l'équation (2.40) permettent d'établir facilement l'approximation suivante :

$$\sigma_{\text{ext}} \simeq \sigma_{\text{abs}} \quad (2.49)$$

La puissance électromagnétique dissipée par la sphère est donc due très majoritairement à l'absorption. Cette égalité importante va être utilisée pour définir l'absorption optique d'agrégats encapsulés dans une couche nanométrique de matrice transparente. Dans le domaine visible, un maxima d'absorption est atteint à une fréquence ω_r nommée fréquence de résonance plasmon dipolaire (bien qu'il y ait plusieurs maxima correspondant à des modes de polarisations différents pour les particules de taille non négligeable devant la longueur d'onde de la radiation incidente), qui obéit à l'équation (en utilisant 2.47) :

$$\epsilon_s(\omega_r) \simeq -2\epsilon_m(\omega_r) \quad (2.50)$$

Cette fréquence de résonance peut-être déterminée par une mesure de la transmission que nous détaillerons dans la partie suivante. Pour une nanosphère métallique dans un milieu ϵ_m , la fréquence de résonance plasmon dans le domaine visible est donnée par (en utilisant le modèle de Drude) :

$$\omega_r^2 = \frac{w_p^2}{1 + 2\epsilon_m} - \Gamma^2 \quad (2.51)$$

2.3 Étude expérimentale d'absorption optique d'agrégats dans un film mince transparent

2.3.1 Transmission optique d'une couche mince nanocomposite

Afin de déterminer les propriétés individuelles d'absorption des agrégats dilués en matrice transparente, on effectue une mesure de la transmission des films nanocomposites déposés sur un substrat de suprasil (pratiquement transparent dans le domaine du visible au proche UV, voir figure 2.2).

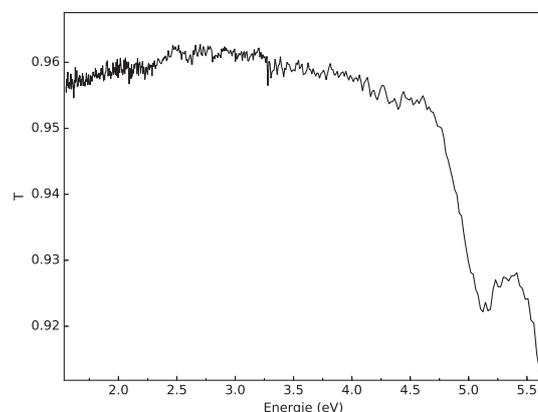


FIGURE 2.2: Courbe expérimentale de transmission d'un substrat de suprasil en incidence de 59° (même angle utilisé pour les spectroscopies en transmission des agrégats)

On définit la transmission T comme le rapport entre l'intensité lumineuse totale $I_{total}(\lambda)$ (résultant de l'onde incidente et de l'onde diffusée par l'assemblée d'agrégats) et celle de l'onde incidente $I_0(\lambda)$ dans la direction d'observation égale à la direction de propagation de l'onde incidente :

$$T = \frac{I_{total}(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \frac{\|\mathbf{E}_{total}(\mathbf{k}_{dif} = \mathbf{k}_{inc})\|^2}{\|\mathbf{E}_{inc}\|^2} \quad (2.52)$$

On considère une couche mince d'épaisseur h (de l'ordre de la centaine de nanomètres) de dimensions latérales très grandes devant son épaisseur, illustrée sur la figure 2.3.

Dans le cas où les agrégats sont suffisamment dilués pour ne comptabiliser qu'une seule diffusion par agrégat placé en position \mathbf{r}_j , le champ électrique total au point d'observation \mathbf{r} s'écrit comme la somme du champ électrique de l'onde incidente et des ondes diffusées une seule fois par chaque agrégat de la couche (on utilise la notation de l'équation (2.37)) :

$$\mathbf{E}_{total} = \mathbf{E}_{inc} + \sum_j \frac{\exp\{ik\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|\}}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|} \mathbf{f} \left(k \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}_j}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|} \right) \quad (2.53)$$

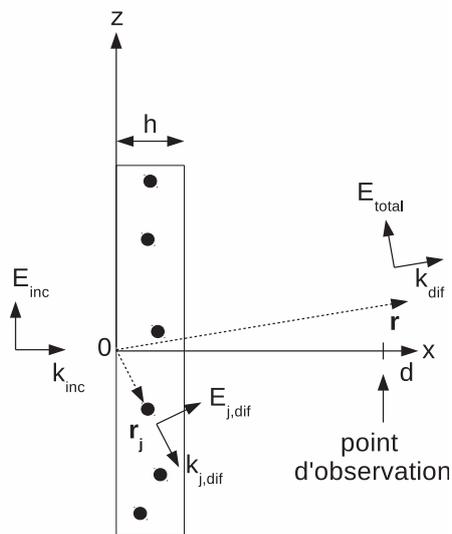


FIGURE 2.3: Onde électromagnétique diffusant sur un ensemble de particules, dans l'hypothèse d'une seule diffusion par particule. L'onde totale de vecteur d'onde \mathbf{k}_{dif} est observée au point $\mathbf{r} = d\mathbf{e}_x$.

D'après [60], si l'on considère que les agrégats ont des tailles identiques, qui diffusent dans la même direction et que leur nombre est suffisamment grand, on peut réécrire l'équation (2.53) en remplaçant la somme discrète par une intégrale sur le volume de la couche mince :

$$\mathbf{E}_{total} \simeq \mathbf{E}_{inc} + \iiint_{film} N_a d^3\mathbf{r}' \frac{\exp\{ik\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|\}}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} \mathbf{f}(ke_{\mathbf{r}}) \quad (2.54)$$

Avec N_a le nombre d'agrégats par unité de volume. On peut réécrire la triple intégrale de l'équation 2.54 en posant $\mu = \sqrt{y^2 + z^2}$ et en se plaçant en champ lointain dans la direction d'observation $\mathbf{r} = d\mathbf{e}_x$ (avec $d \gg h$ et en considérant les dimensions latérales du film très supérieur à son épaisseur) :

$$\iiint_{film} d^3\mathbf{r}' \frac{\exp\{ik\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|\}}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} \simeq 2\pi \int_0^{+\infty} \mu' d\mu' \int_0^h dx' \frac{\exp\{ik\sqrt{d^2 + \mu'^2}\}}{\sqrt{d^2 + \mu'^2}} \quad (2.55)$$

Le champ total projeté sur la polarisation incidente s'écrit après intégration de (2.55)

[60] (la quantité N_a s'annule à l'infini car on sort du film) :

$$E_{t,k_{inc}} = [E_{total}(\mathbf{r} = d\mathbf{e}_x, \mathbf{k}_{dif} = \mathbf{k}_{inc})]_z = E_0 \exp\{ikd\} \left(1 + i\frac{N_a kh\alpha}{2}\right) \quad (2.56)$$

On en déduit le coefficient de transmission de la couche nanocomposite à faible dilution à partir de la définition (2.52) :

$$T = \frac{E_{t,k_{inc}} E_{t,k_{inc}}^*}{E_0^2} = 1 - N_a kh \text{Im}(\alpha) + \left(\frac{N_a kh}{2}\right)^2 |\alpha|^2 \quad (2.57)$$

Pour des milieux faiblement dilués, $N_a kh|\alpha| \ll 1$, on retient l'expression de la transmission en utilisant (2.48) et (2.49) :

$$T \simeq 1 - N_a h \sigma_{ext} \simeq 1 - N_a h \sigma_{abs} \quad (2.58)$$

Une mesure en transmission permet donc directement d'accéder à la section efficace d'absorption des agrégats. Toujours dans l'hypothèse des milieux faiblement concentrés, l'équation (2.58) peut aussi s'écrire comme une loi de Beer-Lambert, caractéristique des milieux homogènes absorbants (de cette manière, on peut associer une permittivité effective complexe au milieu nanocomposite). Des mesures optiques d'absorption (soit la mesure de $(1 - T)$, avec T la transmission) d'agrégats d'Ag et d'Au issues des travaux de la thèse de Bruno Palpant [47] synthétisées avec une source de particules analogue à celle utilisée dans notre étude sont disponibles respectivement sur les spectres des figures 2.4a et 2.4b. Sur ces spectres, on distingue des pics (un pic à $\sim 2,5$ eV pour Au et un pic à ~ 3 eV pour Ag), qui correspondent chacun à une résonance plasmon de surface localisée d'une assemblée d'agrégats. On observe également sur les mêmes spectres des pentes correspondants à des continuums d'absorption appelés transitions (électroniques) inter-bandes.

2.3.2 Mesure expérimentale de la transmission d'une couche nanocomposite

La couche nanométrique de matrice (typiquement d'alumine) contenant des agrégats a une épaisseur comparable aux longueurs d'onde du domaine électromagnétique UV-visible. Les réflexions internes au sein de cette couche peuvent donc engendrer des phénomènes d'interférences (représentation de la couche sur la figure 2.5). Ces interférences sont visibles en spectroscopie via la présence d'oscillations dans le spectre et peuvent prédominer sur le pic d'absorption des agrégats. Les réflexions internes dans le substrat de suprasil ne participent pas aux interférences car son épaisseur (environ 1 mm) est très supérieure à la longueur de cohérence de la lumière de la lampe utilisée.

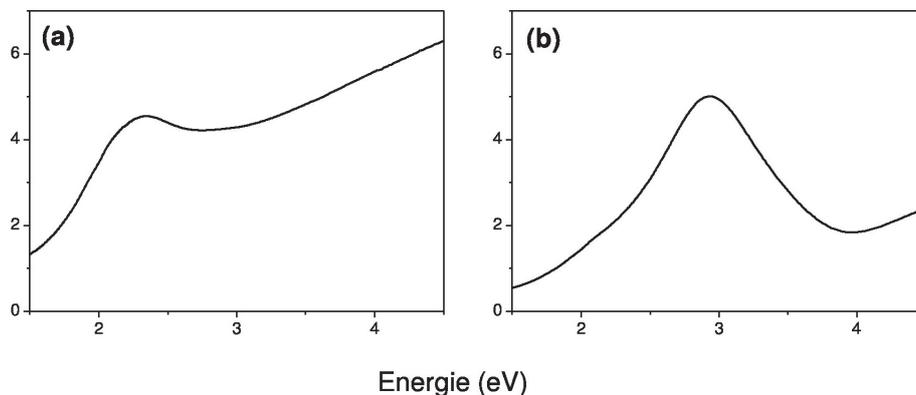


FIGURE 2.4: Courbes expérimentales de mesure d'absorption (unités arbitraires) d'agrégats d'or et d'argent en matrice d'alumine d'environ 3 nm de diamètre, issus de [47]

Afin d'éviter de mesurer ces effets indésirables, on analyse l'intensité de la lumière transmise $I(\lambda)$ par l'échantillon (calculée à partir de la somme géométrique des amplitudes des champs électriques réfléchis sur l'interface film/air) :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) |t_{a/s} t_s|^2 \left\| \frac{t_{s/f} t_{f/a} t_f}{1 - r_{f/a} r_{f/s} t_f^2} \right\|^2 \quad (2.59)$$

avec $t_{a/s}$ la transmittance de l'interface des milieux air et suprasil, et t_f la transmittance du film mince (voir figure 2.5). On doit pourtant mesurer uniquement la grandeur qui nous intéresse, c'est à dire la transmission du film nanocomposite soit $|t_f|^2$. Il faut donc d'abord annuler le terme $r_{f/a} r_{f/s} t_f^2$ de l'expression de $I(\lambda)$. En considérant que l'indice de réfraction de la couche est environ celui de la matrice d'alumine (hypothèse de la grande dilution), on peut annuler la réflectance $r_{f/a}$ (donné par les formules de Fresnel) si le champ électrique incident est polarisé p et que l'angle $\theta_{f/a} \simeq \arctan\left(\frac{1}{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}}\right) = \theta_{B,f/a}$, appelé angle de Brewster pour l'interface alumine/air. En utilisant la loi de Snell, on obtient les égalités suivantes :

$$\sin(\theta_i) = n_s \sin(\theta_{s/f}) = n_f \sin(\theta_{f/a}) \quad (2.60)$$

Le suprasil étant considéré raisonnablement comme transparent dans le domaine proche UV-visible (soit $n_s \simeq 1$ dans le domaine de longueur d'onde étudié), on peut déterminer l'angle d'incidence θ_i nécessaire à la suppression des réflexions internes dans le film mince via la relation (on suppose, pour déterminer l'angle de Brewster uniquement, que $n_f \simeq n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, on néglige l'absorption des agrégats sur l'effet de réfraction) :

$$\sin(\theta_i) \simeq n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \sin(\theta_{B,f/a}) \quad (2.61)$$

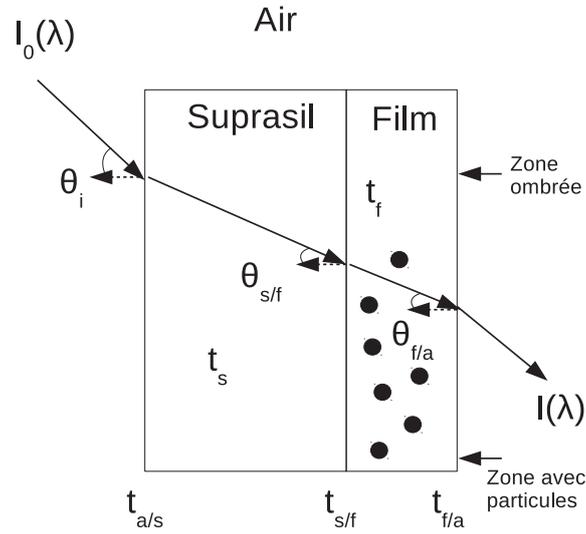


FIGURE 2.5: Représentation de la lame de suprasil, du film mince nanocomposite, des angles entre le vecteur d'onde et la normale à l'échantillon et les coefficients de transmission aux interfaces

Soit $\theta_i \simeq 59^\circ$ en prenant $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,65$, qui correspond environ à la valeur de l'indice optique d'un film mince d'alumine amorphe dans le domaine spectral étudié [47] (voir schéma de la figure 2.6 illustrant le choix du bon angle d'incidence).

A cet angle d'incidence et en polarisation p, l'expression de l'intensité transmise par le film nanocomposite se réduit à :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) |t_{a/s} t_s|^2 |t_{s/f} t_{f/a} t_f|^2 \quad (2.62)$$

De la même manière, en effectuant une mesure sur une zone d'alumine dépourvue d'agrégats (grâce à un ombrage pendant le dépôt sur le suprasil, visible sur la figure 2.5), on peut exprimer l'intensité de la lumière transmise par le film d'alumine sans agrégats $I_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\lambda)$ dans les mêmes conditions (incidence et polarisation) par :

$$I_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\lambda) = I_0(\lambda) |t_{a/s} t_s|^2 |t_{s/\text{Al}_2\text{O}_3} t_{\text{Al}_2\text{O}_3/a} t_{\text{Al}_2\text{O}_3}|^2 \quad (2.63)$$

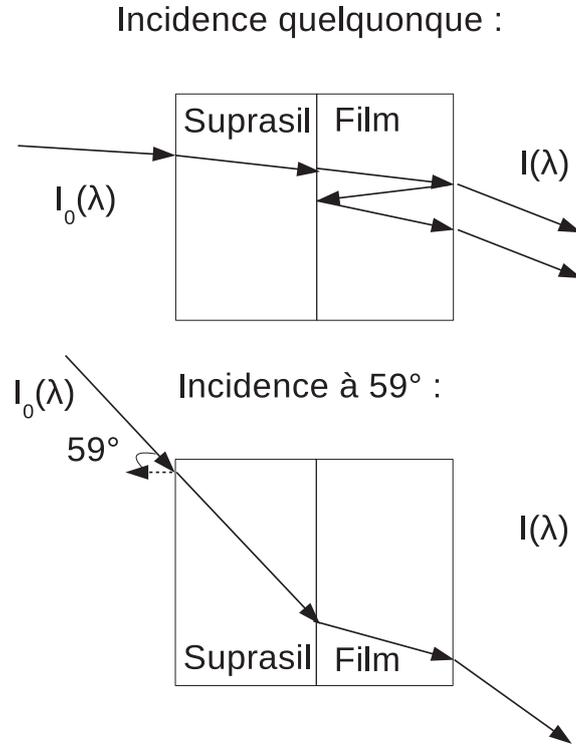


FIGURE 2.6: Dans le cas d'une incidence quelconque n'annulant pas les réflexions à l'interface film/air, on obtient des interférences indésirables en sortie d'échantillon. Dans le cas du choix du bon angle d'incidence, dans notre cas environ 59° , il n'y a pas d'interférence.

Toujours dans l'hypothèse de la faible concentration, les coefficients d'interface sont approximativement les mêmes pour les deux intensités $I_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\lambda)$ et $I(\lambda)$. Le rapport de ces deux dernières vaut :

$$\frac{I}{I_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \simeq \frac{T_f}{T_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (2.64)$$

Avec $T_f = |t_f|^2$ et $T_{\text{Al}_2\text{O}_3} = |t_{\text{Al}_2\text{O}_3}|^2$, les coefficients de transmission respectifs de la couche nanocomposite et de la couche d'alumine dépourvue d'agrégat. Dans le domaine proche UV-visible, on peut considérer la matrice d'alumine comme transparente, on détermine alors la transmission du film nanocomposite via la relation :

$$T_f \simeq \frac{I}{I_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (2.65)$$

Les intensités $I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ et I sont mesurées par un spectromètre à deux faisceaux monochromatisés : une ligne contenant l'échantillon, une autre ligne servant de référence contenant un simple trou laissant passer la lumière. Sur chaque ligne est placé un polariseur réglé en polarisation p en amont de l'échantillon et du trou de référence. L'intensité de chaque faisceau est ensuite mesurée par un photomultiplicateur.

Après avoir présenté les outils théoriques nécessaires à la compréhension des spectres d'absorption expérimentaux, nous allons maintenant étudier par le biais de simulations la réponse optique des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ en matrice d'alumine. Nous choisissons une structure de configuration cœur/coquille (nous expliquerons ce choix dans la prochaine section) en jouant à la fois sur la position du métal noble (au cœur ou formant une coquille autour du cobalt) et la proportion de métal noble/métal de transition afin d'étudier à la fois les effets de changement de structure et de stoechiométrie.

2.4 Simulation de la réponse optique d'agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ en matrice d'alumine

Nous allons présenter dans cette section les résultats des calculs des sections efficaces d'extinction d'agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ en matrice d'alumine en configuration cœur/coquille. La structure cœur/coquille est la seule modélisable par une formule analytique simple et à symétrie sphérique pour des agrégats bimétalliques, ce qui implique qu'elle prend en compte le fait que le dépôt d'agrégats est non structuré, que leur organisation au sein de la matrice hôte est donc aléatoire. Néanmoins il est possible de tenir compte de la forme générale des particules, orientées de manière aléatoire dans la matrice, par différentes méthodes de calculs :

- Méthodes semi-analytiques en utilisant les formules existantes pour des cas particuliers (ellipsoïdes dans l'approximation dipolaire), rapides mais limités au niveau des structures et pouvant donner lieu à des expressions analytiques très complexes [61] (pouvant impliquer des intégrales multiples)
- Méthode des différences finies (FDTD), méthode de discrétisation valable pour toute structure mais coûteuse en temps de calcul
- Méthode des dipôles discrets (DDA) [62], méthode matricielle de discrétisation valable pour tous types de structures mais coûteuse en temps de calcul
- Méthode des éléments frontières (BEM) [63], basée sur les éléments finis et la fonction de Green de l'équation d'Helmoltz, relativement coûteuse en temps de calcul
- Méthode de la T-matrix [64, 65], basée sur la théorie de Mie [66] et peu coûteuse en temps de calcul pour les particules possédant un axe de symétrie

Étant donné la taille très petite des agrégats étudiés devant les longueurs d'onde du domaine visible, l'utilisation du simple modèle sphérique dans l'approximation dipolaire suffit amplement à décrire le phénomène de diffusion et d'absorption d'une assemblée. Bien que la structure observée en TEM des agrégats en matrice d'alumine dans le chapitre précédent ne soit pas rigoureusement de type cœur/coquille, on peut néanmoins simuler l'absorption optique dans le but d'étudier l'influence du cobalt. Pour calculer

la section efficace d'extinction σ_{ext} d'un agrégat cœur/coquille en fonction du rayon du cœur noté R_c et du rayon total de la particule noté R on utilise l'expression de la polarisabilité d'une nanocoque $\alpha_{c/s}$ (l'expression peut être obtenue à partir des équations de continuité en (2.27)) :

$$\alpha_{c/s} = 4\pi\epsilon_m R^3 \frac{a\epsilon_{\text{coquille}} - b\epsilon_m}{a\epsilon_{\text{coquille}} + 2b\epsilon_m} \quad (2.66)$$

En posant d'abord $n = 1 - (R_c/R)^3$, les deux paramètres a et b sont définis par :

$$a = (3 - 2n)\epsilon_{\text{cœur}} + 2n\epsilon_{\text{coquille}} \quad (2.67)$$

$$b = n\epsilon_{\text{cœur}} + (3 - n)\epsilon_{\text{coquille}} \quad (2.68)$$

Avec les permittivités du métal du cœur $\epsilon_{\text{cœur}}$ et de la coquille $\epsilon_{\text{coquille}}$. Pour modéliser les constantes diélectriques des matériaux, on utilise la valeur de celle de l'alumine amorphe utilisée précédemment à savoir $\epsilon_m = 2,7$. Concernant celles des métaux, nous avons ici choisi de prendre les constantes diélectriques du massif à partir de données expérimentales de Johnson et Christy ([56] pour Ag, [57] pour Co et [56] pour Au). Nous avons fait ce choix car il n'existe pas de modèle analytique simple dans la littérature pour la permittivité du cobalt dans la région spectrale UV-visible, sa structure électronique étant trop complexe pour être décrite par un modèle de Drude ou de Drude-Lorentz. Par conséquent, les pics observés dans les simulations seront beaucoup plus fins que les pics expérimentaux à cause de la diffusion électronique en surface d'agrégats (terme $\Gamma(R)$ du modèle de Drude présenté précédemment) due à la petite taille des agrégats étudiés (diamètre moyen inférieur à 10 nm). Cependant, l'information fournie par ces simulations sur le décalage de la position du pic de résonance plasmon et sa relative atténuation en fonction de la stœchiométrie restent pertinentes. Pour les deux types d'agrégats, nous avons calculé deux configurations : la première avec le métal noble au cœur et le cobalt en coquille puis la deuxième avec le cobalt au cœur et le métal noble en coquille.

Sur les spectres simulés de section efficace d'extinction de particules de $\text{Ag}_{1-x}\text{@Co}_x$ encapsulées en matrice d'alumine de la figure 2.7a on observe des pics de plus en plus large avec l'augmentation de la proportion de cobalt dans une région spectrale allant environ de 3 eV à 3,5 eV. Toujours dans le même spectre, on voit que les positions des pics se décalent vers les hautes énergies et s'élargissent lorsque l'on augmente la proportion de cobalt. On remarque le même comportement dans les spectres des particules de $\text{Co}_x\text{@Ag}_{1-x}$ sur la figure 2.7b.

Sur les spectres simulés de section efficace d'extinction de particules de $\text{Au}_{1-x}\text{@Co}_x$ encapsulées en matrice d'alumine de la figure 2.8a et ceux des particules de $\text{Co}_x\text{@Au}_{1-x}$ de la figure 2.8b, on observe dans les deux cas des pics qui se décalent vers les hautes énergies et s'élargissent (en s'affaissant) lorsque l'on augmente la proportion de cobalt. Tout comme les spectres simulés des deux configurations d'agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ présentés sur les figures 2.7a et 2.7b, on remarque que les pics sont moins marqués pour les $\text{Au}_{1-x}\text{@Co}_x$ par rapport aux $\text{Co}_x\text{@Au}_{1-x}$. L'augmentation de la proportion du cobalt induit dans tous les cas (peu importe la structure) un décalage vers le bleu (ou

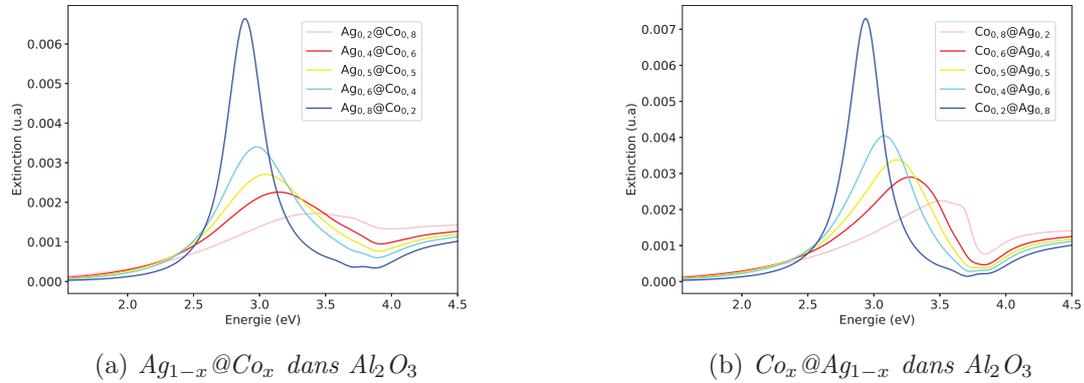


FIGURE 2.7: Simulations de la section efficace d'extinction σ_{ext} d'agrégats de différentes proportions d'argent et de cobalt en configuration cœur/coquille. En a) l'argent est au cœur et le cobalt en coquille ($\text{Ag}_{1-x}@\text{Co}_x$). En b) le cobalt est au cœur et l'argent en coquille ($\text{Co}_x@\text{Ag}_{1-x}$)

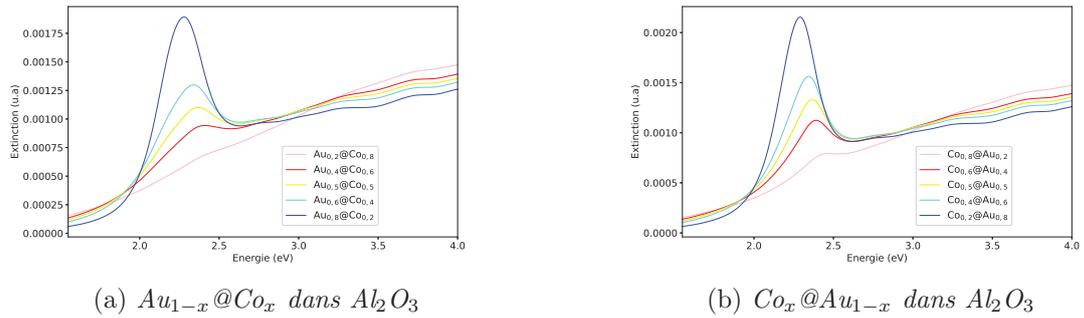


FIGURE 2.8: Simulation de calcul de la section efficace d'extinction σ_{ext} d'agrégats de différentes proportions d'or et de cobalt en configuration cœur/coquille. En a) l'or est au cœur et le cobalt en coquille ($\text{Au}_{1-x}@\text{Co}_x$). En b) le cobalt est au cœur et l'or en coquille ($\text{Co}_x@\text{Au}_{1-x}$)

les hautes énergies) ainsi qu'un élargissement et un affaissement du pic de la résonance plasmon. Cette information, par rapport à la tendance du cobalt à affaisser et élargir le pic de résonance plasmon, sera utilisée dans la prochaine section traitant des résultats expérimentaux sur les mesures d'absorptions des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ en matrice d'alumine.

2.5 Spectroscopie UV-visible sur agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ dilués en matrice d'alumine

Après avoir étudié dans le chapitre précédent en microscopie électronique la structure des agrégats d'Ag, Co, $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ en matrice d'alumine et avoir donné les prérequis nécessaires à l'étude de leurs propriétés optiques, nous allons présenter dans cette section les résultats expérimentaux des spectres d'absorptions de ces agrégats. En effectuant la même démarche que précédemment en microscopie électronique, nous allons d'abord étudier la réponse optique des agrégats de Co seuls et d'Ag seuls en matrice d'alumine. Les particules d'Au de la gamme de taille étudiée (diamètre autour de 5 nm) sont moins intéressantes au niveau de leurs propriétés plasmoniques, leur pic d'absorption étant moins marqué que celui des particules d'Ag de taille équivalente, nous ne les étudierons donc pas individuellement. La motivation principale pour analyser les propriétés optiques des agrégats d'Ag seuls est de pouvoir déterminer quantitativement les propriétés diélectriques des agrégats bimétalliques de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ (en utilisant le modèle de Drude présenté précédemment), qui possèdent une résonance plasmon localisée (LSPR) très marquée. L'étude de la réponse optique des agrégats de Co seuls va nous permettre d'analyser l'allure de leur spectre d'absorption et de le relier à l'allure des spectres des agrégats bimétalliques.

2.5.1 Analyse de la réponse optique d'agrégats d'Ag et de Co en matrice d'alumine

Agrégats d'Ag seuls

Sur le spectre d'absorption (on représente $(1-T)$ avec T la transmission) des agrégats d'Ag dilués en matrice d'alumine (dilution inférieure à 5%, c'est le cas de tous les échantillons d'agrégats réalisés pendant la thèse) de la figure 2.9a on distingue un pic à 2,90 eV de largeur à mi-hauteur de 0,8 eV correspondant à une LSPR ainsi qu'une absorption linéaire à partir de 4 eV liée au continuum interbande de l'argent. Dans le but d'estimer quantitativement la constante diélectrique de ces agrégats d'Ag, on peut réaliser un ajustement du spectre d'absorption en utilisant un modèle de Drude dans la zone spectrale inférieure au seuil des transitions interbandes (soit la plage allant de 1,5 à 4 eV). En fixant la constante diélectrique de l'alumine amorphe à 2,7 (même valeur utilisée pour la même matrice par [47, 67]) on peut déterminer les paramètres de Drude (ω_p et $\Gamma(R)$) des agrégats d'Ag afin de déterminer leur fréquence plasma, qui sera réutilisée par la suite pour caractériser les permittivités des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$. En effet il n'est pas possible de quantifier la constante diélectrique des agrégats métalliques nanométriques, compte tenu de leur petite taille (diamètre inférieure à 10 nm), avec des données expérimentales prélevés sur des couches minces du même métal à cause de la diffusion électronique de surface dans les particules.

On utilise donc pour calculer l'absorption la formule de la section efficace d'extinction d'une sphère d'Ag donnée par l'équation 2.35 dans un milieu d'alumine d'indice optique fixé à $\epsilon_m = 2,7$ [47]. L'ajustement du spectre des particules d'Ag sur la figure

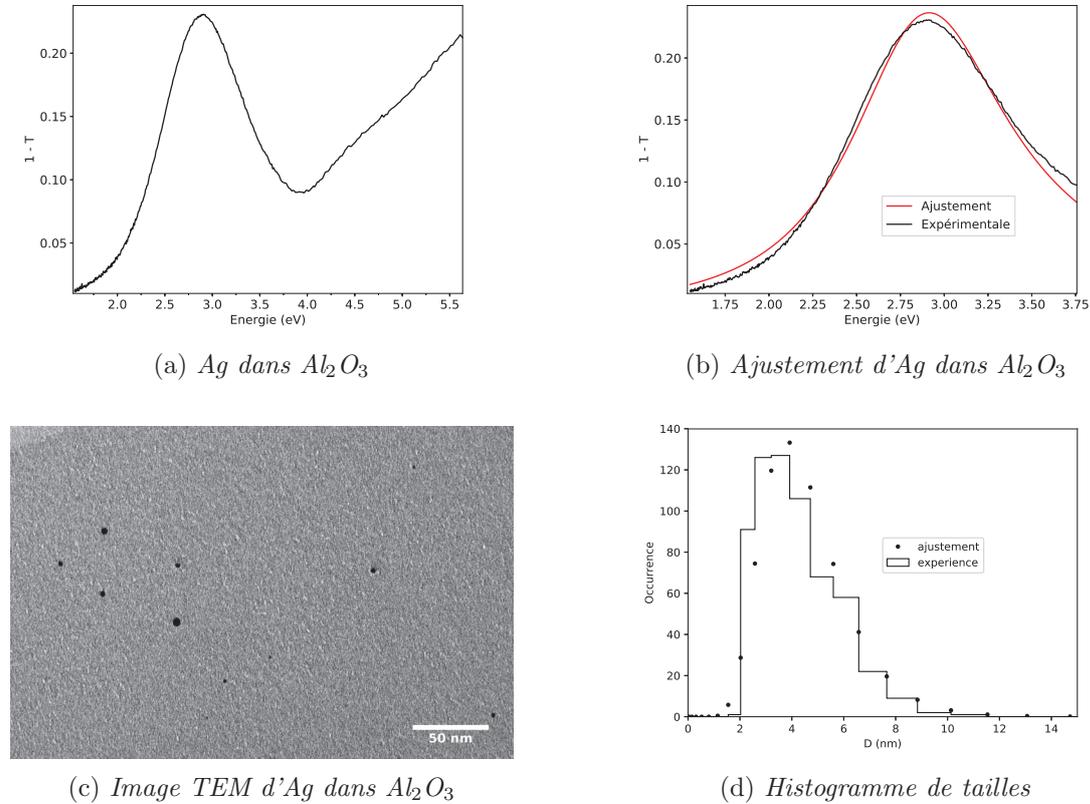
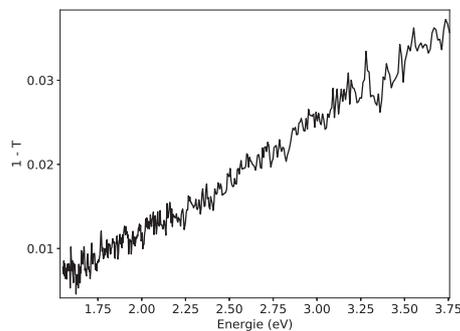


FIGURE 2.9: En a) : Courbe d'absorption $(1 - T)$ d'agrégats non triés d'Ag encapsulés en matrice d'alumine. En b) : Ajustement du même spectre qu'en a) par une section efficace d'extinction utilisant le modèle de Drude pour la permittivité de l'argent dans une région spectrale réduite. En c) : Image TEM basse résolution des mêmes agrégats. En d) : histogramme de taille des agrégats $\bar{D} = 4,3 \text{ nm}$ et $w = 0,36$

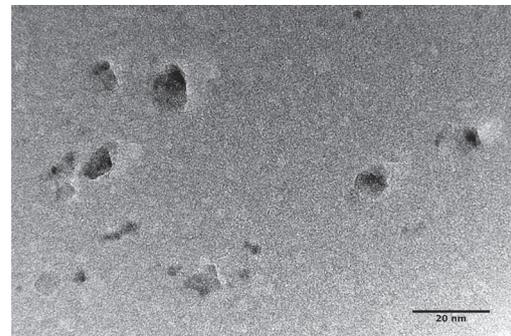
2.9d épouse bien la forme de la courbe expérimentale, les légères différences proviennent de la dispersion de taille des particules qui n'est pas prise en compte ainsi que de leur forme respective (qui varie et peut parfois s'éloigner de la forme sphérique). Cet ajustement permet donc d'estimer la fréquence plasma du métal à $7,4 \text{ eV}$, qui reste inférieure mais proche des valeurs expérimentales attendues (environ entre 8 et 9 eV). Le taux de relaxation $\Gamma(R)$ (exprimé en eV en multipliant sa valeur exprimée en s^{-1} par \hbar en eV/s), calculé par l'ajustement à $1,1 \text{ eV}$, est bien supérieur au taux du massif. Ceci est dû à la taille des particules étudiées, de $4,6 \text{ nm}$ de diamètre médian, comme le prévoit la théorie. En tenant compte de la taille moyenne des agrégats ($\langle R \rangle = 2,3 \text{ nm}$), on trouve ($v_F \simeq \Gamma(R)\langle R \rangle$, avec $\Gamma(R)$ en s^{-1}) une vitesse de Fermi $v_F = 6,1 \cdot 10^5 \text{ m/s}$, c'est à dire environ la moitié de celle de l'argent massif (l'inhomogénéité de la forme des particules et leur distribution de taille peuvent expliquer cette différence).

Agrégats de Co seuls

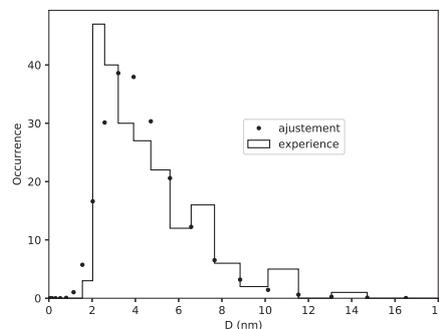
Il peut être utile d'étudier également la réponse optique des agrégats de Co seuls en matrice d'alumine, afin d'analyser leur absorption dans la fenêtre spectrale du visible. Ceci nous permettra par la suite d'expliquer l'allure des spectres des agrégats bimétalliques composés de cobalt. On observe sur le spectre d'absorption des agrégats de Co dilués en matrice d'alumine (dilution inférieure à 5%) de la figure 2.10a qu'on ne voit aucun pic mais seulement une pente conforme au fait que les nanoparticules de cobalt n'ont pas de résonance plasmon localisé. On voit donc que les particules de cobalt ne présentent aucun pic de LSPR dans la fenêtre spectrale étudiée et qu'il sera d'autant plus simple d'interpréter les spectres de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ par la suite.



(a) Co dans l'alumine



(b) Image TEM de Co dans Al_2O_3



(c) Histogramme de tailles

FIGURE 2.10: En a) : Courbe d'absorption ($1 - T$) d'agrégats non triés de Co dans l'alumine. En b) : image TEM basse résolution des mêmes agrégats. En c) : histogramme de tailles des agrégats $\bar{D} = 4,1 \text{ nm}$ et $w = 0,41$

2.5.2 Réponse optique des agrégats bimétalliques en matrice d'alumine

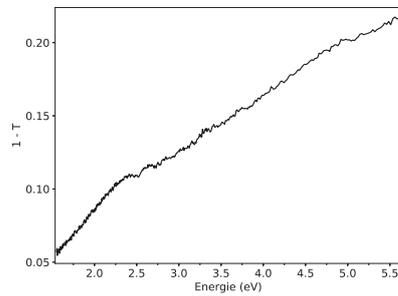
Stœchiométrie proche en cobalt et métal noble : $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ et $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$

Après avoir étudié les propriétés optiques des agrégats d'Ag et de Co seuls et avoir déterminé le ω_p des agrégats d'Ag seuls, on peut dorénavant s'intéresser aux structures bimétalliques à stœchiométrie proche $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ et $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ (étudiés en TEM dans le chapitre précédent).

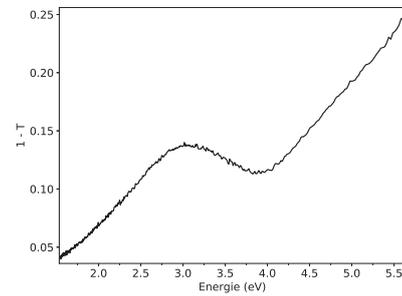
Sur le spectre d'absorption des particules de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ de la figure 2.11a on ne distingue pas de pic mais seulement un léger épaulement à 2,45 eV correspondant à une LSPR (position proche de celle des agrégats d'Or pur d'après la figure 2.4 issus de la thèse de Palpant [47]) et un continuum quasi linéaire avec l'énergie. On remarque sur le spectre d'absorption des particules de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ de la figure 2.11b un pic centré à 3,05 eV, valeur proche de celle des particules d'Ag seules (2,90 eV), et d'une largeur à mi-hauteur de 2,2 eV. Les particules de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ et Ag dans l'alumine ont donc environ la même fréquence de résonance plasmon d'après ces courbes expérimentales. En revanche le pic d'absorption est plus large et moins marqué pour les $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ (largeur de 0,8 eV pour Ag et de 2,2 eV pour $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$).

Stœchiométrie proche en cobalt et métal noble : $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ triés en taille

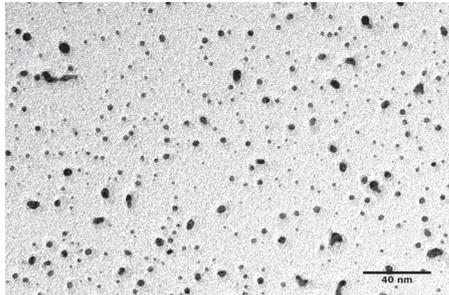
La source de particules permettant également des dépôts d'agrégats triés en taille, nous avons pu réaliser pendant l'année 2015 un échantillon d'agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ triés et de grandes tailles (5,7 nm de diamètre en moyenne). Ce sont les mêmes agrégats que ceux présentés précédemment en microscopie TEM, leur avantage par rapport aux non triés est que leur grande taille permet une réduction de l'élargissement causé par la diffusion électronique de surface dans les particules (origine du terme $\Gamma(R)$ dans le modèle de Drude) et la sélectivité de taille réduit également l'élargissement du pic de LSPR. On remarque une grande dispersion ($\sigma = 2,3$ nm) sur la distribution des agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$, pourtant triés, de la figure 2.12 c) : ceci est dû principalement à la méthode de calcul de la surface des particules, qui est difficile à cause de la coquille amorphe entourant les coeurs métalliques (foncés) et qui élargit la distribution de diamètres obtenue par la suite en réalisant l'histogramme de taille. Ce type d'échantillon est néanmoins très difficile à réaliser, le taux d'agrégats de grandes tailles étant faible (diamètre supérieur à environ 5 nm), il faut environ 10 heures de dépôt pour déposer 2 nm d'épaisseur équivalente de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ (il faut environ 1 nm d'épaisseur équivalente d'Ag pur pour percevoir le signal plasmon des agrégats en spectroscopie), en devant mettre à l'air la source d'agrégats (buse de sortie de source obstruée par les dépôts longs) pour la nettoyer et la remettre à pomper toutes les heures : il s'agit donc d'un travail laborieux et nécessitant beaucoup de temps disponible sur la source d'agrégats. Sur le spectre d'absorption de ces agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ triés de la figure 2.12 a) on distingue un pic placé à 2,98 eV et de largeur à mi-hauteur de 1,1 eV, ce pic est plus fin que celui des agrégats d'Ag non triés à cause justement de la dispersion en diamètre des coeurs d'argent constituant les particules qui est réduite pour des particules triées par rapport à des non triées. La remontée anguleuse, dans la région des transitions interbandes, à partir



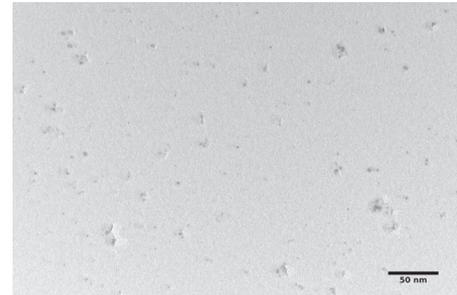
(a) $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ dans Al_2O_3



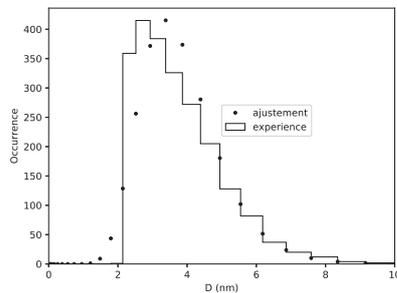
(b) $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ dans Al_2O_3



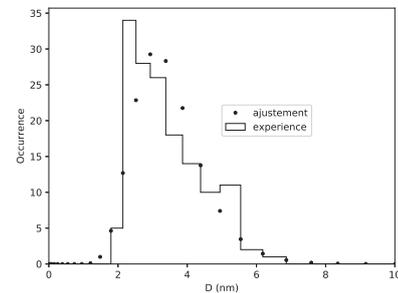
(c) Image TEM de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ dans Al_2O_3



(d) Image TEM de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ dans Al_2O_3



(e) Histogramme de tailles $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$

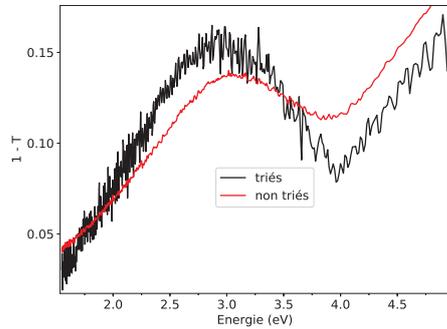


(f) Histogramme de tailles $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$

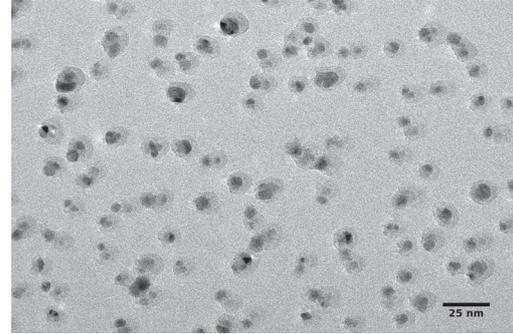
FIGURE 2.11: En a) : Courbe d'absorption d'agrégats non triés de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$. En b) : Courbe d'absorption d'agrégats non triés de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$. En c) : Image TEM basse résolution des $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$. En d) : Image TEM basse résolution des $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$. En e) : histogramme de tailles des agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ avec $\bar{D} = 3,8$ nm et $w = 0,3$. En f) : histogramme de tailles des agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ avec $\bar{D} = 3,1$ nm et $w = 0,25$.

de 4,0 eV est un artéfact dû à un problème de changement de lampe sur le spectromètre en passant de la lampe halogène à la lampe UV.

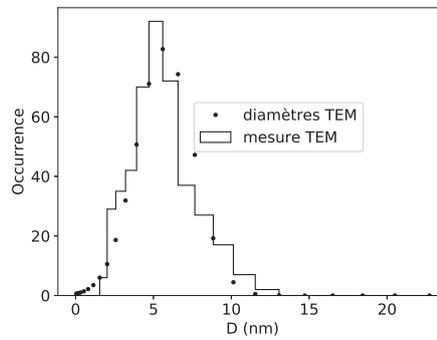
La distribution de taille relativement large provoque une addition de section efficace d'extinction de chaque particule de résonances plasmon décalées les unes par rapport



(a) $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ triés dans Al_2O_3



(b) Image TEM de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ triés dans Al_2O_3



(c) Histogramme de tailles

FIGURE 2.12: En a) : Courbe d'absorption ($1 - T$) d'agrégats triés et non triés (même spectre que celui de la figure 2.11b) de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ dans l'alumine. En b) : image TEM basse résolution des mêmes agrégats. En c) : histogramme de tailles des agrégats triés avec $\langle D \rangle = 5,7 \text{ nm}$ et $\sigma = 1,8 \text{ nm}$

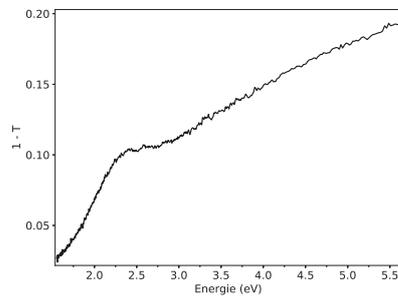
aux autres, leurs diamètres étant différents, et donc élargit le pic de résonance plasmon de l'assemblée d'agrégats. On voit donc ici que pour ce genre d'échantillon d'agrégats triés, le pic plasmon est très marqué et assez fin. De plus la proportion des deux métaux est équilibrée et donc adéquate pour réaliser des mesures optiques et de magnétisme. Au lieu de réaliser des échantillons triés trop onéreux au niveau du temps d'expérimentation et du barreau bimétallique qui se consume très vite sous les heures d'ablation laser, nous avons décidé de changer la stœchiométrie en favorisant le métal noble (aux dépens des propriétés magnétiques) pour obtenir un pic de résonance plasmon plus fin et plus marqué (surtout pour le $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ où l'on ne voit pas de pic).

Stœchiométrie à 80% de métal noble : $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ et $\text{Co}_{0,2}\text{Au}_{0,8}$

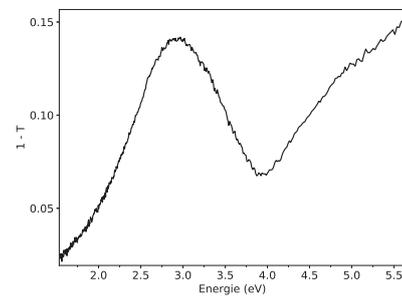
D'après les calculs vus en 2.4 on peut supposer qu'un changement de stœchiométrie, pour augmenter la proportion de métal noble (Ag,Au) dans les particules, va se traduire par une augmentation du pic de LSPR. Nous allons maintenant comparer la résonance plasmon pour les stœchiométries favorisant le métal noble : $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ et $\text{Co}_{0,2}\text{Au}_{0,8}$.

Le spectre d'absorption de particules de $\text{Co}_{0,2}\text{Au}_{0,8}$ de la figure 2.13a dévoile un épaulement à 2,40 eV plus marqué que dans le cas précédent des agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ (figure 2.11a). Ceci est dû à la diminution de la quantité de cobalt, effet conforme aux simulations effectuées précédemment pour les deux types de configurations d'agrégats $\text{Co}(\text{coeur})_{0,2}\text{Au}(\text{coquille})_{0,8}$ et $\text{Co}(\text{coquille})_{0,2}\text{Au}(\text{coeur})_{0,8}$. En revanche on ne distingue pas de décalage significatif de la LSPR (2,45 eV pour $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ et 2,40 eV pour $\text{Co}_{0,2}\text{Au}_{0,8}$), contrairement aux simulations numériques où l'on observait un décalage de la LSPR vers les basses énergies lorsqu'on diminuait la proportion de cobalt dans les particules. Quand on s'intéresse maintenant aux agrégats de $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ on remarque un comportement similaire à celui des $\text{Co}_{0,2}\text{Au}_{0,8}$: en effet sur le spectre d'absorption d'agrégats de $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ de la figure 2.13b la position du pic de la LSPR est à 2,95 eV (3,05 eV pour $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$) et la largeur à mi hauteur de 1,5 eV (plus large que celle des agrégats d'Ag). Théoriquement nous avons vu dans la section précédente que le pic de LSPR doit effectivement s'affiner en augmentant la proportion de métal noble mais en revanche doit se décaler significativement (soit d'environ 0,25 eV en passant de 80% à 50% de métal noble) vers les basses énergies, ce qui n'est pas le cas ici. Un regroupement des spectres des agrégats bimétalliques étudiés se retrouve sur les figures 2.14b et 2.14a : ceux-ci permettent de voir à la fois que pour $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ le cobalt a tendance à élargir et atténuer le pic de la LSPR mais pas de le décaler significativement contrairement à la théorie sur les coeur/coquille (on retrouve un résultat similaire dans les travaux de Gaudry [67] et dans l'article [68]). Nous allons maintenant proposer une structure effective pour modéliser le spectre d'absorption des particules de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ en matrice d'alumine.

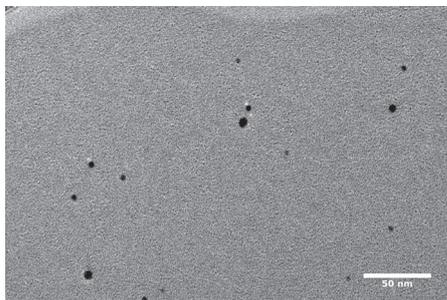
CHAPITRE 2. PROPRIÉTÉS PLASMONIQUES DES AGRÉGATS DE $\text{CO}_X\text{AG}_{1-X}$
ET $\text{CO}_X\text{AU}_{1-X}$ EN MATRICE D'ALUMINE



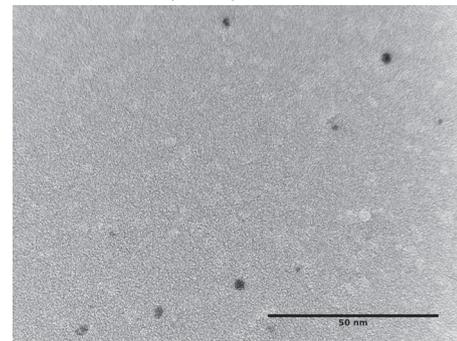
(a) $\text{Co}_{0,2}\text{Au}_{0,8}$ dans Al_2O_3



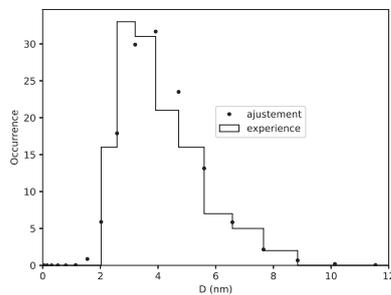
(b) $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ dans Al_2O_3



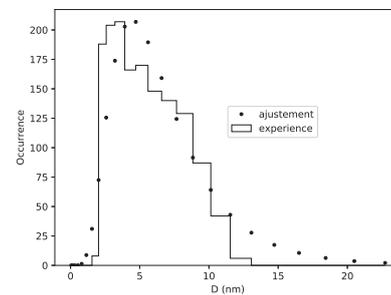
(c) Image TEM de $\text{Co}_{0,2}\text{Au}_{0,8}$



(d) Image TEM de $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$



(e) Histogramme de tailles de $\text{Co}_{0,2}\text{Au}_{0,8}$



(f) Image TEM de $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$

FIGURE 2.13: En a) : courbe d'absorption d'agrégats non-triés de $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ dans l'alumine. En b) : courbe d'absorption d'agrégats non-triés de $\text{Co}_{0,2}\text{Au}_{0,8}$ dans l'alumine. En c) : image TEM basse résolution des agrégats de $\text{Co}_{0,2}\text{Au}_{0,8}$ dans l'alumine. En d) : image TEM basse résolution des agrégats de $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ dans l'alumine. En e) : histogramme de tailles des agrégats de $\text{Co}_{0,2}\text{Au}_{0,8}$ avec $\bar{D} = 4,0 \text{ nm}$ et $w = 0,32$. En f) : histogramme de tailles des agrégats de $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ avec $\bar{D} = 5,9 \text{ nm}$ et $w = 0,53$.

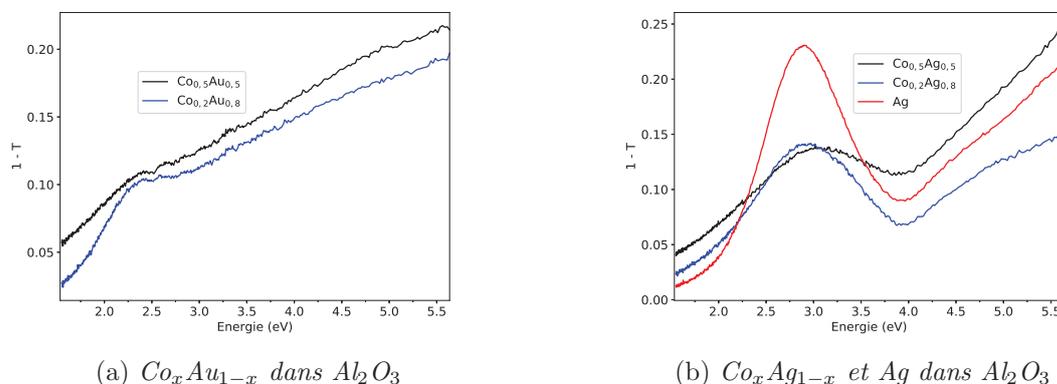


FIGURE 2.14: Courbes d'absorptions d'agrégats non triés dans l'alumine présentées précédemment : effet de la stœchiométrie. En a) : $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ et $\text{Co}_{0,2}\text{Au}_{0,8}$. En b) : Ag , $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ et $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$

2.5.3 Constantes diélectriques des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ en matrice d'alumine

Hypothèse sur la structure des $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ en matrice d'alumine

D'après les observations TEM du chapitre précédent on peut émettre une hypothèse sur la structure des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$. En TEM on observe ce qui semble être de l'argent cristallin au cœur enrobé d'une couche amorphe non identifiée qui semble plutôt être du cobalt ayant réagi avec la matrice d'alumine (comme un oxyde, voir figure 2.15). Afin de mettre en relation ces résultats avec la spectroscopie optique en absorption on doit émettre une hypothèse quant aux constantes diélectriques de chaque constituant d'un agrégat. On peut considérer que la permittivité diélectrique du cœur métallique peut-être approximée par un modèle de Drude avec la fréquence plasma de l'argent ω_p . On approxime l'ensemble coquille amorphe et matrice d'alumine comme un milieu de permittivité inconnue $\epsilon_{eff,1}$ pour les $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ et $\epsilon_{eff,2}$ pour les $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ (voir figure 2.15 et les histogrammes des cœurs d'argent sur cette même figure). Étant donné que les valeurs de ϵ_{eff} et ω_p sont très corrélées (ces deux paramètres décalent la LSPR, alors que $\Gamma(R)$ joue sur la largeur du pic), il convient de fixer ω_p à la valeur des agrégats d'Ag obtenue précédemment, de 7,4 eV. En utilisant un modèle de polarisabilité coeur/coquille en considérant le milieu hôte comme de l'alumine amorphe, on rajouterait un paramètre inconnu (rayon du coeur) qui rendrait impossible d'ajuster avec précision la courbe d'absorption (trop de minimums possibles dans la régression).

Dans les ajustement réalisés pour les spectres des particules de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ sur les figures 2.16a et 2.16b (ω_p fixée à 7,4 eV) on trouve pour les $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ les valeurs de $\Gamma(R) = 1,73$ eV (soit $R = 3,3$ nm et avec l'histogramme de taille $\langle R_{Ag} \rangle = 3,3$ nm) et $\epsilon_{eff} = 2,66$ (permittivité de l'alumine amorphe de 2,7) donc la réponse optique des agrégats de $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ est très proche de celle des Ag mais dans une matrice de per-

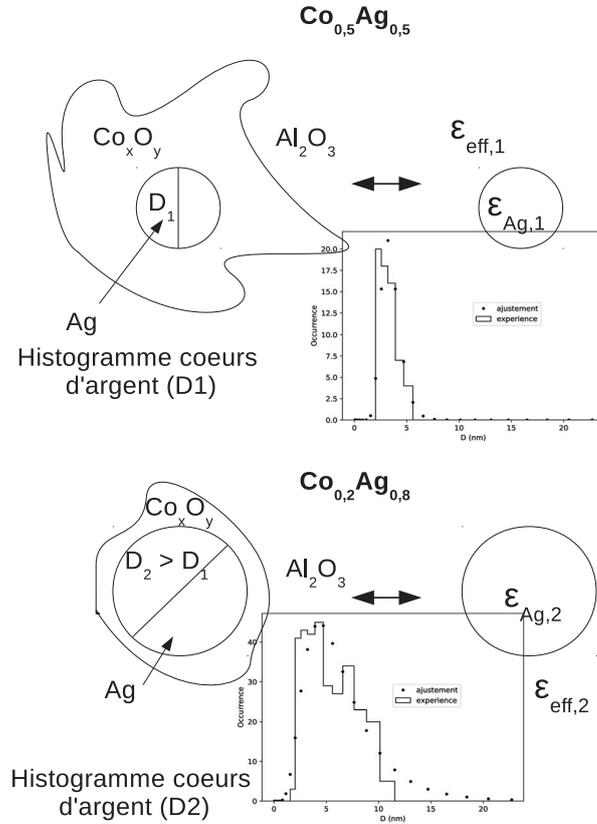


FIGURE 2.15: *Modèle théorique effectif sur les constantes optiques des agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ et $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$: cœur d'argent de permittivité de type Drude et l'ensemble de la coquille amorphe de Co_xO_y modélisé par une permittivité constante réelle. Histogramme de diamètres D_1 des coeurs d'argent des particules de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$: $\overline{D_1} = 3,4$ nm et $w_1 = 0,26$. Histogramme de diamètres D_2 des coeurs d'argent des particules de $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$: $\overline{D_2} = 5,7$ nm et $w_2 = 0,53$.*

mittivité légèrement plus faible (2,66 au lieu de 2,7). Dans le cas de l'ajustement des $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$, on trouve $\Gamma(R) = 2,99$ eV (soit $R = 1,9$ nm et avec l'historgramme de taille $\langle R_{Ag} \rangle = 1,8$ nm) et $\epsilon_{eff} = 2,28$. Dans les deux cas, $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ et $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$, les valeurs de $\Gamma(R)$ calculées correspondent effectivement (aux erreurs d'estimation près pendant le traitement d'image des particules) aux rayons moyens des cœur d'argent, ce modèle très simple satisfait donc aux observations faites en spectroscopie optique. La différence des ϵ_{eff} montre que l'influence du cobalt oxydé joue le rôle d'un isolant pouvant décaler légèrement la LSPR. Ce calcul tend à prouver que le coeur sombre des particules de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ en matrice d'alumine observées en TEM est bien de l'argent cristallisé, néanmoins on ne peut conclure d'avantage sur la structure complète de la

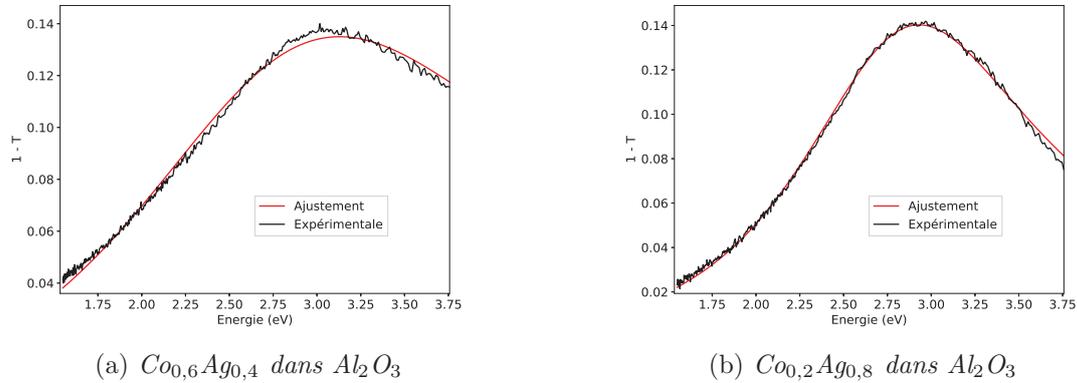


FIGURE 2.16: Ajustement des courbes des figures 2.11b et 2.13b. Pour la figure 2.16a ($\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$) : $\epsilon_{eff} = 2,28$ et $\Gamma(R) = 2,99$ eV. Pour la figure 2.16b ($\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$) : $\epsilon_{eff} = 2.66$ et $\Gamma(R) = 1,73$ eV

particule car l'ajustement n'est pas assez discriminant et ne prend pas en compte l'absorption du cobalt dans la couche amorphe (et donc la permittivité effective devrait avoir une composante complexe, en toute rigueur). Dans la littérature [68], on retrouve des spectres optiques similaires sur des particules de CoAg de même taille diluées en matrice d'alumine mais néanmoins leur interprétation est différente : la structure est supposée (sans image TEM) être Co@Ag (Co cœur, Ag coquille), cela est vérifiée via une mesure de LEIS (low energy ion spectroscopy en anglais) et via un modèle mathématique cœur/coquille modélisant la réponse optique des agrégats dans la matrice d'alumine. Cependant, on voit ici qu'un simple modèle de cœurs d'argent dilués dans un milieu effectif isolant décrit aussi bien les mêmes agrégats. De plus les images TEM nous indiquent clairement que l'argent se situe au cœur de l'agrégat et le cobalt est ségrégué en surface. Dans tous les cas, on peut dire que le calcul de la réponse optique n'est pas discriminant pour déterminer la structure des agrégats, puisque deux modèles de natures différentes, Co@Ag [68] et $\text{Ag}@_{\epsilon_{eff}}$, peuvent décrire le même spectre. Nous vérifierons l'hypothèse de la réaction du cobalt avec la matrice d'alumine, qui donne lieu, ou non, à la formation de couches mortes en calculant au prochain chapitre les distributions de taille magnétique des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ dans l'alumine.

Chapitre 3

Propriétés magnétiques des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ en matrice d'alumine et de carbone

3.1 Propriétés magnétiques des agrégats

3.1.1 Anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique est une caractéristique de l'existence de directions privilégiées d'aimantation dans un matériau. Un système dont le moment magnétique s'aligne avec l'un de ces axes parvient à minimiser son énergie dite d'anisotropie. Ce phénomène s'explique par différents types d'interactions des électrons du matériau. L'anisotropie peut avoir diverses origines : dipolaire et magnéto-cristalline.

Anisotropie magnéto-cristalline

Pour les métaux magnétiques du groupe électronique $4f$ (terres rares), l'anisotropie magnéto-cristalline provient principalement du champ cristallin électrostatique ressenti par les électrons des atomes magnétiques. Dans le cas des métaux de transition du groupe électronique $3d$, l'anisotropie magnéto-cristalline vient du couplage spin-orbite de chaque site atomique. Le traitement du couplage spin-orbite par la théorie des perturbations à l'ordre 2 en mécanique quantique utilise la symétrie cristalline du matériau. Le couplage spin-orbite et donc l'anisotropie magnétique sont liés à la symétrie du cristal.

De plus dans le cas des nanoparticules, le rapport surface/volume peut être important par rapport au massif. Il en résulte une perturbation dans les interactions des moments magnétiques atomiques au niveau de la surface de la particule en raison de la différence d'environnement et donc d'interactions électroniques. De cela, il peut apparaître des propriétés différentes de celles du matériau massif.

Anisotropie dipolaire

L'interaction dipolaire entre deux atomes de moments magnétiques \mathbf{m}_i et \mathbf{m}_j placés respectivement en position \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j est décrite par l'hamiltonien $E_{i,j}$ (avec $\mathbf{r}_{i,j} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$) :

$$E_{i,j} = -\frac{\mu_0}{4\pi\|\mathbf{r}_{i,j}\|^5} [3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{i,j})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{i,j}) - \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j \|\mathbf{r}_{i,j}\|^2] \quad (3.1)$$

Dans les couches minces ou dans les nanoparticules magnétiques, cette interaction dipolaire est également responsable d'une anisotropie dite de forme : elle prédit le ou les axes de basse énergie qui stabilisent le système selon sa géométrie (par exemple dans le cas d'une particule de forme ellipsoïdale, l'axe de plus basse énergie d'anisotropie dit "axe facile" est orienté selon le plus grand axe de la particule).

3.1.2 Modèle du macrospin

D'après la théorie de Kittel, le moment magnétique $\mu_T(t)$ d'un agrégat nanométrique subissant une perturbation (comme un champ magnétique) à l'instant $t = 0$ relaxe selon une loi d'Arrhenius avec un temps caractéristique τ :

$$\mu_T(t > 0) = \mu_T(0) \exp\{-t/\tau\} \quad (3.2)$$

En utilisant un modèle où les moments magnétiques atomiques précessent en phase autour d'un axe d'anisotropie, Néel établit une relation entre ce temps caractéristique et l'anisotropie magnétique K_{eff} supposée uni-axiale de l'agrégat de volume V :

$$\tau = \tau_0 \exp\{(K_{\text{eff}}V/k_B T)\} \quad (3.3)$$

Où τ_0 est une constante de l'ordre de 10^{-8} - 10^{-9} s (calcul de sa valeur dans [69, 70]). Les nanoparticules ferromagnétiques de taille suffisamment petite (environ inférieure à 100 nm, cela dépend du matériau [69]) sont considérées comme étant mono-domaine, c'est avec cette propriété que l'on peut utiliser le modèle du macrospin. Dans la suite de cette étude, nous utiliserons ce modèle, largement employé pour déterminer la réponse magnétique d'une assemblée d'agrégats. Ce modèle stipule qu'une nanoparticule composée d'atomes dans un état collectif ferromagnétique peut-être approximée comme étant un macro-spin : les moments magnétiques atomiques individuels sont considérés comme alignés et changent de direction en phase. Le moment magnétique total μ_T est donc défini comme la somme des moments magnétiques atomiques. Pour plusieurs espèces de N_i atomes, de moment magnétique par atome μ_i , le moment à saturation est défini par :

$$\mu_T = M_s V = \sum_i N_i \mu_i \quad (3.4)$$

avec M_s l'aimantation à saturation de la particule.

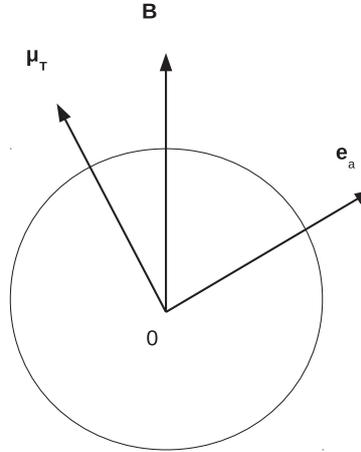


FIGURE 3.1: Représentation du moment magnétique total $\mu_{\mathbf{T}}$ de la particule, du champ appliqué $\mu_0\mathbf{H}$ et de l'axe d'anisotropie porté par le vecteur \mathbf{e}_a (les 3 vecteurs sont ici projetés sur le plan de la page)

L'hamiltonien décrivant une nanoparticule de moment magnétique total $\mu_{\mathbf{T}}$ soumis à un champ magnétique \mathbf{H} et possédant un axe d'anisotropie défini par le vecteur \mathbf{e}_a (anisotropie dite uni-axiale) s'écrit (voir figure 3.1) :

$$E = -\mu_{\mathbf{T}} \cdot \mu_0 \mathbf{H} - K_{\text{eff}} V \frac{(\mu_{\mathbf{T}} \cdot \mathbf{e}_a)^2}{\|\mu_{\mathbf{T}}\|^2} = E_B + E_a \quad (3.5)$$

où K_{eff} est la constante d'anisotropie uniaxiale de la nanoparticule. Cet Hamiltonien est également valable pour une assemblée de nanoparticules n'interagissant pas et possédant un même axe d'anisotropie. L'énergie d'anisotropie E_a est tracée en fonction de l'angle entre le moment magnétique total et l'axe d'anisotropie dans le repère polaire sur la figure 3.2. Il n'existe pas de formule analytique générale connue dans la littérature pour décrire la fonction de partition de ce système à l'équilibre thermodynamique, seulement pour certains régimes particuliers que nous décrirons dans les parties suivantes.

3.1.3 Température de blocage

En magnétométrie, le temps de mesure τ_m joue un rôle important dans l'acquisition du moment magnétique total d'une assemblée d'agrégats. On distingue deux régimes de mesure : celui dit bloqué où $\tau_m \ll \tau$ et celui dit superparamagnétique où $\tau_m \gg \tau$. Dans le régime bloqué le système relaxe lentement par rapport au temps de mesure, en moyenne (temporelle) le moment magnétique de l'assemblée de particules est donc non nul en l'absence de champ magnétique extérieur. Dans le régime superparamagnétique, le moment de l'assemblée relaxe rapidement devant le temps de mesure, le moment

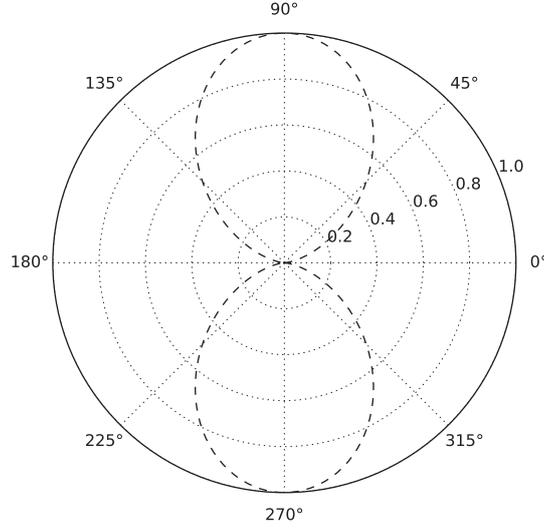


FIGURE 3.2: *Traçage de $[1 + E_a / (K_{\text{eff}} V)]$ en représentation polaire où l'angle en degrés est $(\boldsymbol{\mu}_T, \mathbf{e}_a)$: : l'énergie est donc minimale pour les angles de 0° et 180°*

magnétique est à l'équilibre thermodynamique et sa mesure est nulle en moyenne en l'absence de champ appliqué. Pour une particule de volume V on définit une limite entre le régime bloqué et le régime superparamagnétique via une température de blocage associée T_b définie par l'expression :

$$\tau_m = \tau_0 \exp\{(K_{\text{eff}} V / k_B T_b)\} \quad (3.6)$$

La température de blocage s'écrit donc pour une particule de volume V :

$$T_b = \frac{K_{\text{eff}} V}{k_B \ln(\tau_m / \tau_0)} \quad (3.7)$$

Le moment magnétique de la particule mesuré à une température $T \ll T_b$ sera considéré comme bloqué et superparamagnétique à une température $T \gg T_b$. En général, les mesures magnétométriques effectuées (avec un magnétomètre à SQUID) sont de l'ordre de grandeur de 10^2 s, ce qui donne l'expression approximative (avec $\tau_0 \simeq 10^{-9}$ s) :

$$T_b \simeq \frac{K_{\text{eff}} V}{25 k_B} \quad (3.8)$$

Pour un temps de mesure $\tau_m = \tau$ à la température T , on peut également définir pour une assemblée de particules un volume critique V_c . Les particules de volume $V > V_c$ sont alors considérées comme bloquées et celles de volume $V < V_c$ sont dans le régime superparamagnétique :

$$V_c = \frac{k_B T}{K_{\text{eff}}} \log(\tau_m / \tau_0) \simeq 25 \frac{k_B T}{K_{\text{eff}}} \quad (3.9)$$

La distinction de ces deux régimes est nécessaire afin de justifier les types de mesures effectuées pendant cette étude (cycles en champ magnétique, mesure de susceptibilité et mesure de la rémanence présentées dans les parties suivantes).

3.2 Méthodes de mesures magnétométriques

3.2.1 Cycle en champ magnétique dans le régime superparamagnétique

Dans le régime superparamagnétique, c'est à dire le régime de température où $T \gg T_b$, on peut négliger les effets d'anisotropie devant les fluctuations thermiques. Lors de l'application d'un champ magnétique extérieur \mathbf{H} , le moment magnétique à l'équilibre thermodynamique μ_{sp} (projeté sur sur le champ \mathbf{H}) d'une assemblée de nanoparticules dans le régime superparamagnétique avec une distribution de volume $f(V)$ s'écrit :

$$\mu_{sp}(H, T) = NM_s \int_0^{+\infty} L\left(\frac{M_s V \mu_0 H}{k_B T}\right) V f(V) dV \quad (3.10)$$

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad (3.11)$$

Où $L(x)$ est la fonction de Langevin et N le nombre de particules. Lors d'une mesure du moment magnétique total de l'assemblée, on effectue un cycle en champ en partant d'une valeur négative au début et en revenant à cette valeur à la fin du cycle. Si la distribution de volume est connue ou estimable, les mesures à température ambiante permettent alors théoriquement de déterminer le moment à saturation intrinsèque de chaque particule. En pratique, on utilise des informations supplémentaires à partir d'autres mesures et on réalise un ajustement simultané de plusieurs courbes pour avoir accès à une valeur plus précise de l'aimantation à saturation et de la distribution de volume $f(V)$ (méthode du triple ajustement introduite plus tard). Afin de déterminer la constante d'anisotropie uni-axiale des agrégats, il est nécessaire d'effectuer une mesure du moment magnétique à plus basse température dans le but de diminuer les effets de fluctuation thermique prédominants devant l'anisotropie.

3.2.2 Cycle en champ magnétique à basse température

Dans le régime bloqué à basse température ($T \ll T_b$), il est possible de mesurer un comportement irréversible dans le moment magnétique pendant l'application d'un cycle en champ magnétique. Ce comportement irréversible dans le cycle en champ magnétique de $\mu(H)$ est caractérisé par une courbe d'hystérésis et l'apparition d'un champ coercitif H_c . Après avoir été aimantée, une assemblée de particules peut conserver une aimantation non nulle, dite rémanente, sans champ magnétique. On définit le champ coercitif comme étant le champ magnétique nécessaire à appliquer pour annuler le moment magnétique de l'assemblée. Ce champ coercitif est directement lié à l'anisotropie. On peut l'interpréter comme un indicateur de la difficulté de retournement de l'aimantation des

particules. Dans la partie suivante, nous parlerons des mesures en régime quasi-statique, utilisées pour quantifier les propriétés magnétiques intrinsèques des agrégats.

3.2.3 Mesure en régime quasi-statique ZFC et FC

Mesure de susceptibilité après refroidissement : ZFC

Afin de déterminer l'anisotropie magnétique intrinsèque des particules à partir d'une théorie analytique, une méthode de mesure de la susceptibilité en régime quasi-statique peut être utilisée. Il s'agit d'une mesure en balayage de température lent (environ de l'ordre de 1.10^{-2} K/s) à très faible champ, régime où le moment magnétique de l'assemblée (projeté sur la direction du champ) est proportionnel au champ magnétique via sa susceptibilité. L'intérêt d'être à faible champ, est que l'énergie d'anisotropie magnétique est prédominante sur l'énergie Zeeman (et l'expression analytique de la susceptibilité est connue dans ce régime [71]). Cette première mesure en balayage de température consiste dans un premier temps à désaimanter l'assemblée de particules à haute température (régime superparamagnétique), puis à refroidir sans champ. Ensuite, une fois les basses températures atteintes (la condition est $T < T_b$) les particules sont dans un état bloqué et l'aimantation de l'assemblée est nulle. On applique un faible champ magnétique H (tel que $K_{\text{eff}} \gg M_s \mu_0 H$), on augmente la température et on effectue une mesure du moment magnétique de l'assemblée à chaque pas de température : le moment augmente jusqu'à atteindre un maximum qui correspond à une température de transition où une partie des particules transite du régime bloqué au régime superparamagnétique puis le moment total diminue selon une loi de Curie ($\propto \frac{1}{T}$). Cette procédure est appelée refroidissement sans champ ou zero field cooling (ZFC) en anglais. Des modèles analytiques existent pour ce protocole et permettent d'évaluer la constante d'anisotropie par un ajustement [72]. Une mesure complémentaire, dans les mêmes conditions de champ et de température peut être également utile dans la détermination de la constante d'anisotropie.

Mesure de susceptibilité pendant un refroidissement : FC

Après avoir effectué une ZFC, en restant dans les conditions de haute température (en général à température ambiante ou peu au-delà) et de faible champ magnétique appliqué ($K_{\text{eff}} \gg M_s \mu_0 H$), les particules sont dans le régime superparamagnétique. On procède alors à une série de mesures pendant un refroidissement des particules : plus la température diminue plus l'énergie Zeeman (notée E_H en (3.5)) tend à aligner les moments dans la direction du champ et il en résulte que le moment magnétique de l'assemblée augmente selon une loi de Curie, jusqu'à atteindre le régime bloqué. Cette procédure de mesure est appelée refroidissement sous champ ou field cooling (FC) en anglais.

Modèle théorique ZFC/FC utilisé

Un modèle dépendant du temps [73] a permis d'établir une expression pour les moments magnétiques μ_{fc} et μ_{zfc} , ce modèle tient compte de la transition d'état bloqué vers superparamagnétique en fonction de la vitesse de balayage en température pendant la mesure. L'exploitation des données de la mesure en régime superparamagnétique pendant un cycle en champ (3.10) et de la susceptibilité pendant un balayage en température (protocoles ZFC et FC) permet de déterminer la distribution de taille (moyenne, écart-type), le moment à saturation et la constante d'anisotropie lors d'un triple ajustement [72]. Pour déterminer le moment magnétique μ_{zfc} on utilise la théorie du temps de relaxation de Néel τ et l'expression du moment à l'équilibre pour les hautes températures : pendant une mesure ZFC la température évolue avec le temps t de manière linéaire à la vitesse ν_T (en K/s) avec $T = T_0 + \nu_T t$ (en général $T_0 \simeq 2K$, il s'agit de la température initiale avant la mesure ZFC). Dans ce modèle, le moment d'une assemblée de N agrégats, de même volume V , μ_{zfc} (projeté sur la direction du champ magnétique) obéit alors à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d}{dt}\mu_{zfc} + \frac{\mu_{zfc}}{\tau} = \frac{NV}{\tau}\chi_{sp}H \quad (3.12)$$

Avec $\chi_{sp} = \mu_0(Ms^2V)/(3k_B T)$ la susceptibilité en régime superparamagnétique et V le volume d'un agrégat. La résolution de l'équation différentielle donnée par [73] donne une expression pour le moment magnétique de l'assemblée d'agrégats de même volume :

$$\mu_{zfc} = NV (\chi_b H \exp\{-\nu\delta t\} + \chi_{sp} H (1 - \exp\{-\nu\delta t\})) \quad (3.13)$$

Avec $\chi_b = \mu_0 M s^2 / (3K_{\text{eff}})$ la susceptibilité en régime bloqué, le paramètre $\delta t \simeq k_b T^2 / (K_{\text{eff}} V \nu_T)$ [73] et $\nu = 1/\tau$ (inverse du temps de relaxation de Néel). Pour une assemblée d'agrégats sans interaction, avec une distribution de diamètre $pdf(D)$ (avec $V = \pi/6D^3$), le moment total s'écrit :

$$\langle \mu_{zfc} \rangle (T) = \int pdf(D) \mu_{zfc}(D, T) dD \quad (3.14)$$

Pour les mesures de type FC, on part de l'état initial superparamagnétique pour aller vers un état final en régime bloqué, l'équation d'évolution de la température avec le temps s'écrit cette fois (en général $T_{max} \simeq 300$ K) :

$$T = T_{max} - \nu_T t \quad (3.15)$$

De la même façon, on définit le moment magnétique de la courbe FC pour un agrégat par l'équation différentielle :

$$\frac{d}{dt}\mu_{fc} + \frac{\mu_{fc}}{\tau} = \frac{NV}{\tau}\chi_{sp}H \quad (3.16)$$

On trouve alors pour la résolution de cette équation le moment magnétique d'un agrégat d'après [73] :

$$\mu_{fc} = NV [M_0 \exp\{-\nu\delta t\} + \chi_{sp}H(1 - \exp\{-\nu\delta t\})] \quad (3.17)$$

Avec M_0 un paramètre d'aimantation dépendant de la transition de l'état superparamagnétique à l'état bloqué (plus de détails dans [73]). Pour une assemblée de N agrégats de distribution de diamètre $pdf(D)$, le moment total s'écrit alors :

$$\langle \mu_{fc} \rangle(T) = \int pdf(D) \mu_{fc}(D, T) dD \quad (3.18)$$

On voit que la différence des courbes FC et ZFC permet de s'affranchir de la partie superparamagnétique (plus de susceptibilité χ_{sp}) :

$$\langle \mu_{fc} \rangle(T) - \langle \mu_{zfc} \rangle(T) = N \int pdf(D) (M_0V - \chi_{sp}\mu_0HV) \exp\{-\nu\delta t\} dD \quad (3.19)$$

Nous utiliserons plus tard cette propriété pour réaliser des doubles ajustements, présentés plus loin, lors de l'analyse des mesures de magnétométrie.

3.2.4 Détermination de K_{eff} et de la proportion d'atomes magnétiques par ajustement multiple

Définition du volume magnétique

Les atomes magnétiques composant une particule métallique peuvent être oxydés et perdre leurs propriétés électroniques qui leur confèrent un moment magnétique non nul. Par conséquent, le volume total d'une particule V est défini ici par l'addition d'un volume d'atomes magnétiques V_{mag} et d'un volume d'atomes non magnétiques V_{dia} (nous utilisons aussi la notion de volumes et de diamètres magnétiques dans notre groupe de recherche [72]) :

$$V = V_{\text{mag}} + V_{\text{dia}} \quad (3.20)$$

À partir du volume magnétique, on peut définir un diamètre magnétique (qui n'est pas forcément physique, à part pour le cas particulier d'une particule de morphologie sphérique cœur/coquille avec les atomes magnétiques placés au cœur) :

$$V_{\text{mag}} = \frac{\pi}{6} D_{\text{mag}}^3 \quad (3.21)$$

Pour des particules de compositions $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ ou $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ (la proportion précise d'atomes de cobalt, notée x , est déterminée par TEM-EDX), on fixe le moment par agrégat comme la contribution d'une partie magnétique et diamagnétique :

$$\mu = M_{s,\text{mag}}V_{\text{mag}} + M_{s,\text{dia}}V_{\text{dia}} \simeq M_{s,\text{mag}}V_{\text{mag}} \quad (3.22)$$

Nous n'observons pas d'alliage entre le métal noble et le cobalt en TEM. En effet dans une matrice de carbone, on observe deux phases (métal noble et cobalt) et dans l'alumine trois phases (métal noble, cobalt, oxyde de cobalt). Dans ce modèle, on considère que le volume magnétique V_{mag} est constitué uniquement de cobalt à l'état métallique (pas d'oxyde), de plus les aimantations à saturations des métaux nobles (Au, Ag) et du CoO (couche morte magnétique) sont négligeables devant celle du Co pur. Par conséquent, on approxime le moment magnétique par agrégat μ par :

$$\mu \simeq M_{s,\text{Co}}V_{\text{mag}} \quad (3.23)$$

avec $M_{s,\text{Co}} = 1,410^6$ A/m, l'aimantation à saturation du cobalt massif. On approxime dans ce modèle le moment maximum par agrégat μ_{max} par (x étant la proportion de cobalt dans l'agrégat) :

$$\mu_{\text{max}} \simeq xM_{s,\text{Co}}V \quad (3.24)$$

Par la suite, nous déterminerons les distributions de diamètre magnétique des agrégats étudiés : si $V_{\text{mag}} = xV$, alors tous les atomes de cobalt sont magnétiques et il n'y a pas de couche morte (proportion d'atomes de cobalt non magnétiques) dans la particule. À l'inverse, si la moyenne donnée par une distribution de tailles magnétiques est telle que $V_{\text{mag}} < xV$, alors les particules possèdent des couches mortes et sont très probablement oxydées. Pour une distribution magnétique log-normale (particules non triées) nous notons la médiane $\overline{D_{\text{mag}}}$ et le paramètre log-normal (sans dimension) w_{mag} . On rappelle l'expression de la distribution log-normale :

$$\text{pdf}(x) = \frac{1}{xw\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\ln(\frac{x}{\overline{D}})}{\sqrt{2}w^2}^2} \quad (3.25)$$

Pour une distribution gaussienne, nous notons la moyenne $\langle D_{\text{mag}} \rangle$ et l'écart-type σ_{mag} . On peut introduire le rapport entre le moment par agrégat et le moment maximum par agrégat pour introduire un paramètre indiquant la proportion de cobalt magnétique, noté $p_{\text{Co,mag}}$, parmi les autres constituants de l'agrégat :

$$p_{\text{Co,mag}} = \frac{\mu}{\mu_{\text{max}}} = \frac{V_{\text{mag}}}{xV} \quad (3.26)$$

Nous allons utiliser ce paramètre pour quantifier les couches mortes magnétiques par agrégats à partir des mesures SQUID.

Triple ajustement

Par une analyse de régression non linéaire utilisant la méthode des moindres carrés [74], on parvient à déterminer N (pré-facteur indicatif du nombre de particules), K_{eff} et la distribution de tailles magnétiques introduites précédemment. L'ajustement d'une seule courbe, comme par exemple de la ZFC qui contient l'ensemble des quatre paramètres à déterminer, ne permet pas d'obtenir de valeur précise pour chaque paramètre. En effet,

les valeurs prises par K_{eff} et ceux de la distribution de tailles magnétiques (moyenne, écart-type) sont fortement corrélés, on peut le remarquer via les expressions des courbes FC et ZFC. Classiquement, l'ensemble des données collectées sont utilisées pour calculer la somme des normes entre chaque point mesuré et le point théorique associé, on écrit la fonction χ^2 de la méthode des moindres carrés. Cette fonction est calculée pour chacune des trois mesures :

$$\chi_{sp}^2 = \sum_{i=1}^{n_L} [\mu_{sp,m,i} - \mu_{sp}(H_i, T)]^2 \quad (3.27)$$

$$\chi_{fc}^2 = \sum_{i=1}^{n_{fc}} [\mu_{fc,m,i} - \mu_{fc}(T_i, H)]^2 \quad (3.28)$$

$$\chi_{zfc}^2 = \sum_{i=1}^{n_{zfc}} [\mu_{zfc,m,i} - \mu_{zfc}(T_i, H)]^2 \quad (3.29)$$

Avec n_L , n_{fc} , n_{zfc} le nombre de points des courbes superparamagnétiques, FC et ZFC, respectivement. L'indice m dans la notation correspond aux points mesurés. On utilise dès lors un algorithme de minimisation [74] pour faire tendre la somme des trois fonctions χ^2 de chaque courbe vers un minimum, afin de déterminer le jeu de paramètres satisfaisant au mieux à la mesure. La fonction à minimiser χ_{total}^2 s'écrit :

$$\chi_{total}^2(N, K_{\text{eff}}, M_s, \sigma, \langle V \rangle) = \chi_{sp}^2 + \chi_{fc}^2 + \chi_{zfc}^2 \quad (3.30)$$

Double ajustement

Dans certains cas (bruit de mesures, recouvrement de signaux parasites), les données expérimentales mesurées pour les courbes FC et ZFC sont difficilement ajustables simultanément avec le cycle en champ magnétique : un faible signal magnétique recouvert par des signaux parasites peut expliquer l'allure inhabituelle de certaines mesures de ZFC/FC, comme nous le verrons par la suite avec des particules de Co en matrice d'alumine. Dans ce cas, on utilise une méthode moins contraignante au niveau de l'ajustement des paramètres : le double ajustement. Cette méthode consiste à ajuster les paramètres du cycle en champ magnétique et de la différence des courbes $FC(T) - ZFC(T)$. Alors la fonction à minimiser devient :

$$\chi_{total}^2(N, K_{\text{eff}}, M_s, \sigma, \langle V \rangle) = \chi_{sp}^2 + \chi_{fc-zfc}^2 \quad (3.31)$$

Avec la quantité χ_{fc-zfc}^2 définie par :

$$\chi_{fc-zfc}^2 = \sum_{i=1}^{n_{fc}=n_{zfc}} [(\mu_{fc,m,i} - \mu_{zfc,m,i}) - (\mu_{fc}(T_i, H) - \mu_{zfc}(T_i, H))]^2 \quad (3.32)$$

Avec cette méthode, on s'affranchit de la partie superparamagnétique des courbes FC et ZFC pour ne laisser que la partie bloquée dépendant de K_{eff} , la constante d'anisotropie effective. On s'affranchit aussi de cette manière des impuretés et signaux parasites ne présentant pas de phénomène de blocage. L'ajustement de la courbe $FC - ZFC$ ne dépend pratiquement plus de l'aimantation à saturation et par conséquent le résultat est moins discriminant que pour un triple ajustement. Un algorithme itératif de minimisation [75] est employé pour déterminer les paramètres d'ajustement.

3.3 Mesures magnétométriques en SQUID DC

3.3.1 Boucle supraconductrice à 2 jonctions Josephson

Pour effectuer des mesures de magnétométrie pour des moments magnétiques de faible intensité (jusqu'à environ 10^{-7} emu soit 10^{-10} A.m²) sous champ statique, on utilise dans cette étude un SQUID DC (direct current superconducting quantum interference device en anglais). Le SQUID DC utilise la propriété de modulation sinusoïdale du courant circulant dans deux jonctions Josephson montées en parallèle dans une boucle supraconductrice en présence d'un flux magnétique Φ . La jonction Josephson est constituée de 2 matériaux supraconducteurs accolés par une fine couche de matériau isolant (souvent un oxyde).

L'expression de la partie oscillante du courant $I(\phi)$ traversant la boucle supraconductrice en fonction du flux magnétique s'écrit [76] :

$$I \propto \left| \sin \left(\pi \frac{\phi}{\phi_0} + \gamma_{1,2} \right) \right| \quad (3.33)$$

Avec ϕ_0 le quanta de flux magnétique ($\phi_0 = \frac{2e}{h}$) et $\gamma_{1,2}$ la différence de phase entre les deux jonctions Josephson. Le courant traversant la boucle oscille donc avec le flux magnétique extérieur avec une "période" de ϕ_0 . La mesure de la période d'oscillation de ce courant constitue le principe du SQUID DC. La mesure de la tension U aux bornes de la jonction Josephson, engendrée par le flux magnétique ϕ , permet de déterminer le courant traversant la boucle ($U \propto I$ dans un certain régime de courant, voir [77]).

3.3.2 Gradient-mètre magnétique différentiel

Pour mesurer le moment magnétique d'un échantillon, on utilise le phénomène d'induction dans des boucles de détection supraconductrices. On approxime le substrat plongé au milieu d'un solénoïde supraconducteur (capable d'atteindre de forts champs magnétiques) comme étant un dipôle ponctuel. Le déplacement de ce dipôle, aimanté par la bobine, au sein d'un gradient-mètre magnétique différentiel du second ordre (voir sur la figure 3.3) permet de mesurer le flux magnétique produit par l'échantillon sur chacune des 4 boucles. La disposition de ces boucles permet d'annuler les flux provoqués par des champs magnétiques ayant une dépendance affine avec la position dans le gradient-mètre (pour éviter entre autres la détection du flux dû au champ magnétique du solénoïde supraconducteur).

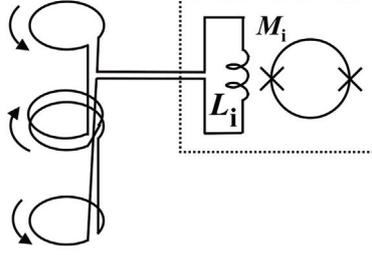


FIGURE 3.3: Schéma d'un gradient-mètre différentiel du second ordre [77]. Les flèches indiquent le sens du courant dans le détecteur. Le flux produit par un échantillon traversant longitudinalement le détecteur à quatre boucles est induit par l'inductance L_i dans la boucle supraconductrice à 2 jonctions Josephson d'inductance mutuelle M_i . Le SQUID est isolé du champ magnétique du solénoïde supraconducteur, cette isolation est représentée par les pointillés sur le schéma.

On peut déterminer la forme du flux induit par un dipôle magnétique $\boldsymbol{\mu}$ placé en $\mathbf{r}' = z'\mathbf{e}_z$ dans une fine boucle supraconductrice approximée par un cercle de rayon R_0 (figure 3.4).

Le vecteur position \mathbf{r} sur le cercle s'écrit dans le repère cylindrique :

$$\mathbf{r} = R_0\mathbf{e}_\rho + z_0\mathbf{e}_z \quad (3.34)$$

Le potentiel vecteur magnétique \mathbf{A} induit à la position d'observation \mathbf{r} (sur le cercle) par un dipôle ponctuel $\boldsymbol{\mu}\mathbf{e}_z$ placé en \mathbf{r}' s'écrit :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\mu_0\boldsymbol{\mu} \wedge (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{4\pi \|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|^3} \quad (3.35)$$

On peut réécrire le potentiel vecteur en remplaçant \mathbf{r} , \mathbf{r}' et $\boldsymbol{\mu}$ par leurs valeurs :

$$\mathbf{A}(z') = \frac{\mu_0\boldsymbol{\mu}}{4\pi} \frac{R_0\mathbf{e}_\phi}{[R_0^2 + (z_0 - z')^2]^{3/2}} \quad (3.36)$$

Pour déterminer le flux $\Phi(z_0)$ sur une boucle placée en z_0 on utilise sa définition à partir d'une intégrale de contour du potentiel vecteur sur la boucle de détection :

$$\Phi(z_0) = \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} \quad (3.37)$$

Avec $d\mathbf{l} = R_0 d\phi \mathbf{e}_\phi$, le déplacement infinitésimal sur la boucle de détection. Une intégration sur ϕ donne le flux sur la boucle placée en z_0 :

$$\Phi(z_0) = \frac{\mu_0\boldsymbol{\mu}R_0^2}{2} \frac{1}{[R_0^2 + (z_0 - z')^2]^{3/2}} = \frac{\mu_0\boldsymbol{\mu}R_0^2}{2} f(z_0 - z') \quad (3.38)$$

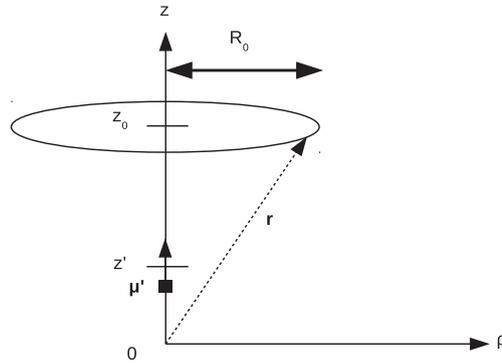


FIGURE 3.4: *Dipôle magnétique μ placé en ($z = z'$) et boucle de détection représentée par le cercle de rayon R_0 placé en z_0 et dont le plan est perpendiculaire à l'axe Oz*

Le flux total ϕ_T induit par le dipôle placé en z' sur le gradient-mètre différentiel du second ordre comportant deux boucles de rayon R_0 placées en $z_0 = \pm\lambda_0$ et deux boucles identiques placées au centre en $z_0 \simeq 0$ (très peu espacées et en sens de rotation opposée aux deux premières) s'écrit :

$$\phi_T(z', \lambda_0, R_0) \simeq \frac{\mu_0 \mu R_0^2}{2} (2f(z') - f(\lambda_0 - z') - f(-\lambda_0 - z')) \quad (3.39)$$

Une canne de transport fait transiter l'échantillon placé en z' , le flux induit dans le gradient-mètre est ensuite mesuré pour une série de positions (figure 3.5). Après calibration, un ajustement du flux induit sur le gradient-mètre permet de déterminer le moment magnétique de l'échantillon (elle prend en compte différents facteurs comme le bruit dû à l'électronique ou le décalage éventuel du substrat dans son porte échantillon, en cause par exemple certaines dilatations thermiques).

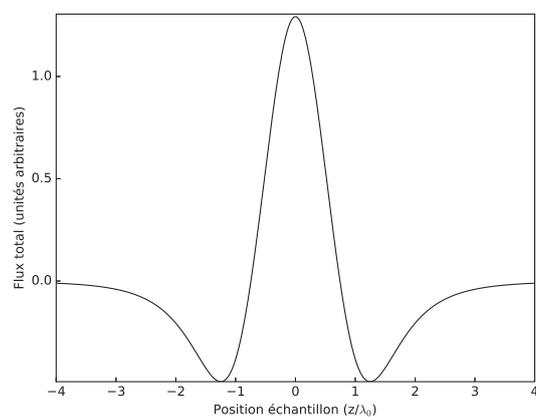


FIGURE 3.5: *Traçage de $(2f(z') - f(\lambda_0 - z') - f(-\lambda_0 - z'))$ où z' est la position de l'échantillon dans le gradient-mètre avec le rayon de chaque boucle $R_0 = \lambda_0$*

Méthode d'analyse de mesures magnétiques utilisée

Nous avons dit précédemment que l'objectif de ce chapitre était de déterminer la distribution de taille magnétique et l'anisotropie uni-axiale effective K_{eff} des agrégats bimétalliques étudiés. Dans l'utilisation d'un ajustement, il faut pouvoir fixer certains paramètres afin de réduire les inter-dépendances entre K_{eff} et la distribution de taille magnétique des agrégats (on rappelle que M_s est fixée à partir de la proportion x de cobalt, la stœchiométrie des agrégats est mesurée en TEM-EDX). Pour pouvoir vérifier la présence ou non de couche morte, il faut vérifier la distribution de taille des agrégats mesurées en TEM (avec une détection de contour et un calcul des surfaces de chaque agrégats). En utilisant l'expression de la surface d'une ellipse de demi-axes notés a et b (soit $S = \pi ab$, avec $b < a$), on calcule l'aire de chaque particule. À partir du demi-axe mineur b on définit le volume d'un agrégat sphérique par un diamètre sphérique équivalent noté D_{eq} défini par :

$$\text{Volume}_{\text{ellipsoïde de révolution}} = \text{Volume}_{\text{sphère}} = \frac{\pi}{6} D_{eq}^3 \quad (3.40)$$

En utilisant S , a et b :

$$\frac{\pi}{6} D_{eq}^3 = \frac{4}{3} ab^2 = \frac{4}{3} Sb \quad (3.41)$$

On choisit donc de définir le demi-axe mineur b comme égal au demi-axe orthogonal à la surface projetée de la particule et par convention on choisit le demi-axe le plus petit pour définir le troisième demi-axe inaccessible en TEM conventionnel sans faire de tomographie. On calcule ensuite le diamètre équivalent D_{eq} d'un agrégat en utilisant l'équation 3.41 :

$$D_{eq} = \left(\frac{8Sb}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.42)$$

Enfin on réalise un histogramme à partir de la liste des diamètres équivalents D_{eq} calculés, nous fournissant la variance et la moyenne pour une distribution normale (ou bien le paramètre w et la médiane $\overline{D_{eq}}$ pour une distribution log-normale) que l'on compare à la distribution de diamètre magnétique pour déterminer la présence ou l'absence de couches mortes. Le calcul de ces surfaces par analyse de contour peut provoquer des erreurs d'estimation lorsque le contraste est faible (c'est le cas de la coquille des CoAg en matrice d'alumine) : on peut le voir sur les images TEM basse résolution d'agrégats de CoAg dans l'alumine sur la figure 3.6a et dans le carbone figure 3.6b. Sur l'image de la figure 3.6b les particules de CoAg sont bien reconnues par l'algorithme de détection de contours (apparaissant en rouge) et par conséquent l'estimation de la surface projetée est fiable, le contraste entre la particule et la matrice étant très net. En revanche on voit sur l'image des agrégats de CoAg dans l'alumine sur la figure 3.6a que le contraste entre la coquille amorphe des agrégats de CoAg avec la matrice d'alumine est très faible, par conséquent l'algorithme de détection de contour est moins précis et les valeurs de surfaces projetées collectées sont bien plus approximatives que dans une matrice de carbone.

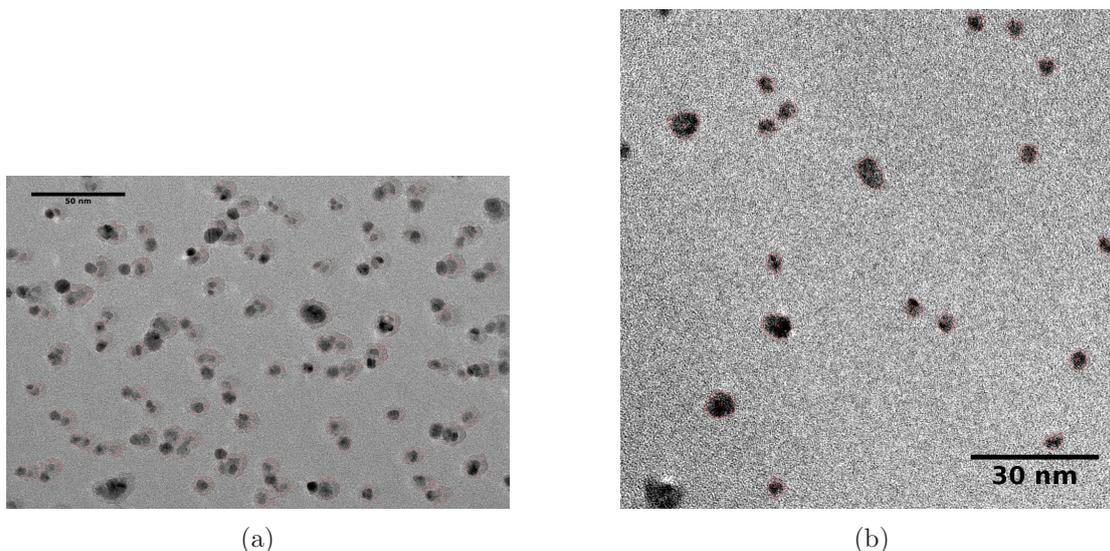


FIGURE 3.6: En a) : Image TEM basse résolution d'agrégats de CoAg triés en matrice d'alumine. En b) : Image TEM basse résolution d'agrégats de CoAg triés (deux tailles) en matrice de carbone. Dans les deux figures, les agrégats sont entourés en rouge d'après un algorithme de détection de contour

Dans la prochaine partie nous allons présenter la réponse magnétique des agrégats étudiés à travers des mesures ZFC/FC et des cycles en champ magnétique dans le régime superparamagnétique. Certaines courbes ZFC/FC n'ont pas l'allure habituelle théorique et nous n'avons pas pu comprendre leur allure après plusieurs mesures du même échantillon (avec un temps de mesure SQUID très limité pendant l'année 2017 dû à de nombreuses contraintes techniques, certaines mesures ont été effectuées au CEA de Grenoble à cause des pannes répétées). Néanmoins nous avons tout de même voulu quantifier ces courbes en utilisant la méthode du double ajustement présenté précédemment, afin de pouvoir s'affranchir de la partie superparamagnétique du signal mesuré ainsi que de signaux parasites et de déterminer une information sur la constante d'anisotropie effective des agrégats.

Objectif du chapitre sur les propriétés magnétiques d'agrégats

Ayant rencontré des difficultés pour produire des échantillons d'agrégats avec une quantité de matière suffisante pour obtenir un signal magnétique mesurable en SQUID, nous n'avons disposé que de trop peu d'échantillons pour effectuer une série de mesure caractérisant chaque type d'agrégats dans les deux matrices étudiées. En effet la thèse ayant débuté en octobre 2014, un incendie est survenu en janvier 2015, ce qui a empêché l'accès aux sources d'agrégats non triés à haut débit (source capables de déposer environ 1 nm d'épaisseur équivalente d'agrégats en à peine 10 minutes de dépôt), seule une source d'agrégats triés en taille (présentée en début de thèse avec un très faible débit d'agrégats :

plusieurs heures de dépôt pour avoir environ 1 nm d'épaisseur équivalente d'agrégats) était en fonctionnement jusqu'à octobre 2016, où un bâti pour des dépôts d'agrégats non triés a été installé. Les échantillons suivants sont donc constitués d'agrégats triés en tailles et non triés, néanmoins seule une différence de vide au niveau du substrat existe entre les dépôts triés et non triés, on admettra par la suite que cela ne change pas les propriétés des agrégats (on observe en effet les mêmes structures en TEM dans le cas trié ou non trié). L'objectif de ce chapitre est de :

- déterminer la proportion de cobalt magnétique (évaluer la couche morte) en fonction de la matrice pour chaque agrégat
- déterminer la constante d'anisotropie effective selon le métal noble (Au,Ag) composant les agrégats et selon la matrice environnante

Dans chaque échantillon le facteur de dilution volumique des agrégats dans la matrice est inférieur à environ 5%, afin d'éviter les interactions de type dipolaire magnétique qui nous empêchent de remonter aux propriétés intrinsèques des agrégats.

3.4 Mesures magnétiques d'agrégats dans une matrice d'alumine

3.4.1 Mesures magnétiques de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ dans la littérature

On trouve dans la littérature certaines mesures de température maximum (maximum de la courbe ZFC dans une mesure de susceptibilité, proche de la température de blocage) pour différentes compositions et différents volumes d'agrégats de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$. Les moyens d'élaboration de ces agrégats sont le plus souvent par synthèse chimique et d'autres par pulvérisation laser. Une liste des valeurs de diamètres, anisotropies et températures de blocages d'agrégats de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ de différentes compositions se trouve dans la table 3.1, chaque valeur étant associée à sa référence bibliographique.

Dans la table 3.1 on remarque que les agrégats de Co possèdent une anisotropie bien plus grande dans une matrice d'oxyde (MgO) que dans une matrice de carbone, les agrégats de Co ayant une couche de CoO ont également une plus forte anisotropie, cela est du au phénomène d'anisotropie d'échange provoqué par l'oxydation de cobalt. Ces agrégats ont été synthétisés sous température ambiante, sont non recuits et élaborés par différentes méthodes (chimique par micro-émulsion ou par méthode physique d'évaporation). Tous les agrégats bimétalliques de la table 3.1 sont de type cobalt(au cœur)/métal noble(en coquille). Dans notre cas, nous avons vu précédemment que le cobalt a tendance à ségréger en surface et que le métal noble reste au cœur. Nous allons donc dans cette partie étudier les propriétés magnétiques (taille magnétique et anisotropie effective) des agrégats bimétalliques de morphologie peu rencontrée dans la littérature (structure similaire à la notre pour des agrégats de CoAg dans [23]). Nous ne présenterons pas les mesures magnétiques des agrégats à faible proportion de cobalt (20%) étudiés précédemment en optique : en effet comme nous avons pu le voir en TEM le cobalt migre en surface, est quasiment complètement oxydé et amorphe en matrice

Agrégats	$\langle D \rangle$ (nm)	T_B (K)	K_{eff} (kJ/m ³)
Co dans MgO [34]	3	–	620
Co dans Carbone [34]	3	6	115
Co dans Argent [78]	3	30	$\simeq 730$
Co dans Or [34]	3	17	415
CoO [79]	3, 3	–	$\simeq 260$
$\text{Co}_{0,9}@Au_{0,1}$ [42]	2, 8	10	$\simeq 300$
$\text{Co}_{0,8}@Au_{0,2}$ [41]	12	290	$\simeq 110$
$\text{Co}_{0,4}@Au_{0,6}$ [40]	9	55	$\simeq 50$
$\text{Co}_{0,2}@Ag_{0,8}$ [45]	18	7	$\simeq 8$
$\text{Co}_{0,1}@Ag_{0,9}$ [45]	16, 5	6	$\simeq 9$

TABLE 3.1: Valeurs expérimentales de diamètres moyens $\langle D \rangle$, températures de blocage T_B , constantes d'anisotropies K_{eff} (soit déduites de T_B , soit données par la publication) d'agrégats de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$, $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et autres composés de cobalt

d'alumine, nous n'avons rien pu mesurer en SQUID à cause de la faiblesse du signal.

3.4.2 Agrégats de Co (non triés) dans l'alumine

Dans le but de comprendre les propriétés magnétiques des agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ et $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ encapsulés en matrice d'alumine, il peut être utile d'étudier en parallèle les agrégats de Co dans cette même matrice. Nous avons vu précédemment en imagerie TEM que les particules de Co avaient tendance à réagir dans la matrice d'alumine et à former une coquille apparentée à un oxyde de cobalt (pouvant être associée à une couche dite « morte », c'est-à-dire où le cobalt perd ses propriétés magnétiques de cobalt métallique). On distingue sur le cycle en champ magnétique à basse température sur la figure 3.7a un champ coercitif de 20 mT. De plus on voit que le cycle est décalé, nous pouvons observer ce type de décalage pour des oxydes, ce qui confirme l'oxydation partielle du cobalt en matrice d'alumine. La forme de la courbe ZFC sur la figure 3.7b est inhabituelle et on ne distingue pas de température maximum, ce qui rend les données difficiles à interpréter par une méthode de triple ajustement. Des impuretés paramagnétiques peuvent expliquer l'allure de cette courbe. Par ailleurs on remarque que le signal observé est très faible sur les courbes ZFC/FC ($< 10^{-9}$ A.m). Nous avons donc décidé de réaliser un double ajustement pour pouvoir interpréter ces données, en s'affranchissant donc de la partie superparamagnétique des courbes FC et ZFC (on s'affranchit ainsi théoriquement de signaux parasites de type paramagnétique).

Une étude quantitative permet de déterminer la constante d'anisotropie et la distribution de taille magnétiques des particules de Co dans l'alumine (l'aimantation à saturation est fixée, comme précisé précédemment). En ajustant simultanément un cycle en champ magnétique en régime superparamagnétique et la différence entre les aimantations pendant un protocole FC/ZFC (figures 3.8a et 3.8b) on trouve un diamètre

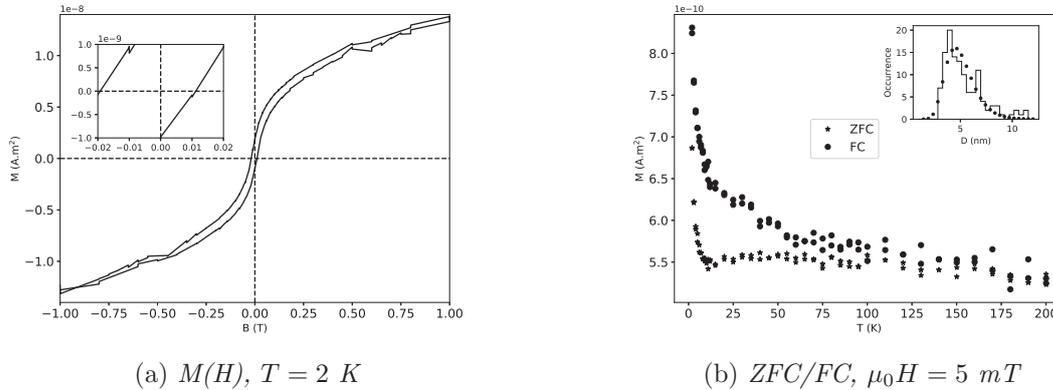


FIGURE 3.7: Mesure du moment magnétique d'une assemblée d'agrégats de Co non triés (voir ajustement de l'histogramme de taille : $\overline{D} = 5,3 \text{ nm}$ et $w = 0,3$) en matrice d'alumine pendant un cycle en champ magnétique en 3.7a et pendant un protocole FC/ZFC en 3.7b. La dilution (pourcentage volumique de particules dans la matrice) est inférieure à 5%, ceci est valable pour l'ensemble des courbes suivantes

magnétique assez proche de celui du TEM ($\overline{D}_{\text{mag}} = 4,6 \text{ nm}$ et $\overline{D} = 5,3 \text{ nm}$ en TEM), ce qui confirme l'apparition d'une couche morte (soit $\sim 65\%$ d'atomes magnétiques par agrégat), correspondant certainement à la coquille amorphe visible précédemment en TEM sur la surface des agrégats de Co dans l'alumine. Malgré l'erreur de détermination d'environ 50% sur la constante d'anisotropie ($K_{\text{eff}} = 93 \pm 48 \text{ kJ/m}^3$) on retrouve le même ordre de grandeur que celle des agrégats de Co en matrice de carbone mais bien plus faible que celle des mêmes agrégats dans une matrice de MgO (voir table 3.1). On voit ici, comme pour les agrégats de CoAu vu précédemment (figure 1.11), que le choix de l'oxyde transparent (alumine ou MgO) peut donc influencer grandement les propriétés magnétiques (présence de couche morte et l'anisotropie effective). Après avoir sondé les propriétés magnétiques de Co dans l'alumine, malgré l'erreur importante sur l'anisotropie, nous allons étudier les systèmes bimétalliques $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ et $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ dans la même matrice.

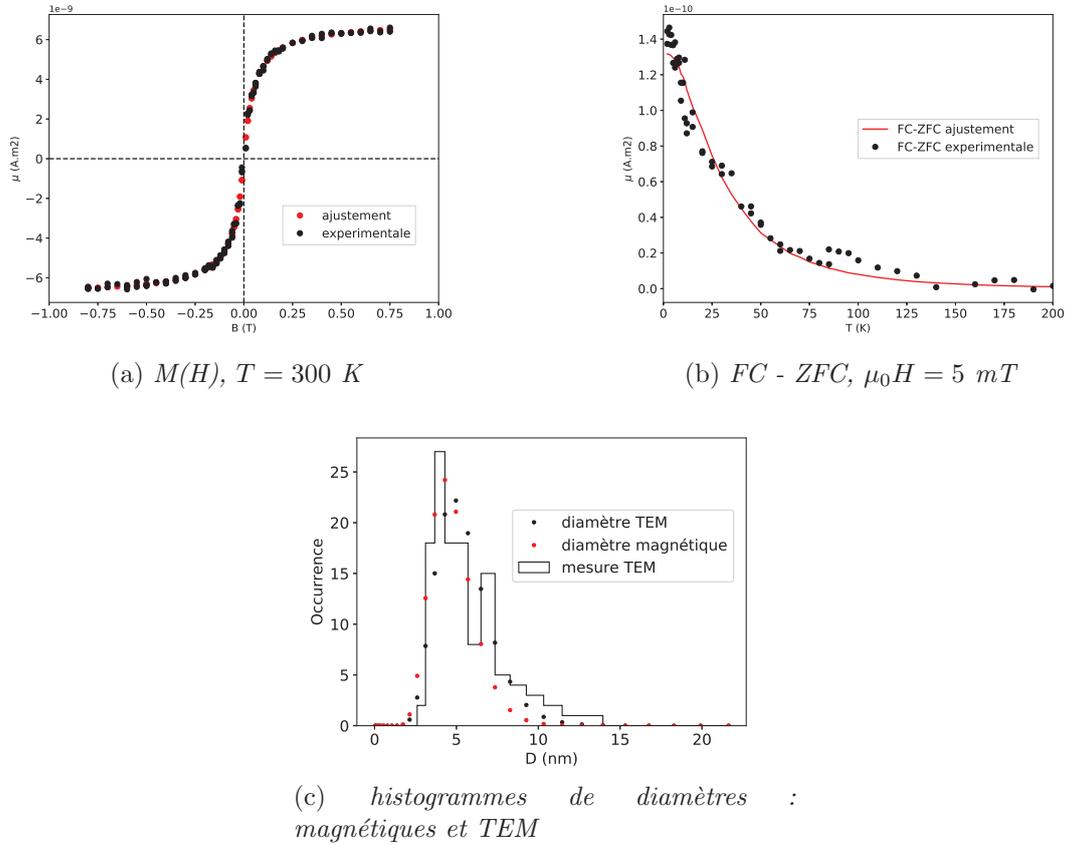


FIGURE 3.8: En a) : ajustement du moment magnétique d'une assemblée d'agrégats de Co en matrice d'alumine pendant un cycle en champ magnétique. En b) : ajustement FC-ZFC. En c) : comparaison des histogrammes de tailles magnétiques et des tailles d'agrégats. Résultats du double ajustement (M_s fixée à $1,4 \cdot 10^6 \text{ A/m}$) : $K_{\text{eff}} = 93 \pm 48 \text{ kJ/m}^3$, $\overline{D}_{\text{mag}} = 4,6 \text{ nm}$ et $w_{\text{mag}} = 0,3$ (taille mesurée en TEM : $\overline{D} = 5,3 \text{ nm}$ et $w = 0,3$)

3.4.3 Agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ (triés) dans l'alumine

Sur la figure 3.9a, on voit que le champ coercitif des agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ vaut 120 mT, qui est supérieur au champ coercitif des Co purs, ce qui suppose une plus forte anisotropie (le champ coercitif s'écrit $H_c(T \rightarrow 0\text{K}) \simeq K_{\text{eff}}/(\mu_0 M_s)$, avec $M_s = M_{s,\text{Co}}$). Sur la courbe ZFC de la figure 3.9b on distingue cette fois une température maximum d'environ 35 K. La distribution de taille des agrégats, donnée sur la figure 3.9b, est très large malgré le fait que les agrégats soient triés en taille. C'est parce que l'on prend en compte la coquille amorphe formée autour de chaque agrégat qui est très variable, nous l'avons vu en TEM précédemment, cela augmente la variance lors de la mesure TEM de l'historgramme de taille. À partir du double ajustement des courbes des

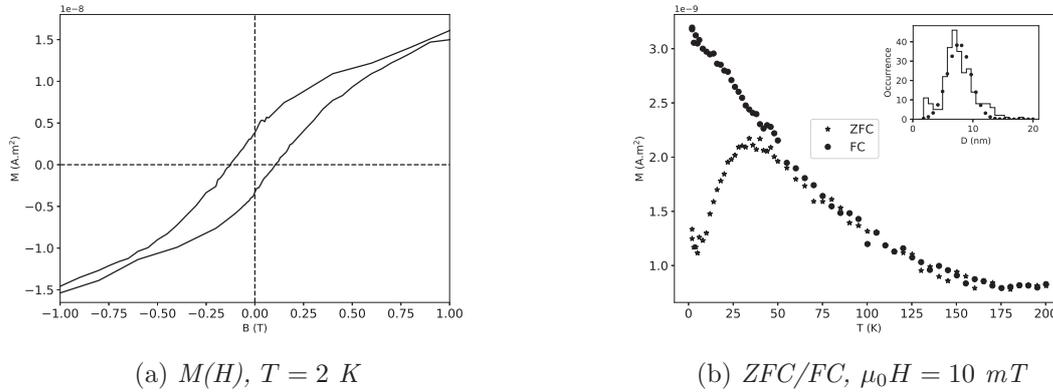


FIGURE 3.9: Mesure du moment magnétique d'une assemblée d'agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ triés (voir ajustement de l'histogramme de taille : $\langle D \rangle = 5,7 \text{ nm}$ et $\sigma = 1,8 \text{ nm}$) en matrice d'alumine pendant un cycle en champ magnétique en 3.9a et pendant un protocole FC/ZFC en 3.9b

figures 3.10b et 3.10a, on voit que le diamètre magnétique est très inférieur à celui du TEM ($\langle D_{\text{mag}} \rangle = 1,8 \text{ nm}$ et $\langle D \rangle = 5,7 \text{ nm}$ en TEM), ce qui confirme la présence d'une importante couche morte, en effet en utilisant le paramètre $p_{\text{Co,mag}}$ défini précédemment par l'équation (3.26), environ 5% des atomes de cobalt sont magnétiques (au lieu de 100% si le cobalt n'était pas oxydé). Mais cette grande différence est certainement due à la réaction du cobalt avec la matrice d'alumine (coquille amorphe) observée en TEM, elle entraîne la formation d'une couche morte et le cobalt métallique devient une espèce chimique minoritaire dans la particule. La valeur d'anisotropie mesurée est très grande (452 kJ/m^3) comparée à celle du Co pur, mais on peut retrouver des valeurs du même ordre de grandeur pour des oxydes de cobalt (voir table 3.1), lié à un effet d'anisotropie d'échange. Néanmoins cette valeur est à pondérer par la fiabilité de l'ajustement au niveau du cycle en champ magnétique : le dépassement de la courbe est liée à la largeur de la distribution de taille. On peut émettre une hypothèse pour comprendre le fait que le cobalt s'oxyde plus dans une particule de CoAg (avec la configuration $\text{Ag}@(\text{Co})$) que dans une particule de Co pur : on a observé en TEM que l'oxydation du cobalt avait lieu en surface des particules, le cobalt des agrégats de CoAg ségrégeant aussi en surface, il est donc susceptible de réagir fortement avec la matrice d'alumine, c'est ce qui se passe pour les agrégats de $\text{Co}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ où le cobalt est presque totalement oxydé. Il n'est donc pas étonnant ici de voir un pourcentage si faible d'atomes magnétiques, à supposer que l'hypothèse de départ est vraie : à savoir que le moment magnétique par agrégat soit correctement approximé par $M_{s,\text{Co}}V_{\text{mag}}$.

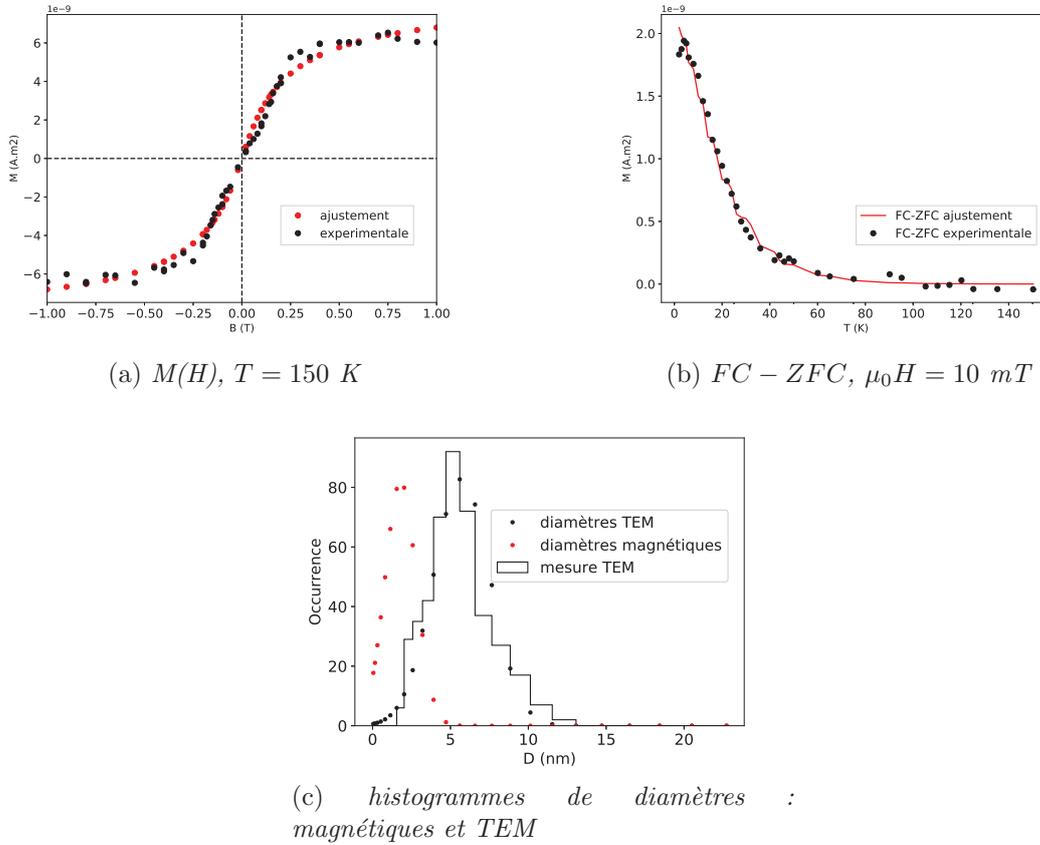


FIGURE 3.10: En a) : ajustement du moment magnétique d'une assemblée d'agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ en matrice d'alumine pendant un cycle en champ magnétique. En b) : ajustement FC-ZFC. En c) : comparaison des histogrammes de tailles magnétiques et des tailles d'agrégats. Résultats du double ajustement (M_s fixée à $1,4 \cdot 10^6 \text{ A/m}$) : $K_{\text{eff}} = 452 \pm 39 \text{ kJ/m}^3$, $\langle D_{\text{mag}} \rangle = 1,8 \text{ nm}$ et $\sigma_{\text{mag}} = 1,0 \text{ nm}$ (taille mesurée en TEM : $\langle D \rangle = 5,7 \text{ nm}$ et $\sigma = 1,8 \text{ nm}$)

3.4.4 Agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ non triés dans l'alumine

Pour les agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ en matrice d'alumine, un cycle en champ magnétique sur la figure 3.11a montre que les agrégats ont un champ coercitif de 100 mT, supérieur à celui du Co dans la même matrice mais inférieur au $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$. Concernant la taille des agrégats non triés de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ dans l'alumine (synthétisés par une source n'étant plus en fonctionnement depuis janvier 2015), elle est seulement estimée à partir de la mesure d'un histogramme de taille des mêmes agrégats dans une matrice de carbone (voir figure 3.16). On choisit donc la même distribution de taille des agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ dans une matrice de carbone (il nous a été impossible de refaire une grille TEM dans l'alumine à cause de l'incendie). Les résultats du double ajustement des figures 3.12b

CHAPITRE 3. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES AGRÉGATS DE $\text{Co}_X\text{Ag}_{1-X}$
ET $\text{Co}_X\text{Au}_{1-X}$ EN MATRICE D'ALUMINE ET DE CARBONE

Matrice d'alumine	K_{eff} (kJ/m ³)	Diamètre TEM (nm)	$p_{\text{Co,mag}}$ (%)
$\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$	152(±8%)	3,1 (taille dans Carbone)	—
$\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$	452(±9%)	5,6	5
Co	93(±52%)	5,3	65

TABLE 3.2: *Anisotropies effectives, diamètres et proportion d'atomes de cobalt magnétique par agrégat $p_{\text{Co,mag}}$ en matrice d'alumine*

et 3.12a indiquent que la taille magnétique est inférieure à celle du TEM ($\overline{D}_{\text{mag}} = 2,4$ nm et $\overline{D} = 3,1$ nm en TEM, dans le carbone), mais sans la taille des agrégats dans l'alumine, nous ne pouvons rien affirmer quantitativement sur la présence de couche morte. La valeur d'anisotropie effective mesurée (152 kJ/m³) est comprise dans le bon ordre de grandeur attendu pour des agrégats de CoAu (voir table 3.1) et est beaucoup plus petite que celle des CoAg. Nous allons maintenant justement comparer de manière plus qualitative (pas de mesures ZFC/FC sur les agrégats suivants à cause du bruit de mesure trop important et de la faiblesse du signal) les agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ et $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ issus de la même source d'agrégats, de stoechiométrie quasi-équivalente et de taille similaire (ce sont les mêmes échantillons d'agrégats non triés mesurés en optique dans le chapitre précédent).

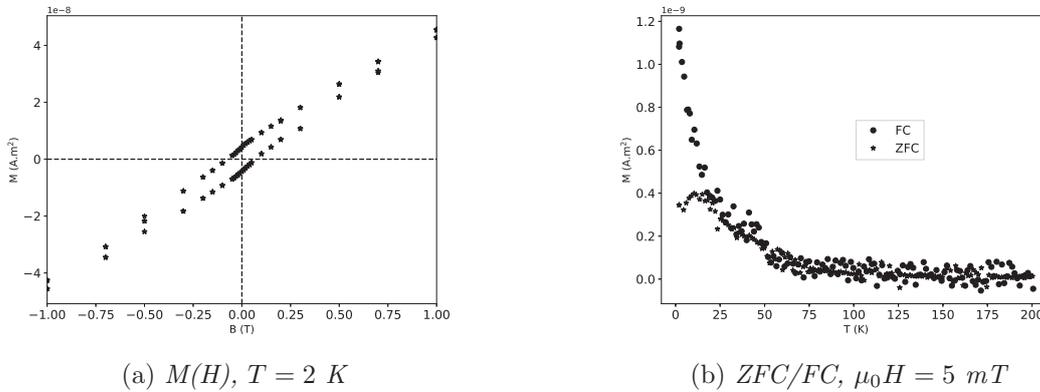


FIGURE 3.11: *Mesure du moment magnétique d'une assemblée d'agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ non triés (distribution de taille estimée dans la légende de la figure 3.12b) en matrice d'alumine pendant un cycle en champ magnétique en 3.11a et pendant un protocole FC/ZFC en 3.11b*

CHAPITRE 3. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES AGRÉGATS DE $\text{Co}_X\text{Ag}_{1-X}$
ET $\text{Co}_X\text{Au}_{1-X}$ EN MATRICE D'ALUMINE ET DE CARBONE

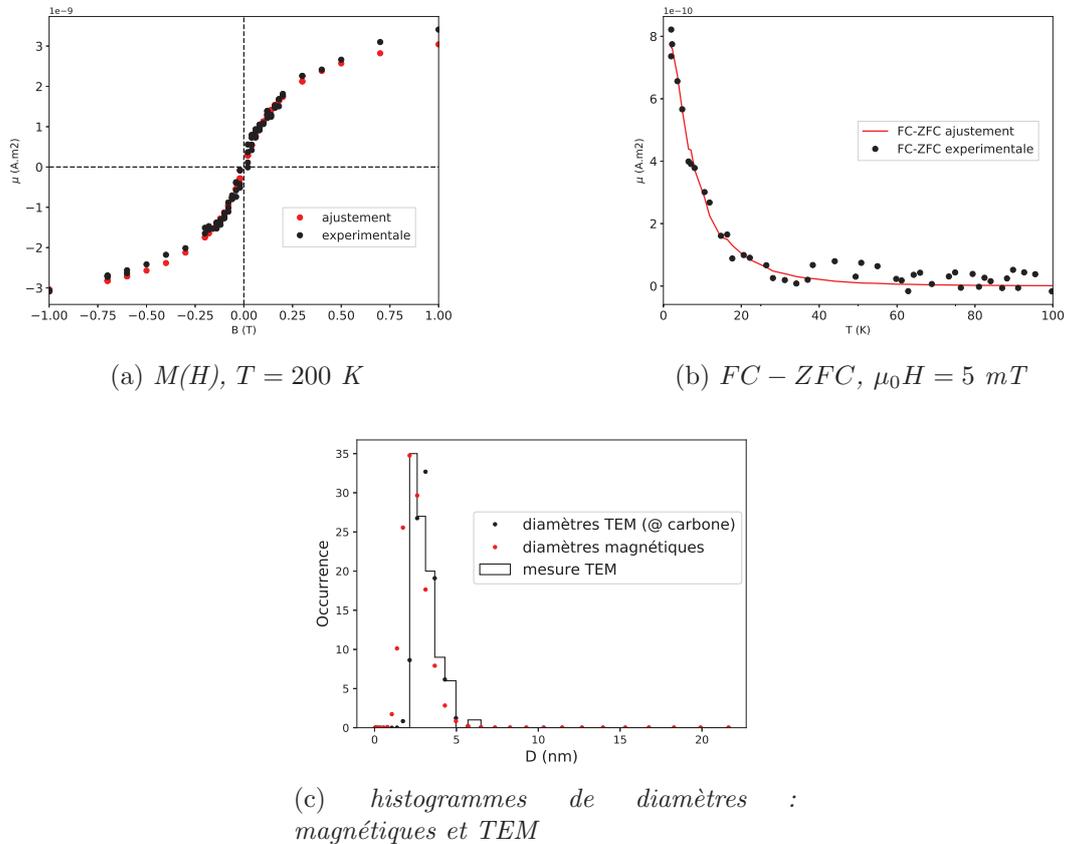


FIGURE 3.12: En a) : ajustement du moment magnétique d'une assemblée d'agrégats de Co en matrice d'alumine pendant un cycle en champ magnétique. En b) : ajustement FC-ZFC. En c) : comparaison des histogrammes de tailles magnétiques et des tailles d'agrégats. Résultats du double ajustement (M_s fixée à $1,4 \cdot 10^6 \text{ A/m}$) : $K_{\text{eff}} = 152 \pm 12 \text{ kJ/m}^3$, $\overline{D}_{\text{mag}} = 2,4 \text{ nm}$ et $w_{\text{mag}} = 0,3$ (taille mesurée en TEM dans le carbone : $\overline{D} = 3,1 \text{ nm}$ et $w = 0,2$)

3.4.5 Comparaison : agrégats (non triés) de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ et $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ dans l'alumine

Il s'agit ici de comparer deux échantillons d'agrégats réalisés par la même source et non triés et de tailles quasi-équivalentes (voir histogrammes des figures 3.13d et 3.13c) afin de pouvoir comparer leur cycle à basse température (information sur l'anisotropie) et à température ambiante pour étudier leur volume magnétique. Sans la possibilité d'effectuer un ajustement multiple avec l'aide des courbes FC-ZFC qui nous fournirait la distribution de taille magnétique de chaque type d'agrégats, on peut tout de même étudier les rapports de moments magnétiques, afin de déterminer l'éventuelle présence de couche morte qui serait plus importante sur les $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ ou les $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ encapsulés

en matrice d'alumine. Pour cela on utilise les résultats des cycles en champ magnétique à 300 K de la figure 3.13a. En effet la fonction modélisant chacune des deux courbes s'écrit à faible champ magnétique (argument x de la fonction de Langevin $L(x)$ tendant vers 0) :

$$\mu_{sp}(H \rightarrow 0) \simeq N \frac{\mu_0 M_s^2 \langle V_{\text{mag}}^2 \rangle H}{3k_B T} \quad (3.43)$$

Avec N le nombre d'agrégats, H le champ appliqué et T la température. À fort champ le moment magnétique s'approxime par :

$$\mu_{sp}(H \rightarrow \infty) \simeq N M_s \langle V_{\text{mag}} \rangle \quad (3.44)$$

Pour chacune des deux courbes le rapport des moments magnétiques à fort champ et à bas champ donne ($\langle V_{\text{mag}}^2 \rangle = \langle V_{\text{mag}} \rangle^2 + \sigma_{\text{mag}}^2$) :

$$\frac{\mu_{sp}(H \rightarrow 0)}{\mu_{sp}(H \rightarrow \infty)} \simeq \frac{\mu_0 H M_s \langle V_{\text{mag}} \rangle}{3k_B T} \left(1 + \left(\frac{\sigma_{\text{mag}}}{\langle V_{\text{mag}} \rangle} \right)^2 \right) \quad (3.45)$$

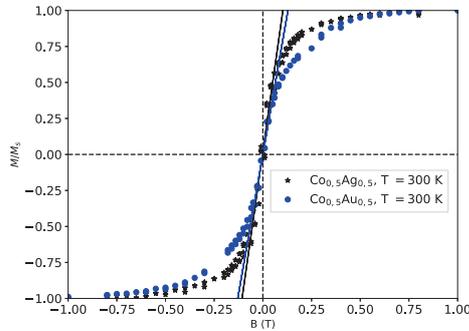
On peut donc retrouver le rapport des diamètres magnétiques en ajustant la pente à l'origine de chaque courbe (chaque courbe est normalisée par leur moment saturé à fort champ) sur la figure 3.13a, on trouve (on fait l'approximation $(\sigma_{\text{mag}}/\langle V_{\text{mag}} \rangle)^2 \ll 1$) :

$$\langle V_{\text{mag}, \text{CoAg}} \rangle \simeq 1, 2 \langle V_{\text{mag}, \text{CoAu}} \rangle \quad (3.46)$$

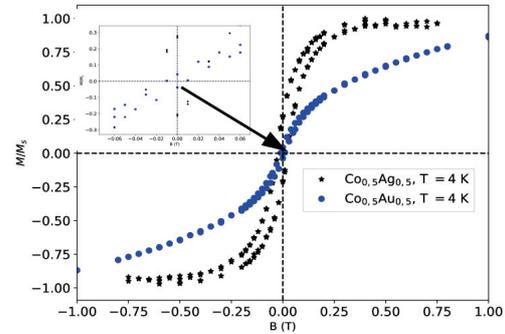
On trouve donc approximativement la même taille magnétique dans chacun des agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ et $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ synthétisés par la même source (bien qu'il y ait légèrement plus d'atomes magnétiques en proportion dans le $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ que le $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$). En revanche lorsque l'on observe les champ coercitifs sur les cycles en champ à 4 K, on remarque que celui des $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ (30 mT) est bien supérieur à celui des $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ (10 mT), ce qui indique que l'anisotropie est bien plus forte pour le $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$, comme nous avons pu le voir sur l'étude quantitative précédente des agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ triés. Nous pouvons retenir de cette section que les agrégats de CoAg et CoAu en matrice d'alumine ont tendance à s'oxyder et par conséquent la proportion de cobalt magnétique est bien inférieure à la proportion nominale d'atomes de cobalt (voir récapitulatif dans la table 3.2). L'anisotropie des agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$, en prenant garde également de pondérer les résultats de l'ajustement (le volume magnétique et l'anisotropie effective sont fortement corrélés), paraît bien supérieure à celle des agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$. On ne trouve pas à notre connaissance dans la littérature de mesures d'anisotropie magnétique sur des agrégats de même structure que les notre, à savoir M@Co (M étant Ag ou Au, métal noble au cœur et cobalt en coquille), néanmoins des études d'agrégats de Co purs de même taille ont également montré une différence d'anisotropie importante dans des matrices d'or [34] et d'argent [78] (voir tableau 3.2). Nous allons maintenant étudier les agrégats avec la même stoechiométrie mais cette fois dans une matrice de carbone (on rappelle que la structure des agrégats a été étudiée en TEM dans le carbone et dans l'alumine). Nous verrons ici l'influence de la matrice de carbone sur les propriétés magnétiques

CHAPITRE 3. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES AGRÉGATS DE $\text{CO}_X\text{AG}_{1-X}$
ET $\text{CO}_X\text{AU}_{1-X}$ EN MATRICE D'ALUMINE ET DE CARBONE

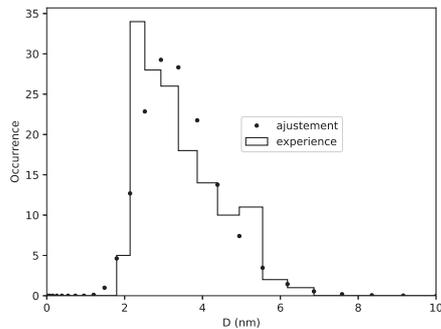
des agrégats de CoAg et CoAu : leur proportion d'atomes de cobalt métalliques et leur constante d'anisotropie.



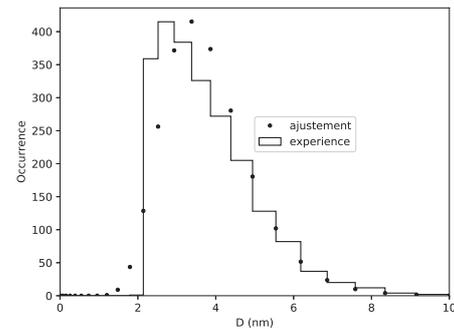
(a) $M(H)$, $T = 300\text{ K}$



(b) $M(H)$, $T = 4\text{ K}$



(c) histogramme de tailles $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ dans l'alumine



(d) histogramme de tailles $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ dans l'alumine

FIGURE 3.13: En a) : cycle en champ magnétique à 300 K d'agrégats non triés de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ et $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ et ajustement des pentes à l'origine des cycles pour déterminer le rapport des volumes magnétiques moyens de chaque type d'agrégats. En b) : cycles en champ magnétiques à 4 K d'agrégats non triés de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ et $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$. En c) : histogramme de tailles des agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$: $\bar{D} = 3,1\text{ nm}$ et $w = 0,25$. En d) : histogramme de tailles des agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$: $\bar{D} = 3,8\text{ nm}$ et $w = 0,3$

3.5 Mesures magnétiques d'agrégats dans une matrice de carbone

3.5.1 Agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ (triés) dans le carbone

Les résultats concernant les propriétés magnétiques des agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ sont très différents en matrice de carbone. Par contrainte technique il ne s'agit pas de la même taille que les agrégats de CoAg en matrice d'alumine (les agrégats de grandes tailles prennent trop de temps à déposer), néanmoins on peut tout de même remonter à la proportion de cobalt métallique et à la constante d'anisotropie effective des agrégats (objectif de cette caractérisation en magnétométrie). On mesure un cycle en champ magnétique à basse température fermé sur la figure 3.14a ainsi qu'une température maximale assez basse (15 K) sur la courbe ZFC (figure 3.14b), ce qui laisse supposer une anisotropie effective faible dans le carbone.

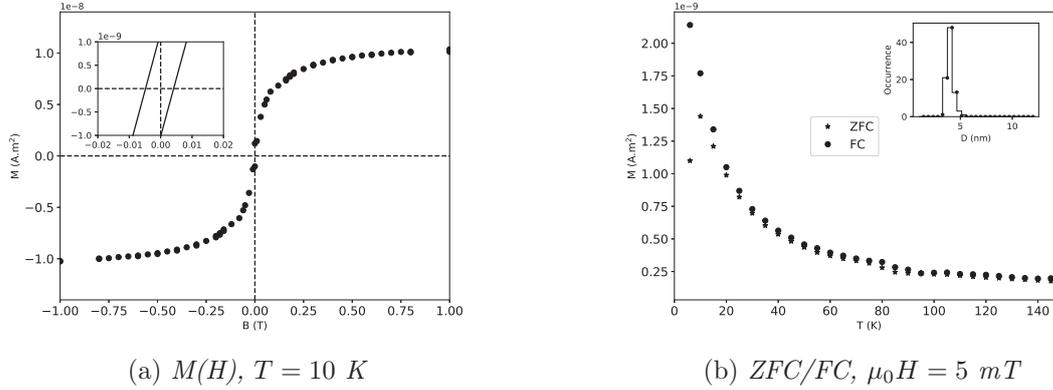


FIGURE 3.14: Mesure du moment magnétique d'une assemblée d'agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ triés (ajustement de l'histogramme de taille : $\langle D \rangle = 4,0$ nm et $\sigma = 0,25$ nm) en matrice de carbone pendant un cycle en champ magnétique en 3.14a et pendant un protocole FC/ZFC en 3.14b

Le double ajustement des courbes des figures 3.15a et 3.15b nous fournit le diamètre magnétique ($\langle D_{\text{mag}} \rangle = 3,3$ nm et $\langle D \rangle = 4,0$ nm en TEM). En utilisant le paramètre $p_{\text{Co,mag}}$, on trouve qu'environ 93% d'atomes de cobalt sont magnétiques, soit beaucoup plus en proportion que dans le cas du CoAg en matrice d'alumine. La constante d'anisotropie mesurée (135 kJ/m^3) est très proche de celle du Co pur dans la même matrice (voir table 3.1) et est inférieure à celle des $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ dans l'alumine (valeur proche de celle du CoO voir table 3.1). Nous allons maintenant étudier les propriétés des $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ dans cette même matrice de carbone.

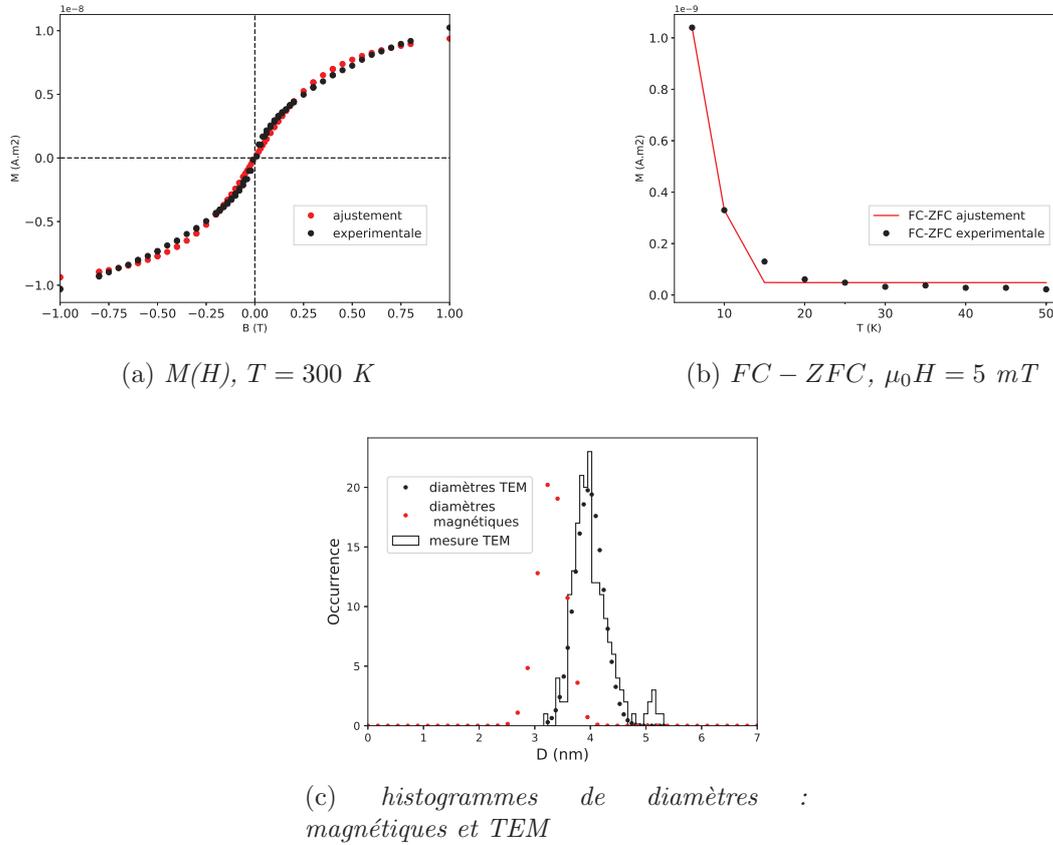


FIGURE 3.15: En a) : ajustement du moment magnétique d'une assemblée d'agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ en matrice de carbone pendant un cycle en champ magnétique. En b) : ajustement FC-ZFC. En c) : comparaison des histogrammes de tailles magnétiques et des tailles d'agrégats. Résultats du double ajustement (M_s fixée à $1,4 \cdot 10^6 \text{ A/m}$) : $K_{\text{eff}} = 135 \pm 30 \text{ kJ/m}^3$, $\langle D_{\text{mag}} \rangle = 3,3 \text{ nm}$ et $\sigma_{\text{mag}} = 0,25 \text{ nm}$ (taille mesurée en TEM : $\langle D \rangle = 4,0 \text{ nm}$ et $\sigma = 0,25 \text{ nm}$)

3.5.2 Agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ (non triés) dans le carbone

Pour les agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ en matrice de carbone, on remarque que le cycle en champ magnétique à basse température de la figure 3.16 est fermé, ce qui indique une faible anisotropie. En réalisant un double ajustement des courbes des figures 3.17b et 3.17a (on trouve $\langle D_{\text{mag}} \rangle = 2,5 \text{ nm}$ avec $3,4 \text{ nm}$ pour le diamètre TEM) on remarque en calculant le paramètre $p_{\text{Co,mag}}$ qu'il n'y a pas de couche morte magnétique (soit 100% d'atomes de cobalt magnétiques, voir récapitulatif dans la table 3.3). Cela concorde bien avec les résultats précédents en EELS et en TEM qui ont montré l'absence d'oxyde de cobalt. L'anisotropie mesurée est très faible comparé au CoAg de taille similaire (94 kJ/m^3 et 135 kJ/m^3 pour CoAg). Les agrégats de CoAg semblent avoir donc une plus

grande anisotropie que ceux de CoAu, peu importe la matrice d'alumine ou de carbone.

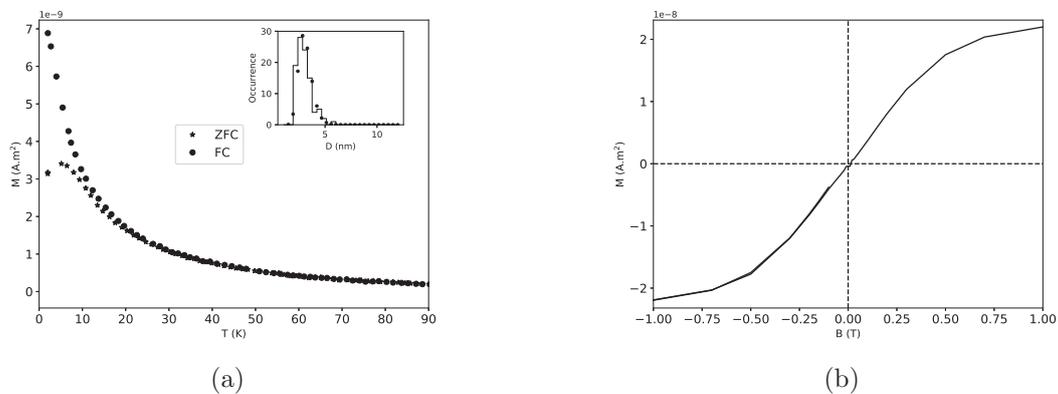


FIGURE 3.16: En a) : Mesure du moment magnétique d'une assemblée d'agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ non triés (ajustement de l'histogramme de taille en TEM : $\bar{D} = 3,4$ nm et $w = 0,22$) en matrice de carbone pendant un protocole FC/ZFC. En b) : cycle en champ magnétique à $T = 2$ K

CHAPITRE 3. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES AGRÉGATS DE $\text{CO}_X\text{AG}_{1-X}$
ET $\text{CO}_X\text{AU}_{1-X}$ EN MATRICE D'ALUMINE ET DE CARBONE

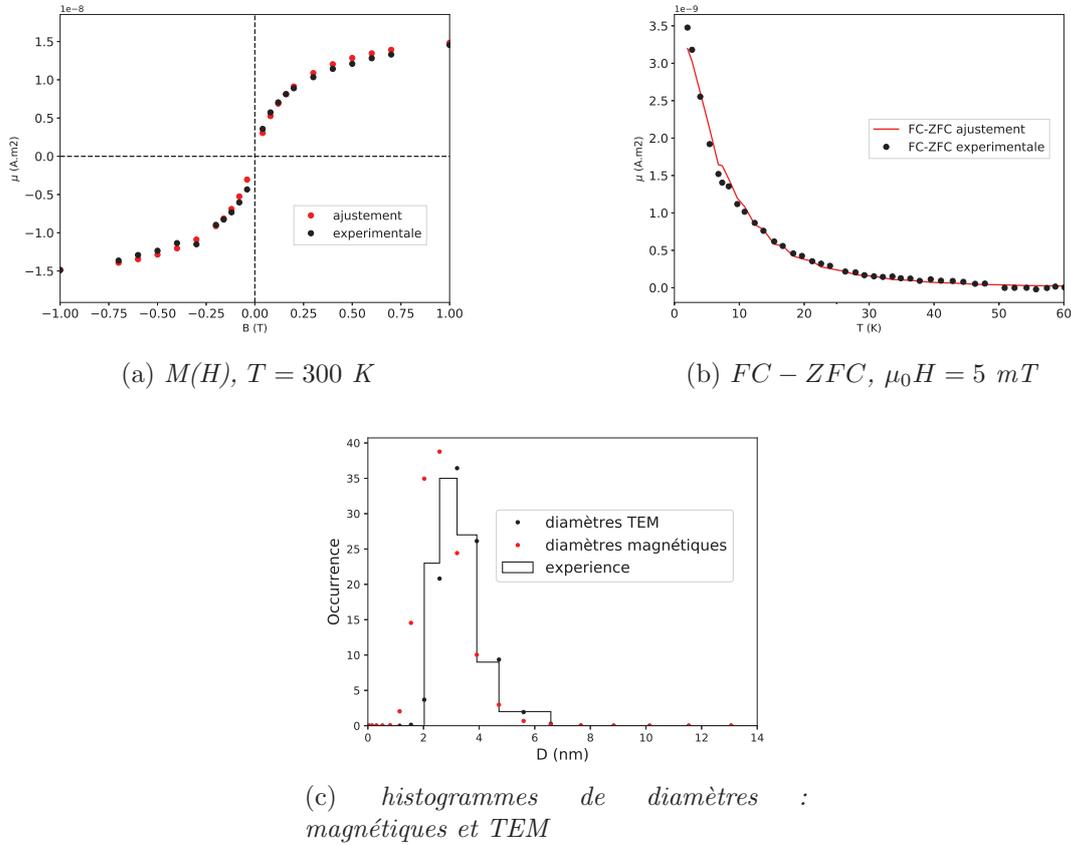


FIGURE 3.17: En a) : ajustement du moment magnétique d'une assemblée d'agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ en matrice de carbone pendant un cycle en champ magnétique. En b) : ajustement FC-ZFC. En c) : comparaison des histogrammes de tailles magnétiques et des tailles d'agrégats. Résultats du double ajustement (M_s fixée à $1,4 \cdot 10^6 \text{ A/m}$) : $K_{\text{eff}} = 94 \pm 7 \text{ kJ/m}^3$, $\overline{D}_{\text{mag}} = 2,5 \text{ nm}$ et $w_{\text{mag}} = 0,3$ (taille mesurée en TEM : $\overline{D} = 3,4 \text{ nm}$ et $w = 0,2$)

Bien que la matrice d'alumine soit très bien adaptée à des mesures d'absorption en optique car le métal noble conserve ses propriétés plasmoniques, il demeure cependant que les propriétés magnétiques sont fortement altérées. En effet les mesures SQUID et TEM confirment l'oxydation partielle du cobalt et la création de couches mortes dans l'alumine. C'est pourquoi la matrice de carbone, même si ses propriétés d'absorption empêchent les mesures de plasmon en spectroscopie optique, reste intéressante car elle semble non réactive avec les éléments chimiques des agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ et $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$. Néanmoins on voit que l'anisotropie effective pour CoAg et CoAu est bien supérieure dans une matrice d'alumine : l'oxydation a tendance à augmenter l'anisotropie des agrégats à cause du phénomène d'anisotropie d'échange entre les atomes de Co pur et CoO (c'est le cas des agrégats de CoO dans [79] ou de Co dans MgO dans [34]). Concernant les propriétés

Matrice de carbone	K_{eff} (kJ/m ³)	Diamètre TEM (nm)	$p_{\text{Co,mag}}$ (%)
$\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$	94	3, 4	~ 100
$\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$	135	4, 0	93
Co [34]	115	3, 0	~ 100

TABLE 3.3: *Anisotropies effectives, diamètres et proportion d'atomes de cobalt magnétique par agrégat $p_{\text{Co,mag}}$ en matrice de carbone*

magnétiques des agrégats dans les deux matrices on peut conclure que dans une :

- matrice de carbone : les agrégats sont protégés de l'oxydation et ont une faible anisotropie
- matrice d'alumine : le cobalt est partiellement oxydé et les agrégats ont une forte anisotropie due à la présence de l'oxygène (anisotropie d'échange que l'on observe expérimentalement pour des agrégats de Co dans [79, 34])

On remarque aussi que l'anisotropie est plus forte pour les agrégats de CoAg par rapport aux CoAu. On trouve aussi dans la littérature un résultat similaire pour des agrégats de Co purs dans une matrice d'argent [78] et une d'or [34]. La compréhension de la différence d'anisotropie observée pour les agrégats de CoAg et CoAu nécessiterait des études poussées de calculs de type DFT pour étudier l'effet de l'hybridation électronique entre le cobalt et le métal noble.

3.5.3 Mesures préliminaires de XMCD

Des mesures préliminaires de XMCD (dichroïsme circulaire magnétique par absorption de rayons X) sur des agrégats de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ et $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ noyés en matrice (alumine et carbone) ont été effectuées dans le but de déterminer dans un premier temps l'état d'oxydation du cobalt. Elles ont été réalisées dans une région énergétique comprenant les seuils de ionisations L_3 et L_2 du cobalt. On remarque la structure multiplet du pic L_3 du cobalt (centré autour de 782 eV) sur les spectres des figures 3.5.3 a) et b) de $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ et $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ dans l'alumine : la levée de dégénérescence de ce pic, liée au champ cristallin des électrons de l'oxygène sur les électrons 3d du cobalt, indique que le cobalt est bien oxydé comme les mesures TEM et magnétiques l'ont suggéré précédemment. En revanche on voit que le pic d'absorption L_3 du cobalt sur les agrégats de $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ de la figure c) est unique : on ne voit pas de levée de dégénérescence et donc le cobalt n'est pas dans un état d'oxydation comme l'ont démontré les mesures EELS core-loss précédemment. Avec un temps d'expérimentation très court seuls ces trois échantillons ont pu être mesurés. Malgré tout, cela confirme les hypothèses émises sur l'oxydation des agrégats dans les matrices de carbone et d'alumine.

La relative perméabilité aux électrons de la matrice de carbone (ce n'est pas le cas de la matrice d'alumine, pouvant cristalliser sous le faisceau d'électron en STEM) nous conduit à l'utiliser pour des mesures de spectroscopie électronique par perte d'énergie

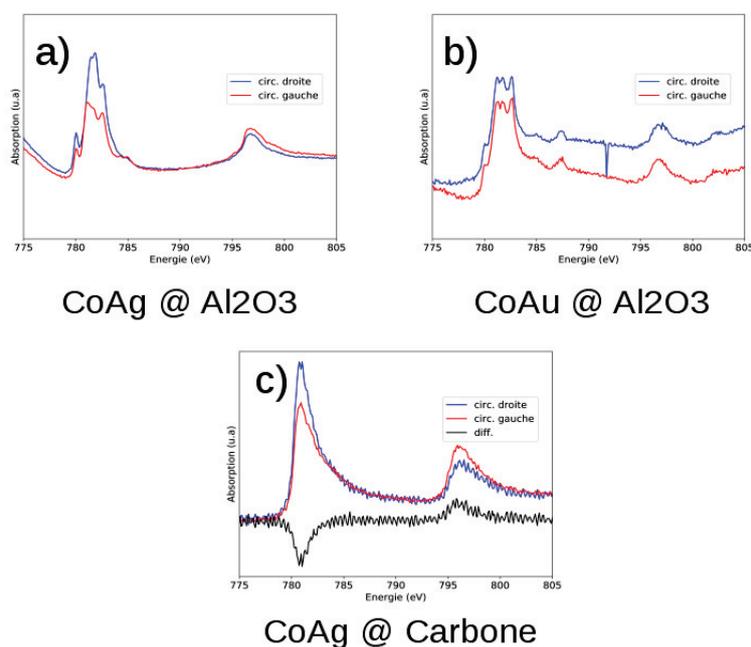


FIGURE 3.18: Mesures XAS (absorption de rayons X) sous champ magnétique avec deux polarisations circulaires opposées d'assemblées d'agrégats noyés en matrice déposées sur silicium. En a) : $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ dans l'alumine. En b) : $\text{Co}_{0,4}\text{Au}_{0,6}$ dans l'alumine. En c) : $\text{Co}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ dans le carbone

(méthode STEM-EELS) dans la partie suivante.

Chapitre 4

Étude des propriétés électroniques des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ en matrice de carbone par spectroscopie électronique par perte d'énergie

4.1 Excitation électronique de basse énergie en STEM-EELS (domaine low-loss)

En utilisant comme pour l'étude de la structure et de la composition des agrégats la méthode de STEM-EELS, les propriétés diélectriques des nanoparticules peuvent être étudiées de manière locale avec une résolution spatiale pouvant atteindre la résolution atomique. Les excitations des électrons de valence dans la gamme d'énergie de 1 à 10 eV sont régies par la permittivité diélectrique des constituants des particules et celle de la matrice dans laquelle elles sont encapsulées. La possibilité d'avoir une résolution spatiale s'approchant de la résolution atomique (conjuguée avec la mesure en champ sombre HAADF) permet d'étudier différents types d'excitations électroniques. Dans le passé, on trouve peu de mesure de STEM-EELS low-loss sur des agrégats bimétalliques de CoAg [80] et CoAu, mais un nombre important d'études ont pu être réalisées sur des nanoparticules d'argent et d'or de tailles et de morphologies variables, qui ont permis d'observer de nombreux modes d'excitations plasmons :

- Triangles d'argent [81] : on peut observer une cartographie des modes d'excitations sur différentes parties d'un nanoprisme triangulaire d'argent de 300 nm de côté
- Chaines de particules sphériques d'or de 45 nm [82] : observation de couplage dipolaire en champ proche de sphères d'or rapprochées d'environ ~ 1 nm
- Nanocubes d'argent de 100 nm de côté [83] : la cartographie des 5 modes d'exci-

tation d'un nanocube unique

- Nanocylindres d'argent [84] et d'or [85] à fort rapport d'aspect (longueur de ~ 30 nm \gg diamètre) : étude des différents modes d'excitation sur une particule unique
- Études d'excitations multipolaires sur des particules d'argent de moins de 20 nm [86]
- Études des plasmons de volume et de surface (effets quantiques de déplacement de la résonance plasmon avec la réduction de taille) sur des particules unique d'argent de très petites tailles (allant de 20 nm à moins de 2 nm) [87]

Parmi tous ces types d'excitations plasmoniques, on en retient deux dans le cas de notre étude : les modes de surface (analogues à ceux observés en optique à l'ordre dipolaire pour des particules de ~ 10 nm de diamètre) et les modes de volume. Un électron diffusant près (paramètre d'impact de l'ordre du nm) d'une nanoparticule métallique a une probabilité d'induire des plasmons de surface sur la particule. Alors qu'un électron diffusant à travers une particule a une probabilité d'induire un plasmon de volume dans la particule. Nous traiterons dans un premier temps le cas de l'induction d'un plasmon de surface et dans un deuxième temps, celui de l'induction d'un plasmon de volume dans une particule.

4.1.1 Plasmons de surface dans une particule métallique

On peut étudier la diffusion inélastique d'un électron dans un milieu de permittivité ϵ_m passant au plus proche à une distance b , appelée paramètre d'impact, d'une particule sphérique métallique de permittivité ϵ_s et de rayon R (~ 10 nm) via un modèle classique électrostatique. La position de l'électron, animé d'une vitesse constante \mathbf{v} , est repérée par le vecteur $\mathbf{r}'(t)$ (voir figure 4.1).

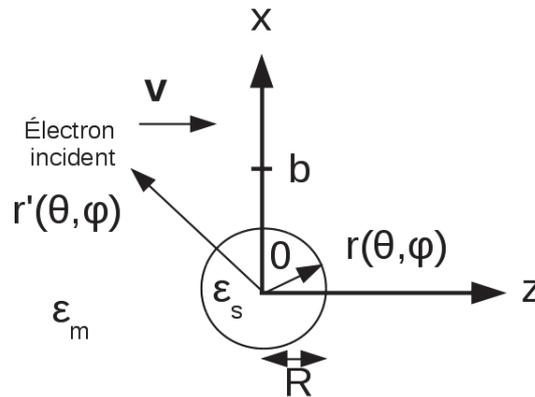


FIGURE 4.1: Électron placé en \mathbf{r}' , animé d'une vitesse \mathbf{v} , passant au voisinage d'une sphère de permittivité diélectrique ϵ_s .

Le potentiel électrique V_e au point \mathbf{r} , créé par l'électron est celui d'une charge ponctuelle repérée par le vecteur position $\mathbf{r}'(t) = b\mathbf{e}_x + vt\mathbf{e}_z$ (en choisissant les coordonnées

CHAPITRE 4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES AGRÉGATS
DE $\text{CO}_X\text{AG}_{1-X}$ ET $\text{CO}_X\text{AU}_{1-X}$ EN MATRICE DE CARBONE PAR
SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE PAR PERTE D'ÉNERGIE

adéquates pour les calculs [88]) :

$$V_e(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} = \frac{q}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} \quad (4.1)$$

L'électron induit un potentiel électrique extérieur à la sphère (particule non chargée) V_{ext} et intérieur V_{int} . On écrit le potentiel électrique extérieur comme la somme de celui de l'électron et de la sphère (noté V_s) :

$$V_{\text{ext}} = V_e + V_s \quad (4.2)$$

Pour étudier la densité de probabilité de perte d'énergie $\frac{dP}{dE}$ de l'électron passant au voisinage de la sphère sans la traverser, il faut déterminer le travail d'arrêt W de l'électron défini par (\mathbf{e}_z est la direction du vecteur vitesse de l'électron dans ce choix de coordonnées) :

$$W = \int_0^{+\infty} dE E \frac{dP}{dE} \quad (4.3)$$

$$\frac{dW}{dz} = -e \frac{\partial V_s}{\partial z} \Big|_{r'=r} \quad (4.4)$$

Comme pour l'étude de la diffusion d'une onde électromagnétique dans l'approximation dipolaire, afin de déterminer les potentiels intérieurs et extérieurs, il faut appliquer les conditions aux limites de la sphère. On décompose donc le potentiel électrostatique dans la base des polynômes de Legendre associés (notés $P_{l,m}(x)$) pour ensuite, appliquer les conditions aux limites du potentiel et de l'induction électrique (avec $r' > r$, comme sur la figure 4.1) :

$$\frac{1}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^l N_{l,m} \left(\frac{r}{r'}\right)^l P_{l,m}(\cos \theta) \cos m\phi P_{l,m}(\cos \theta') \quad (4.5)$$

$$N_{l,m} = \frac{(2 - \delta_{0,m})(l - m)!}{(l + m)!} \quad (4.6)$$

On exprime ensuite les potentiels électriques par leur transformée de Fourier temporelle. Celle du potentiel V_e est donné par (on utilise $z' = vt$, $\cos \theta' = z'/r'$ et $r'^2 = z'^2 + b^2$) :

$$\text{TF}_t \left(\frac{1}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} \right) = \sum_{l,m} N_{l,m} f_{l,m} r^l \int_{-\infty}^{+\infty} r'^{-(l+1)} P_{l,m}(z'/r') \exp(i\omega z'/v) dz'/v \quad (4.7)$$

$$\widehat{V}_e(\omega, \mathbf{r}) = \text{TF}_t(V_e(t, \mathbf{r})) = q \sum_{l,m} N_{l,m} f_{l,m} r^l I_{l,m}(\omega, b) \quad (4.8)$$

$$f_{l,m}(\theta, \phi) = P_{l,m}(\cos \theta) \cos m\phi \quad (4.9)$$

$$I_{l,m}(\omega, b) = \frac{2i^{l-m} (\omega/v)^l K_m(\omega b/v)}{v(l - m)!} \quad (4.10)$$

CHAPITRE 4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES AGRÉGATS
DE $\text{CO}_X\text{AG}_{1-X}$ ET $\text{CO}_X\text{AU}_{1-X}$ EN MATRICE DE CARBONE PAR
SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE PAR PERTE D'ÉNERGIE

avec K_m la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce. Les transformées de Fourier des potentiels \widehat{V}_s et \widehat{V}_{int} sont solutions de l'équation de Laplace et s'écrivent dans la base des $P_{l,m}$:

$$\widehat{V}_{\text{int}}(\omega, \mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^l B_{l,m}(2 - \delta_{0,m}) \left(\frac{r}{R}\right)^l f_{l,m}(\theta, \phi) \quad (4.11)$$

$$\widehat{V}_{\text{ext}}(\omega, \mathbf{r}) = \widehat{V}_e + \widehat{V}_s = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^l f_{l,m} \left[A_{l,m}(2 - \delta_{0,m}) \left(\frac{R}{r}\right)^{l+1} + qN_{l,m}r^l I_{l,m} \right] \quad (4.12)$$

On applique les conditions aux limites sur la surface de la sphère :

$$\widehat{V}_{\text{int}}(r = R) = \widehat{V}_{\text{ext}}(r = R) \quad (4.13)$$

$$\epsilon_s \partial \widehat{V}_{\text{int}} / \partial r |_{r=R} = \epsilon_m \partial \widehat{V}_{\text{ext}} / \partial r |_{r=R} \quad (4.14)$$

On peut déterminer les coefficients $A_{l,m}$. La transformée de Fourier du potentiel induit sur la sphère \widehat{V}_s s'écrit alors (le terme monopolaire en $l = 0$ est nul) :

$$\widehat{V}_s(\omega, \mathbf{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=0}^l \left(\frac{R}{r}\right)^{l+1} f_{l,m}(\theta, \phi) N_{l,m} I_{l,m}(\omega, b) R^{l-3} \frac{1}{\epsilon_m} \alpha_l \quad (4.15)$$

$$\alpha_l = R^3 \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + (l+1)\epsilon_m/l} \quad (4.16)$$

avec α_l la polarisabilité multipolaire, où le terme en $l = 1$ est la polarisabilité dipolaire que l'on retrouve en optique dans l'approximation de Rayleigh. En dérivant par rapport à z (4.15) et en intégrant (4.4) par rapport à z' on peut écrire :

$$W = -e \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \frac{\partial V_s}{\partial z} |_{r=r'} \quad (4.17)$$

$$V_s = \text{TF}_t^{-1}(\widehat{V}_s) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \widehat{V}_s(\omega, \mathbf{r}) \exp(-i\omega z'/v) \quad (4.18)$$

On trouve pour le travail d'arrêt W subi par l'électron, l'expression en changeant les bornes d'intégration de ω [88] :

$$W = \frac{2e^2}{\pi\epsilon_0 v R^3} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=0}^l M_{l,m} \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} K_m^2(\omega b/v) \left(\frac{wR}{v}\right)^{2l+1} \text{Im} \left\{ \frac{\alpha_l}{\epsilon_m} \right\} \quad (4.19)$$

$$M_{l,m} = \frac{2 - \delta_{0,m}}{(l-m)!(l+m)!} \quad (4.20)$$

CHAPITRE 4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES AGRÉGATS
DE $\text{CO}_X\text{AG}_{1-X}$ ET $\text{CO}_X\text{AU}_{1-X}$ EN MATRICE DE CARBONE PAR
SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE PAR PERTE D'ÉNERGIE

En utilisant la relation des échanges d'énergie $E = \hbar\omega$, on en déduit via la définition du travail d'arrêt donnée en (4.3) la probabilité de perte d'énergie :

$$\frac{dP}{dE} = \frac{4}{\pi a_0 R^2 m_e v^2} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=0}^l M_{l,m} K_m^2 (Eb/(\hbar v)) \left(\frac{ER}{\hbar v} \right)^{2l} \text{Im} \left\{ \frac{\alpha_l(E)}{\epsilon_m(E)} \right\} \quad (4.21)$$

La densité d'intensité récoltée par unité d'énergie pour ce phénomène de diffusion unique s'écrit (pour un faisceau incident d'intensité I_0) :

$$S(E) = I_0 \frac{dP}{dE} \quad (4.22)$$

Grâce à l'expression obtenue pour la probabilité de perte d'énergie, on voit que les modes d'excitations plasmoniques de surface visibles en spectroscopie EELS ont lieu lorsque la probabilité de perte d'énergie atteint un maximum. C'est-à-dire que pour chaque mode l il existe un maximum local dans la quantité $\text{Im}\{\alpha_l(E)\}/\epsilon_m(E)$ (expression en (4.16)) atteint en $E = \hbar\omega_{r,l}$. En utilisant le modèle de Drude-Sommerfeld pour le métal, la condition de résonance à l'ordre l est donnée par :

$$\omega_{r,l}^2 = \frac{\omega_p^2}{\epsilon_{\infty} + (l+1)/l\epsilon_m} \quad (4.23)$$

avec $l = 1$ l'ordre d'excitation électronique dipolaire (largement majoritaire pour les agrégats étudiés), $l = 2$ l'ordre quadripolaire (concerne généralement des particules de diamètre supérieur à 10 nm) et les ordres supérieurs d'excitations concernent des particules de plus grandes tailles (ordre de grandeur supérieur à 10^2 nm).

En STEM-EELS, on effectue une acquisition de la probabilité d'énergie perdue par les électrons ayant traversé l'échantillon et passant à différentes distances b du centre de la particule (voir figure 4.1), notée paramètres d'impacts. Dans notre calcul, nous avons choisi par simplicité de prendre pour paramètre d'impact les coordonnées $(x = b, y = 0, z = 0)$ (le cas général nécessite de prendre pour le paramètre d'impact une coordonnée non spécifiée dans le plan xOy comme $(x_0, y_0, 0)$ ce qui complique le calcul). Pour plusieurs paramètres d'impact \mathbf{b}_i de coordonnées $(b_i \cos(\phi_i), b_i \sin(\phi_i), 0)$, on peut réaliser une acquisition de la probabilité de perte d'énergie (avec le spectromètre placé après l'échantillon) pour chaque \mathbf{b}_i et ainsi réaliser une cartographie de plasmon sur (plasmon de volume détaillé dans la prochaine section) et autour de la particule (plasmon de surface) schématisée sur la figure 4.2.

Le système de spectroscopie locale STEM-EELS est donc capable de mesurer des plasmons de surface avec une résolution spatiale atomique, ce qui est impossible en optique. De plus cette technique nous permet également de mesurer localement des plasmons de volume, nous allons le voir dans la partie suivante.

Plasmons de volume dans une particule métallique

Pour mettre en évidence le phénomène observable de plasmon de volume, on peut assimiler la diffusion d'un électron à travers une particule à celle d'un électron traversant

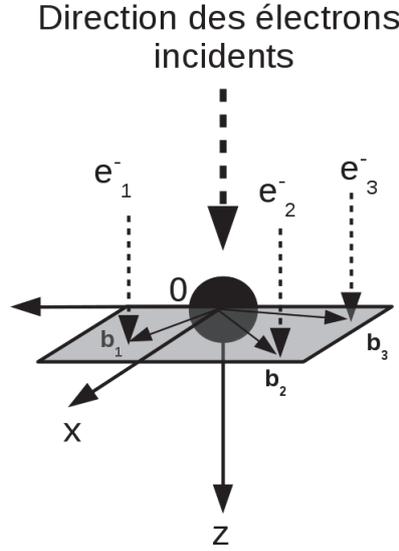


FIGURE 4.2: Schéma de la cartographie chimique par 3 électrons à plusieurs paramètres d'impact \mathbf{b}_i autour d'une particule (sphère noire)

une couche mince du même matériau. On étudie cette fois-ci la force subie par l'électron en réaction à sa traversée de la particule de permittivité ϵ_s , appelée pouvoir d'arrêt, via un modèle électrostatique. Encore une fois, dans ce modèle l'électron, qui se déplace à une vitesse \mathbf{v} (et placé en \mathbf{vt}) dans le matériau de permittivité ϵ_s , produit un potentiel électrostatique au point \mathbf{r} obéissant à l'équation de Poisson [89] :

$$\Delta V(\mathbf{r}, t) = \frac{e\delta(\mathbf{r} - \mathbf{vt})}{\epsilon_0\epsilon_s} \quad (4.24)$$

Le pouvoir d'arrêt subi par l'électron est défini par (on fait le choix $\mathbf{v} = v\mathbf{e}_z$) :

$$\left| \frac{dW}{dz} \right| = \frac{e}{v} \mathbf{v} \cdot \mathbf{E} |_{\mathbf{r}=\mathbf{vt}} \quad (4.25)$$

avec $\mathbf{E} = -\nabla V$ le champ électrique du potentiel V . Le pouvoir d'arrêt peut servir d'intermédiaire pour définir une quantité mesurable directement en EELS : la section efficace par unité d'énergie à l'angle de collection β . Cette quantité est définie vis à vis du pouvoir d'arrêt via la relation suivante [30] :

$$\frac{dW}{dz} = \int_0^{+\infty} dE EN \frac{d\sigma(\beta, E)}{dE} \quad (4.26)$$

avec N le nombre d'atomes par unité de volume. Les transformées de Fourier spatiale et temporelle changent l'équation (4.24) en :

$$\widehat{V}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{2e\pi}{\epsilon_0\epsilon_s q^2} \delta(\omega + q_z v) \quad (4.27)$$

CHAPITRE 4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES AGRÉGATS
DE $\text{CO}_X\text{AG}_{1-X}$ ET $\text{CO}_X\text{AU}_{1-X}$ EN MATRICE DE CARBONE PAR
SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE PAR PERTE D'ÉNERGIE

où \mathbf{q} peut être interprété physiquement comme le transfert de quantité de mouvement de l'électron pendant sa diffusion dans le matériau. Le potentiel est donné par les transformées inverses (en coordonnées cylindriques dans l'espace réciproque) :

$$V(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\omega t) d\omega \int_0^{2\pi} d\phi \int dq_z \int q_\rho dq_\rho \widehat{V}(q_\rho, q_z, \omega) \quad (4.28)$$

En passant du repère cylindrique à sphérique on a $q_\rho = q \sin \theta$. Pour une diffusion aux petits angles, on fait l'approximation $q_\rho dq_\rho \simeq q^2 \theta d\theta$. En intégrant par rapport à q_z puis par rapport à θ dans un cône d'angle β (défini à partir du cône de révolution de génératrice \mathbf{v}) et en utilisant les définitions (4.25) et (4.26) on trouve une expression pour la section efficace par unité d'énergie :

$$\frac{d\sigma(\beta)}{dE} = \frac{1}{Na_0 m_e v^2 \pi} \text{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon_s(E)} \right) \ln \left[\left(\frac{\beta}{\theta_E} \right)^2 + 1 \right] \quad (4.29)$$

avec $\theta_E = E/(m_e v^2)$. En réutilisant :

$$S(E, \beta) = I_0 N t \frac{d\sigma(\beta)}{dE} \quad (4.30)$$

on obtient l'expression de la densité d'intensité récoltée par unité d'énergie pour un échantillon d'épaisseur t :

$$S(E, \beta) = \frac{I_0 t}{a_0 m_e v^2 \pi} \text{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon_s(E)} \right) \ln \left[\left(\frac{\beta}{\theta_E} \right)^2 + 1 \right] \quad (4.31)$$

Le mode d'excitation du plasmon de volume à l'énergie $\hbar\omega_v$ est donc donné par (permittivité du métal ϵ_s exprimée par un modèle de Drude-Sommerfeld) :

$$\omega_v^2 = \frac{\omega_p^2}{\epsilon_\infty} \quad (4.32)$$

On peut tenter de relier les fréquences de résonance des modes plasmon de surface $\omega_{r,l}$ et de volume ω_v en utilisant un modèle de Drude-Sommerfeld (raisonnable pour l'or et l'argent dans le domaine énergétique étudié). En utilisant les conditions de résonance pour ces deux modes d'excitation on trouve la relation :

$$\omega_{r,l}^2 = \frac{\epsilon_\infty \omega_v^2}{\epsilon_\infty + (l+1)/l} \quad (4.33)$$

avec le terme de transition interbande $\epsilon_\infty \sim 2 - 10$. On voit par ce calcul que ces deux modes d'excitation sont théoriquement distincts en particulier à l'ordre dipolaire ($l=1$) et donc potentiellement observables séparément sur un agrégat en STEM-EELS.

Résolution et distribution énergétique des électrons en EELS

La pointe d'émission électronique du microscope possède une distribution énergétique, centrée autour de la tension d'accélération nominale des électrons, de largeur non négligeable (pour plus d'informations voir la revue de Gadzuk [90]). Lorsque l'on considère qu'un faisceau d'électrons d'énergie E_0 diffuse sur l'échantillon (schéma figure 1.9), on néglige de fait la distribution énergétique des électrons issus de la pointe d'émission du microscope. D'autres éléments du microscope (magnétostatiques ou électrostatiques) peuvent contribuer à cette distribution, mais ont un effet négligeable devant la dispersion énergétique des électrons issus de la pointe d'émission. Cette distribution est centrée sur leur tension d'accélération E_0 mais possède une largeur à mi-hauteur non négligeable comprise dans des ordres de grandeur allant de 10 meV à 1 eV. Dans la région du zero loss peak située autour de 0 eV (plus ou moins 1 eV, selon la résolution énergétique du microscope), l'intensité provient des électrons ayant diffusé élastiquement dans l'échantillon ou bien des électrons n'ayant pas diffusé. En dehors de la zone du ZLP, l'intensité acquise par unité d'énergie $J(E)$ sur la barrette multi-canaux du EELS est la convolution entre la densité d'intensité par unité d'énergie perdue $S(E)$, par la distribution énergétique du microscope $h(E)$ (toujours dans l'hypothèse des diffusions uniques) :

$$J(E) = (S * h)(E) \quad (4.34)$$

En terme d'énergie perdue E , le filtre $h(E)$ est donc une distribution centrée en $E = 0$. On peut caractériser partiellement la fonction $h(E)$ par sa largeur à mi-hauteur, autour de 0,5 eV dans notre étude. La convolution du signal d'intérêt $S(E)$ par la distribution énergétique peut engendrer un recouvrement de deux maxima (ou pics) distants de moins de ~ 1 eV ou encore élargir un pic du signal qui sera très peu visible si celui-ci se trouve proche de 0 eV (c'est le cas pour les pics d'excitations plasmons de l'or et de l'argent, dans la zone de 2 eV à 5 eV). Afin de retrouver le signal de l'échantillon $S(E)$, il est nécessaire d'estimer la distribution énergétique du microscope et de procéder à un algorithme de déconvolution de l'équation (4.34). Pour estimer $h(E)$, il convient d'analyser les électrons n'ayant dans l'idéal pas ou très peu interagi avec l'échantillon, c'est-à-dire les électrons transmis. Pour cela, on peut sonder en STEM une zone du substrat dépourvue de particule et composée uniquement d'une fine couche de matrice (environ 3 nm de carbone amorphe) déposée sur la membrane de Si_3N_4 , puis acquérir le spectre énergétique obtenu. En supposant que les électrons n'aient que très peu interagi avec cette zone de l'échantillon, on obtient une intensité par unité d'énergie sur la barrette théoriquement constituée d'un seul pic centré en $E = 0$ (ZLP pour zero loss peak, correspondant aux électrons n'ayant subi aucune perte d'énergie). Le ZLP représente alors approximativement la distribution énergétique des électrons de la pointe d'émission du microscope. En traversant une zone de l'échantillon considérée comme relativement transparente pour les électrons, on obtient l'intensité par unité d'énergie $J_s(E)$:

$$J_s(E) \simeq I_0\delta(E) * h(E) = I_0h(E) \quad (4.35)$$

CHAPITRE 4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES AGRÉGATS
DE $\text{CO}_X\text{AG}_{1-X}$ ET $\text{CO}_X\text{AU}_{1-X}$ EN MATRICE DE CARBONE PAR
SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE PAR PERTE D'ÉNERGIE

Avec I_0 l'intensité du faisceau incident. On rappelle que $h(E)$ est une distribution et que $\int h(E) dE = 1$. Pour restituer le signal $S(E)$, il faut donc déconvoluer $J(E)$ par $h(E)$ estimé par :

$$h(E) \simeq \frac{J_s(E)}{\int J_s(E) dE} = h_e(E) \quad (4.36)$$

Une méthode directe de déconvolution n'est pas juste d'un point de vue mathématique car la distribution énergétique du microscope est seulement estimée. De plus les méthodes directes (comme celles utilisant la transformée de Fourier) peuvent propager fortement le bruit et faire apparaître des artéfacts dans le signal restitué. Une méthode itérative est donc privilégiée pour tenter d'enlever l'élargissement provoqué par le filtre de manière progressive. On utilise pour cela la méthode de Richardson-Lucy [91]. Dans cette méthode $J(E)$ se décompose avec un bruit de mesure $n(E)$:

$$J(E) = S(E) * h(E) + n(E) \quad (4.37)$$

Le bruit de mesure peut être estimé ou diminué à l'aide de différentes méthodes (non explicitées et ni utilisées dans cette étude) comme le filtrage spectral (via le filtre de Wigner) ou bien l'analyse en composante principale (PCA en anglais). Un choix initial de S_1 à la première étape de l'algorithme est nécessaire et peut être pris à partir de l'estimation du bruit de mesure (de type bruit de Poisson). A l'itération $k + 1$ le signal S_{k+1} est donné par l'algorithme (on utilise l'estimateur du filtre $h(E)$, noté $h_e(E)$) :

$$S_{k+1}(E) = S_k(E) \left[\left(\frac{J(E)}{S_k(E) * h_e(E)} \right) * h_e(-E) \right] \quad (4.38)$$

Un nombre trop grand d'itérations peut également propager le bruit et faire apparaître des artéfacts avec cette méthode. En général on utilise entre 3 et 10 itérations selon l'intensité du bruit de mesure.

4.2 Mesures locales de plasmons sur des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ en spectroscopie électronique par perte d'énergie

Nous allons présenter dans cette section des mesures de spectroscopie électronique par pertes d'énergie (EELS) dans la gamme de perte d'énergie allant de 1 à 10 eV, correspondant comme nous avons pu l'expliquer précédemment au début du domaine de faibles pertes d'énergies appelé low-loss. Les excitations plasmoniques de surface étant également observables en optique, nous travaillerons dans la même gamme d'énergie que celle de la lumière en spectroscopie optique : c'est-à-dire de 1 à 6 eV. Après avoir présenté le principe des mesures EELS en début de chapitre, nous allons dans un premier temps discuter du traitement des hyper spectres (ou spectres images) obtenus par cette technique et notamment sur la distribution énergétique du microscope, quantité déterminante pour l'observation des spectres dans des zones d'intérêts sur des particules en STEM-EELS.

4.2.1 Principe de la mesure : étude du substrat de carbone amorphe

En revenant sur le schéma de la figure 1.9, on voit que les électrons diffusés (et non diffusés) par l'échantillon traversent un spectromètre d'électrons (qui sépare les trajectoires selon l'énergie des électrons incidents) pour ensuite se retrouver sur une barrette multi-canaux sur laquelle chaque canal correspond à une valeur d'énergie d'un électron incident (on ramène cette valeur à l'énergie perdue en plaçant le maximum d'intensité à 0 eV). Comme nous l'avons expliqué précédemment, il faudrait dans un premier temps étalonner cette barrette pour faire correspondre chaque canal à une énergie perdue en s'aidant du pic d'intensité des électrons diffusés élastiquement (ou non diffusés) par l'échantillon, appelé aussi couramment zero-loss-peak (ZLP), et un pic caractéristique connu du substrat. Une fois, la barrette étalonnée et le microscope correctement réglé (correction des aberrations géométriques), on peut procéder aux mesures sur l'échantillon pour étudier les propriétés électroniques des particules. Les grilles de microscopie utilisées étant des membranes minces de nitrure de silicium et la matrice de protection des agrégats étant une couche mince de 3 nm de carbone amorphe, il faut également considérer que le substrat diffuse les électrons incidents de manière non négligeable. Par conséquent, il est bon d'observer comment le substrat diffuse les électrons du microscope par des scans, pixel par pixel, sur des zones de l'échantillon dépourvues de particule, afin de ne pas confondre par la suite des signaux provoqués par les particules ou par l'ensemble matrice/substrat ainsi que l'inhomogénéité de ce dernier.

Sur l'image STEM-EELS d'un agrégat de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ dans une matrice de carbone de la figure 4.3a, on observe d'abord que l'intensité de chaque pixel, proportionnelle à la densité de probabilité de perte d'énergie, est donnée en niveau de gris (blanc étant le maximum et noir le minimum). Sur chaque pixel est réalisé un spectre en énergie perdue : les électrons traversant l'échantillon à la position de ce pixel subissent une déviation et leur perte d'énergie est ensuite mesurée sur la barrette. L'intensité des pixels sur le

CHAPITRE 4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES AGRÉGATS
DE $\text{CO}_x\text{Ag}_{1-x}$ ET $\text{CO}_x\text{Au}_{1-x}$ EN MATRICE DE CARBONE PAR
SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE PAR PERTE D'ÉNERGIE

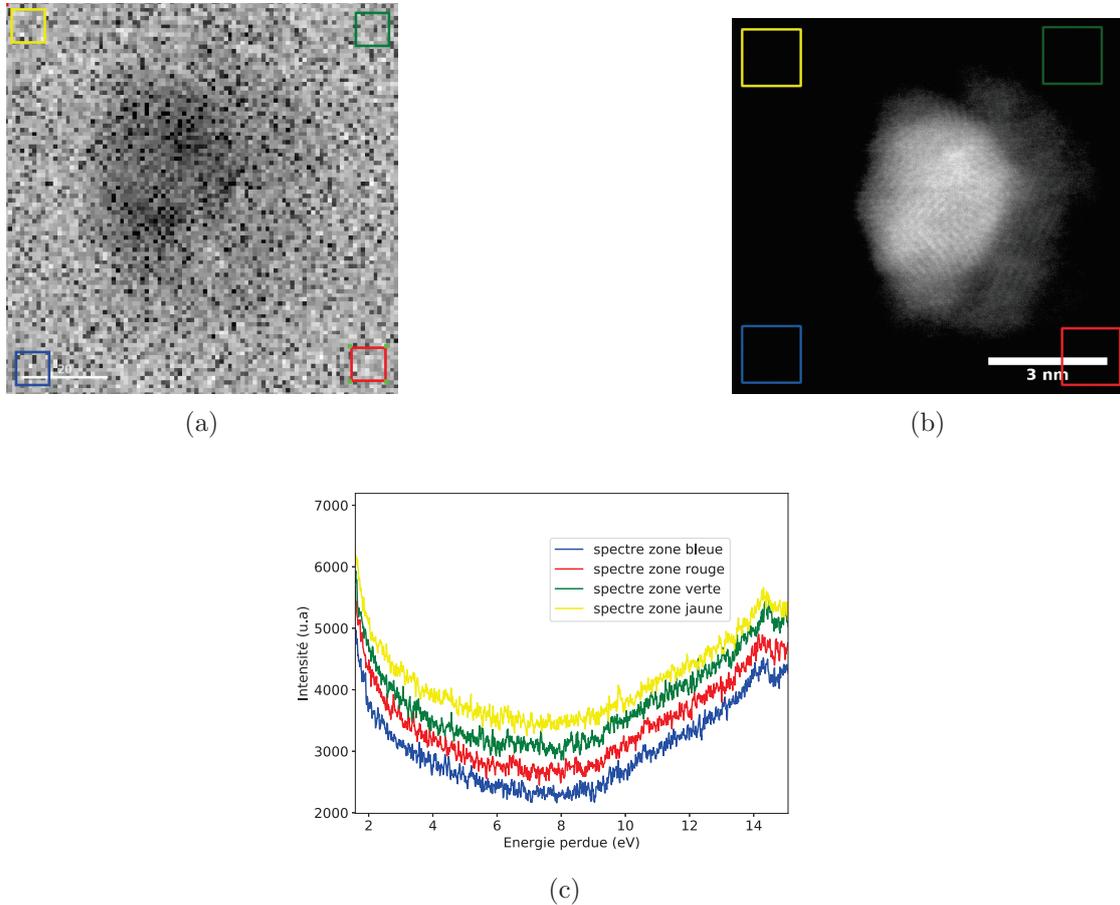


FIGURE 4.3: En a) : spectre image (SPIM) dans la plage énergétique allant de $-1,5$ eV à $14,5$ eV, équivalent à une image en champ clair (mode transmission), d'une particule de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ dans une matrice de carbone visible en champ sombre sur l'image HAADF de b). En b) : image HAADF d'une particule de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ dans une matrice de carbone. En c) : spectres correspondants à chaque zone de couleur de l'image HAADF.

Le spectre image (SPIM) de la figure 4.3a est la somme des intensités de chaque canal de la barrette : les pixels clairs correspondent alors à des zones où les électrons ont peu interagi avec l'échantillon (voir sur la figure 4.3a : l'intensité est plus claire sur le carbone) et les pixels sombres correspondent à d'autres zones où les électrons ont plus interagi avec l'échantillon (voir sur la figure 4.3a : l'intensité est plus sombre sur une particule car cette dernière diffuse plus que le carbone). Sur cette même figure, on voit également des zones de couleurs (carré jaune, vert, rouge et bleu), encadrant des zones différentes du substrat autour de la particule. Sur la figure 4.3b est représentée l'image HAADF de la particule de CoAg scannée sur le SPIM de la figure 4.3a. Les carrés de couleur sont aussi représentés sur cette image. Sur la figure 4.3c est représentée la somme des spectres canal par canal sur chaque pixel encadré par les carrés de couleur du SPIM de la figure 4.3a. Pour plus

CHAPITRE 4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES AGRÉGATS DE $\text{CO}_X\text{AG}_{1-X}$ ET $\text{CO}_X\text{AU}_{1-X}$ EN MATRICE DE CARBONE PAR SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE PAR PERTE D'ÉNERGIE

de clarté les spectres sont parfois décalés en intensité si nécessaire (on leur ajoute une valeur d'offset pour les tracer) afin de pouvoir les discerner individuellement. On voit que l'allure des quatre spectres est la même, c'est à dire décroissante puis croissante à partir de 7 eV environ, ce qui signifie à la fois qu'il n'y a pas de problème de dérive pendant la mesure et que le substrat ne présente pas de pic d'intensité, qui pourrait perturber la mesure de plasmons qui se trouvent justement dans cette plage d'énergie. Après avoir vérifié que la probabilité de perte d'énergie du substrat était homogène et ne présentait aucun pic, intéressons nous maintenant à la distribution énergétique du microscope, déterminante pour les mesures EELS dans le domaine low-loss.

4.2.2 Zero loss peak et distribution énergétique du microscope

Pendant l'acquisition d'un SPIM dans une zone d'intérêt, on a vu précédemment dans ce chapitre que la densité de probabilité de perte d'énergie recueillie sur la barrette était convoluée avec la distribution énergétique du microscope [30]. Cette distribution énergétique, centrée à 0 eV, correspond à environ 80% à la dispersion énergétique de la pointe d'émission du microscope. On peut mesurer cette distribution par évaluation du zero loss peak, correspondant aux électrons ayant traversé l'échantillon sans diffuser avec une dispersion énergétique relative à celle des électrons émis par la pointe du microscope. Une estimation de la distribution consiste alors (nous avons utilisé cette méthode préconisée par le laboratoire d'accueil nous ayant permis de réaliser ces mesures) à réaliser un SPIM sur une zone du substrat éloignée et totalement dépourvue de particule : en considérant que le substrat diffuse de manière négligeable, on arrive ainsi à acquérir à peu près la dispersion énergétique des électrons sortant de la pointe du microscope et donc estimer sa distribution énergétique.

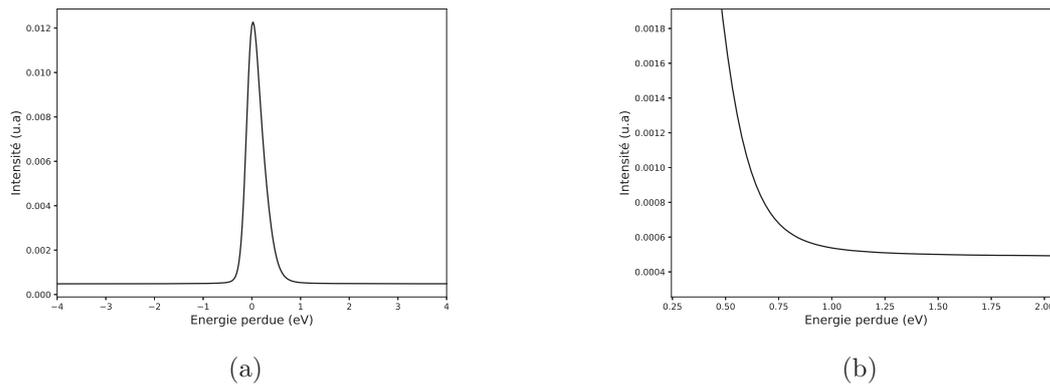


FIGURE 4.4: *En a) : acquisition du zero loss peak à partir d'un SPIM réalisé en STEM EELS sur une zone du substrat : donne une approximation de la distribution énergétique de la pointe du microscope. En b) : zoom sur le spectre a), sur la queue du zero loss peak*

Sur le spectre d'estimation de la distribution énergétique du microscope de la figure 4.4a, acquis lors d'une mesure de STEM EELS sur le substrat de carbone amorphe,

on voit un pic très intense (par rapport au signal d'intérêt de l'échantillon), légèrement asymétrique et centré approximativement en 0 eV. La largeur à mi hauteur de ce pic est absolument déterminante : elle définit en effet la limite de résolution énergétique des mesures EELS, la résolution étant beaucoup plus faible qu'en optique. On mesure ici que la largeur à mi-hauteur est de 0,29 eV, ce qui est largement inférieure aux énergies caractéristiques à observer (plasmons de l'argent observables dans la région de 3 à 4 eV) et donc rend possible la mesure. Une visualisation de la queue du même pic sur la figure 4.4b nous indique qu'il n'a pas d'oscillations ou de pics parasites dans la zone énergétique d'intérêt. On voit bien ici que la distribution énergétique est seulement estimée car la queue du zero-loss-peak est décroissante en principe (voir la forme théorique générale dans [92]) mais le substrat peut contribuer à cette remontée d'intensité visible à partir d'environ 8 eV sur la figure 4.4b. Maintenant que l'estimation de la distribution du microscope a été présentée, nous allons étudier l'effet de l'opération de déconvolution, par la méthode itérative de Richardson-Lucy présentée précédemment dans le chapitre, par cette même distribution pour des spectres présentant des pics à analyser. Avant de parler plus en détail de la méthode de déconvolution, nous allons présenter succinctement la méthode de traitement préliminaire des spectres images acquis. Sur un spectre image, chaque pixel possède un spectre contenant une certaine intensité pour chaque canal de la barrette (normalement calibrée en énergie), le traitement d'un SPIM se décompose alors en plusieurs étapes (on ne traitera dans tout le chapitre que de diffusions électroniques uniques) :

- La calibration n'étant pas parfaite, il convient de calibrer chaque canal avec l'énergie perdue correspondante, sachant que le maximum du ZLP doit se trouver au canal représentant 0 eV d'énergie perdue : on utilise une méthode de maximum de corrélation croisée entre deux spectres de pixels voisins afin d'estimer le plus précisément possible le décalage du ZLP entre ces deux pixels [93].
- À partir d'une mesure du ZLP sur une zone du substrat, il convient de l'aligner par la même méthode et de calculer sa moyenne sur chaque pixel (il est normalement le même pour chaque pixel en l'absence de dérive).
- Ajuster le nombre de canaux entre le ZLP et le SPIM à observer
- Choisir une région spectrale d'étude, avant la déconvolution (on garde le ZLP en entier pour déconvoluer : on coupe la région spectrale d'environ -2 à 8 eV le SPIM et le SPIM du ZLP)
- Déconvolution itérative de Richardson-Lucy et (parfois) suppression du résidu du zero-loss-peak par ajustement et soustraction pixel par pixel du ZLP (on utilise à défaut de mieux une gaussienne, sachant que la durée de cette opération peut être très longue pour des fonctions plus complexes modélisant correctement le ZLP à cause de l'algorithme de régression non linéaire)

4.2.3 Effet de la déconvolution itérative : méthode de Richardson-Lucy

La largeur du pic de la distribution énergétique du microscope peut masquer ou bien élargir un pic pendant l'acquisition d'un SPIM sur une zone d'intérêt. Il est donc utile de pouvoir déconvoluer le signal acquis par une estimation de la distribution énergétique.

CHAPITRE 4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES AGRÉGATS
DE $\text{CO}_x\text{Ag}_{1-x}$ ET $\text{CO}_x\text{Au}_{1-x}$ EN MATRICE DE CARBONE PAR
SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE PAR PERTE D'ÉNERGIE

Néanmoins comme expliqué précédemment, une déconvolution par une méthode directe (par exemple en utilisant la transformée de Fourier et son inverse) dénaturerait davantage le signal et propagerait un bruit trop important. La méthode itérative de Richardson-Lucy en EELS amincit itération par itération, la distribution énergétique sur chaque spectre, jusqu'à ce que le recouvrement de la queue du ZLP soit négligeable et que le pic observé s'affine de plus en plus.

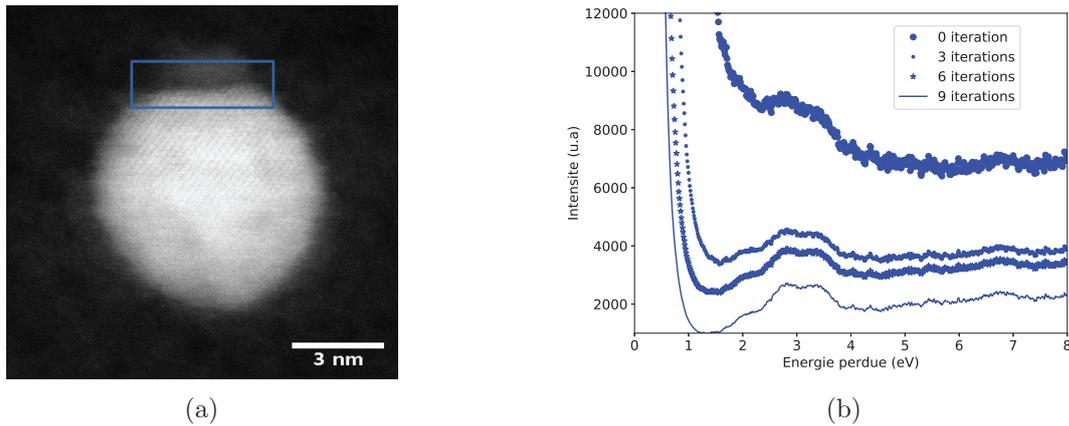


FIGURE 4.5: *En a) : image HAADF d'un agrégat de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$. En b) : spectre de la zone du carré bleu sur l'image HAADF en a), sans déconvolution du ZLP, après déconvolution du ZLP avec 3 itérations, 6 itérations et 9 itérations avec la méthode de Richardson-Lucy*

À titre d'exemple, on voit sur les spectres de la figure 4.5b issus de la sélection de la zone bleue sur l'image HAADF de la figure 4.5a d'un agrégat de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ l'effet de la déconvolution itérative de Richardson-Lucy (R-L). Tout d'abord, on remarque que les spectres sont décroissants avec une forte pente dans la région spectrale allant de 0 à environ 1,5 eV : il s'agit de la pente du zero loss peak. On voit que plus on utilise d'itérations, plus la pente du zero loss peak se déplace vers la gauche et par conséquent recouvre moins le signal étudié. On remarque également un pic ou plateau sur chaque spectre proche de 3 eV : il s'agit d'un plasmon de surface, caractéristique de celui de l'argent [94, 95, 96], dont le centre se décale légèrement vers les basses énergies en augmentant le nombre d'itérations. On voit également que, plus le nombre d'itérations augmente, plus le pic se distingue du reste du signal en augmentant son amplitude et en s'affinant légèrement. Après avoir présenté ces méthodes de traitement, nous allons passer aux observations de plasmons de surface et de plasmons de volume sur les agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ en matrice de carbone étudiés précédemment.

4.2.4 Plasmon de volume et de surface sur des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ en matrice de carbone

La mesure des plasmons de surface sur un ensemble de particules étant possible en spectroscopie optique, il est néanmoins impossible par la même technique de mesurer des plasmons de surface sur une particule unique de taille inférieure à 10 nm. De plus, nous avons vu précédemment que seules des excitations de charge pouvaient engendrer des plasmons de volume. Nous allons présenter des mesures de STEM-EELS dans le domaine low-loss afin de montrer des excitations électroniques de basse énergie localisées dans différentes parties des agrégats bimétalliques de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ de structure ségréguée originale (on entend par originale une structure qui ne présente pas de régularité particulière comme les cœur/coquille ou Janus). Dans la littérature, on retrouve un grand nombre de mesures sur des agrégats d'argent [94, 95] et quelques mesures sur des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ mais de structures différentes [80] mais pas à notre connaissance pour des structures plus originales comme celles que l'on observe en microscopie TEM et HAADF de nos agrégats de CoAg synthétisés par LECBD sous vide.

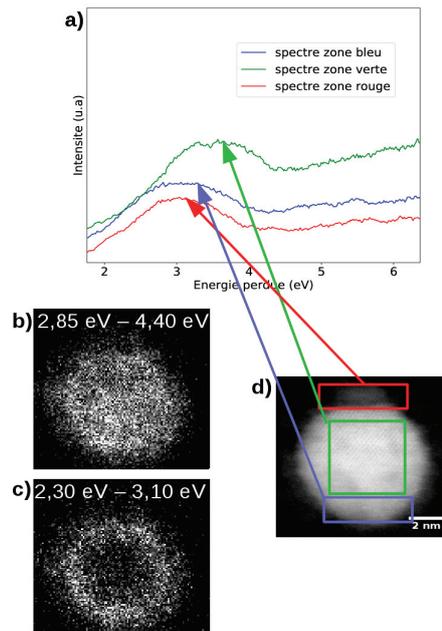


FIGURE 4.6: En a) : spectres acquis (9 itérations de déconvolution R-L et soustraction du ZLP) sur chaque zone de même couleur sur l'image HAADF en d). En b) : spectre image filtré en énergie dans l'intervalle 2,85 à 4,40 eV. En c) : spectre image filtré en énergie dans l'intervalle 2,30 à 3,10 eV. En d) : image HAADF d'un agrégat de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ en matrice de carbone

Sur l'image HAADF d'un agrégat de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ de la figure 4.6 d) nous avons tracé différents spectres sur la figure 4.6 a) issus du spectre image de la particule dans

CHAPITRE 4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES AGRÉGATS DE $\text{CO}_x\text{Ag}_{1-x}$ ET $\text{CO}_x\text{Au}_{1-x}$ EN MATRICE DE CARBONE PAR SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE PAR PERTE D'ÉNERGIE

différentes zones délimitées par des rectangles (bleu, rouge et vert) de la même couleur que celle des zones qui leur sont associées sur l'image HAADF. Sur les spectres rouge et bleu, on remarque tout d'abord un pic centré à 3,0 eV suivi d'une montée à plus haute énergie perdue. Les régions d'intérêts bleu et rouge, associées aux spectres bleu et rouge de la figure 4.6, sélectionnées sur l'image HAADF, sont les interfaces argent/carbone et argent/cobalt ("chapeau" de cobalt en haut de la particule) : il s'agit ici d'un plasmon de surface (mode dipolaire) à deux endroits différents de la particule, centré à une position énergétique caractéristique des agrégats d'argent comme on le trouve dans la littérature [94, 95, 96]. On note que la valeur est la même, à la précision de la mesure près, que celle trouvée précédemment pour les mesures d'absorption optique de plasmons de surface d'un ensemble d'agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ encapsulés en matrice d'alumine (on peut voir la dépendance de la LSPR avec la permittivité de matrice hôte dans l'équation 4.23). On remarque également que le spectre de couleur verte, associé à la région d'intérêt de même couleur sur l'image HAADF de la figure 4.6 (carré vert placé au centre de la particule), présente un pic à 3,5 eV, apparenté à un plasmon de volume. Sa valeur est conforme, au bruit de mesure près, à celle trouvée pour des plasmons de volume d'agrégats d'argent pur dans la littérature [87]. Sur la figure 4.6 b) nous avons représenté le spectre image de la même particule filtré en énergie autour du pic de plasmon de volume de pic (centré à 3,5 eV) et le spectre image filtré autour du pic du plasmon de surface (centré à 3,0 eV) sur la figure 4.6 c). Nous avons donc réussi à mesurer et à cartographier un plasmon d'interface argent/carbone et un plasmon de volume d'argent sur une particule unique de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$. Néanmoins, la particule contenant peu de cobalt (en se référant au contraste en Z : argent brillant et cobalt sombre formant une légère coquille mince autour de la particule), la bonne résolution énergétique nous ayant permis de telles mesures, il serait intéressant également d'observer les spectres de probabilité de perte d'énergie sur un agrégat contenant plus de cobalt, afin d'étudier les pertes d'énergies à différentes interfaces.

On voit sur l'image HAADF de la figure 4.7 c) une particule de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ de type Janus où l'on distingue une partie d'argent (grâce au contraste en Z) à gauche et un hémisphère de cobalt à droite de la particule. En observant les spectres obtenus sur la figure 4.7 a) par une mesure de STEM-EELS sur les zones verte (interface argent/carbone) et rouge (interface argent/cobalt) de la même image HAADF on voit deux pics larges (plus larges que dans le cas des spectres de la figure 4.6) peu différenciables centrés à 3,3 et 3,5 eV. Nous avons voulu déterminer si ces pics, très proches et peu marqués, correspondaient à des résonances plasmon de surface : on voit sur la figure 4.7 b) que l'intensité de perte d'énergie dans la fenêtre spectrale encadrant les deux pics observés est focalisée autour de l'argent mais également diffuse dans la partie cobalt (en restant moins intense). Les deux pics se recouvrant dans le spectre, on ne peut pas conclure sur la réalité physique de l'extension de ce plasmon qui correspondrait à ces maxima d'intensité, néanmoins on peut tout de même confirmer l'apparition d'un plasmon de surface autour de l'argent. D'autres morphologies de particules ont pu être étudiées, notamment des dimères d'argent entourés de cobalt.

La particule de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ de l'image HAADF de la figure 4.8 est composée de deux

CHAPITRE 4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES AGRÉGATS
DE $\text{CO}_x\text{Ag}_{1-x}$ ET $\text{CO}_x\text{Au}_{1-x}$ EN MATRICE DE CARBONE PAR
SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE PAR PERTE D'ÉNERGIE

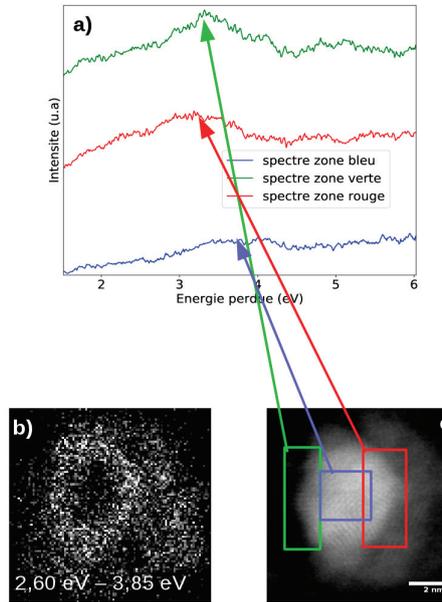


FIGURE 4.7: *En a) : spectres acquis (6 itérations de déconvolution R-L et soustraction du ZLP) sur chaque zone de même couleur sur l'image HAADF en c). En b) : spectre image filtré en énergie dans l'intervalle 2,60 à 3,85 eV. En c) : image HAADF d'un agrégat de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ en matrice de carbone*

cœurs d'argent formant un dimère et est entourée de cobalt. Les dimères d'argent suscitent un intérêt en général car, quand deux cœurs sont placés à une certaine distance et séparés par du vide, ils peuvent engendrer un couplage dipolaire plasmonique en champ proche [97] et il est possible théoriquement de cartographier en EELS des points de forte concentration de perte d'énergie correspondant à une localisation quasi ponctuelle du plasmon [98]. Néanmoins, le cas étudié ici est pourtant différent car les deux cœurs d'argent sont séparés par un métal peu conducteur (le cobalt plus sombre sur l'image HAADF), le couplage dipolaire n'est donc pas possible théoriquement (le milieu séparateur ne doit pas être absorbant). Nous avons donc décidé de montrer les spectres sur différentes parties de la particule sur la figure 4.8 a) : le spectre bleu (milieu du dimère) présente un plateau entre 3,0 et 3,7 eV, on distingue un pic à 3,0 eV sur le spectre vert (interface carbone/argent) et on voit un plateau très large sur le spectre rouge entre 2 et 4,5 eV. Les trois pics étant proches et larges, il est impossible de tracer les intensités indépendamment les unes des autres à cause du recouvrement. En représentant le spectre image filtrée dans la plage énergétique encadrant ces trois pics/plateaux sur la figure 4.8 b), on voit nettement l'intensité de probabilité d'énergie perdue qui est concentrée autour du dimère, formant un "huit", ce qui est en fait la surface du dimère d'argent. En revanche, nous ne voyons pas de surintensité au milieu

CHAPITRE 4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES AGRÉGATS
DE $\text{CO}_x\text{Ag}_{1-x}$ ET $\text{CO}_x\text{Au}_{1-x}$ EN MATRICE DE CARBONE PAR
SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE PAR PERTE D'ÉNERGIE

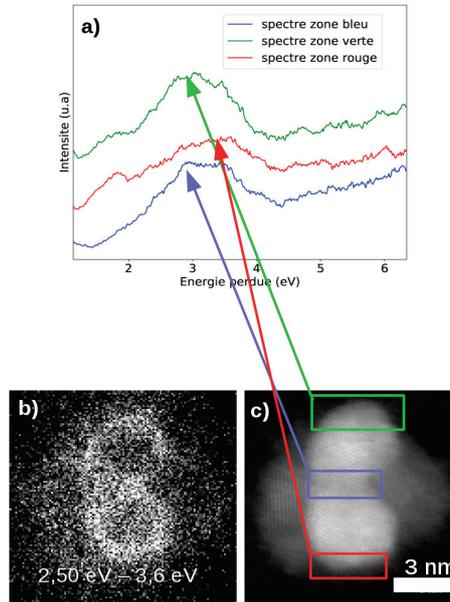


FIGURE 4.8: *En a) : spectres acquis (9 itérations de déconvolution R-L et soustraction du ZLP) sur chaque zone de même couleur sur l'image HAADF en c). En b) : spectre image filtré en énergie dans l'intervalle 2,50 à 3,60 eV. En c) : image HAADF d'un agrégat de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ composé de deux cœurs d'argent en matrice de carbone*

du dimère, elle est homogène tout autour, légèrement diffuse et bien moins intense sur le cobalt (partie sombre de la particule sur l'image HAADF). Dans ce cas-ci, on observe nettement un plasmon de surface attribué à l'argent sur toute la surface du dimère et s'étendant à la fois sur les interfaces argent/cobalt (centre du dimère) et argent/carbone (extrémités du dimère). Nous n'avons pas observé de couplage dipolaire entre les cœurs d'argent sur cette particule mais le cas étudié ici est très différent que celui de deux cœurs d'argent séparés de vide car comme nous l'avons précisé, c'est du cobalt qui compose leur interstice.

La morphologie et la composition de la particule de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ de l'image HAADF de la figure 4.9 c) est cette fois plus complexe : elle est constituée de 3 cœurs d'argent dans du cobalt (on utilise encore une fois le contraste en Z). Comme sur la particule de la figure 4.8 nous avons voulu mesurer un éventuel couplage entre monomère d'argent et repérer des points de fortes intensités (ou un "point chaud" entre les monomères), bien que l'interstice soit composé de cobalt (cela dépend aussi de sa densité et de son épaisseur qui peuvent évoluer en fonction de l'exposition au faisceau d'électrons). Sur les spectres de la figure 4.9 a) on voit trois pics approximativement équivalents que l'on se place entre deux monomères (zone bleue) ou aux extrémités haute et basse des monomères (zones rouge et verte respectivement) : ils sont assez larges et centrés approximativement

CHAPITRE 4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES AGRÉGATS
DE $\text{CO}_x\text{Ag}_{1-x}$ ET $\text{CO}_x\text{Au}_{1-x}$ EN MATRICE DE CARBONE PAR
SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE PAR PERTE D'ÉNERGIE

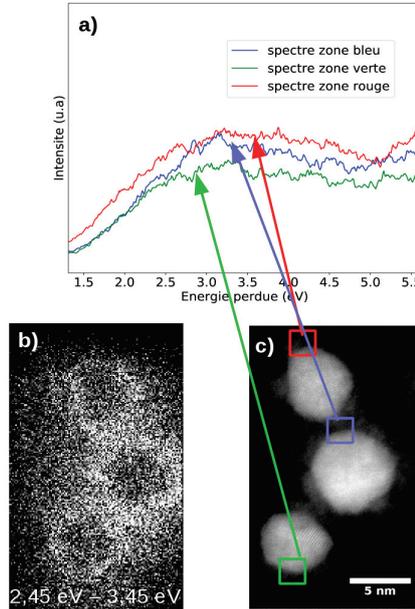


FIGURE 4.9: En a) : spectres acquis (9 itérations de déconvolution R-L) sur chaque zone de même couleur sur l'image HAADF en c). En b) : spectre image filtré en énergie dans l'intervalle 2,45 à 3,45 eV. En c) : image HAADF d'un amas de trois agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ en matrice de carbone

entre 3,0 et 3,5 eV. Nous n'apercevons donc pas de différence entre les trois positions, ce qui exclue le couplage dipolaire en champ proche. Les positions de ces pics sont bien sûr très proches de la position théorique d'un plasmon de surface localisé d'une interface argent/vide (autour de 3 eV) et nous parvenons à cartographier sur la figure 4.9 la probabilité de perte d'énergie dans la fenêtre spectrale 2,45 à 3,45 eV (afin de ne montrer que le plasmon de surface) : on voit clairement que l'intensité est concentrée autour des trois cœurs d'argent avec une légère surintensité au niveau des interstices des deux monomères par rapport aux interfaces haute et basse des monomères avec la matrice de carbone. Il s'agit ici d'une cartographie de plasmon de surface répartie tout autour de l'argent (et du cobalt en surface) dans un amas de particules de CoAg très rapprochées. Des plasmons de surface sur des interfaces cobalt/argent dans des agrégats janus de CoAg ont aussi été observé dans [80]. Nous verrons dans la partie suivante qu'il est beaucoup plus difficile de mesurer des plasmons pour des agrégats de CoAu dans la même matrice.

4.2.5 Plasmon de surface sur des agrégats de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ en matrice de carbone

Nous allons maintenant passer à l'étude locale des plasmons en EELS sur des particules de CoAu. On rappelle que les particules sont protégées (surtout de l'oxydation) par un dépôt de matrice de carbone d'environ 3 nm d'épaisseur. Bien qu'il faille utiliser la matrice pour protéger les agrégats, cela demeure un inconvénient comparé aux particules non protégées déposées sur un substrat : lorsqu'elles sont dans le vide, les électrons du faisceau ne diffusent pas dans le carbone, par conséquent le signal obtenu de perte d'énergie est uniquement dû à la perte engendrée par la particule elle-même et le substrat. Dans le cas de l'or, la matrice de carbone est problématique car le plasmon de l'or étant plus large, moins intense et à plus basse énergie que celui de l'argent (pic autour de 2,5 eV pour l'or et de 3 eV pour l'argent), il sera d'autant plus noyé dans le signal du substrat et du ZLP à basse énergie (entre 1 et 4 eV [99]). Nous avons mesuré différents spectres sur l'agrégat de CoAu de la figure 4.10. La cartographie d'intensité, encadrant la zone spectrale du pic visible sur les spectres rouge et vert placés à 1,6 eV, montre une intensité plus visible autour de la particule, ce qui laisse penser qu'il s'agit d'un plasmon de surface. Néanmoins, nous ne pouvons pas conclure qu'il s'agisse d'un plasmon de surface car le pic à laquelle apparaît cette forte intensité est très en dessous de la LSPR de l'or (2,5 eV).

Sur l'image HAADF de la figure 4.11 c) on voit une particule de CoAu de type cœur/coquille avec de l'or au cœur (on utilise le contraste en Z) et du cobalt sur la coquille (plus foncé). Sur les spectres de la même figure, on observe pour les zones d'observations vertes et rouges deux courbes de même allure avec un pic très large centré environ sur 2,5 eV, soit près de la position théorique du plasmon d'un agrégat d'or dans le vide [82, 100]. Ces pics ne sont pas très clairs et restent difficiles à interpréter. En revanche, on voit que sur le spectre image filtré en énergie dans une large zone spectrale autour de 2,5 eV de la figure 4.11 b), l'intensité d'énergie perdue est tout de même concentrée largement sur la surface du cœur d'or et un peu diffuse autour de la particule. On voit donc ici que la mesure est beaucoup plus difficile que dans le cas de CoAg mais par rapport au cas précédent de la particule de CoAu de la figure 4.10, nous pouvons voir ici que la position du pic et l'intensité diffuse sur la cartographie correspondent à une excitation de plasmon de surface.

Conclusion et perspectives

Nous avons bien pu observer des plasmons de surface dans des agrégats de CoAg encapsulés en matrice de carbone : la protection conférée par la matrice protège de l'oxydation, comparée aux autres études menées sur des agrégats non protégés. Cependant, la présence de la matrice de carbone amorphe noie partiellement le signal de la particule sondée. Pour le CoAu, c'est davantage plus compliqué, en effet, nous n'avons pas pu mesurer précisément de plasmons de surface sur ces agrégats, le plasmon de l'or étant moins marqué que celui de l'argent et les conditions expérimentales le jour de l'acquisition des données n'étaient pas au rendez-vous : la contamination de l'échantillon

CHAPITRE 4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES AGRÉGATS
DE $\text{CO}_x\text{AG}_{1-x}$ ET $\text{CO}_x\text{AU}_{1-x}$ EN MATRICE DE CARBONE PAR
SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE PAR PERTE D'ÉNERGIE

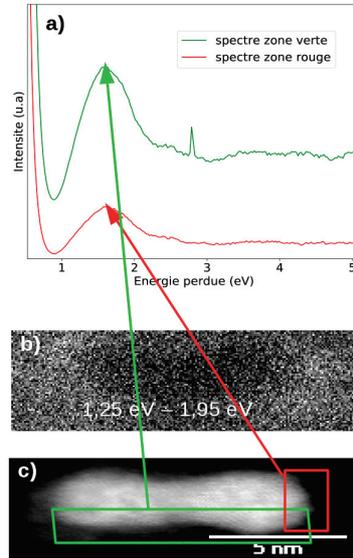


FIGURE 4.10: *En a) : spectres acquis (9 itérations de déconvolution R-L) sur chaque zone de même couleur sur l'image HAADF en c). En b) : spectre image filtré en énergie dans l'intervalle 1,25 à 1,95 eV. En c) : image HAADF d'un agrégat de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ avec un dimère d'or en matrice de carbone*

ainsi qu'une moins bonne résolution énergétique (ZLP large) n'ont pas pu satisfaire aux mesures de pertes d'énergie dans le domaine low-loss. À propriétés magnétiques pratiquement équivalentes avec le CoAu mais avec de bien meilleures propriétés plasmoniques (quelle que soit la mesure : STEM-EELS ou spectroscopie optique par absorption conventionnelle), les agrégats de CoAg s'imposent facilement comme le meilleur système en vue d'applications plasmoniques. Néanmoins, nous avons pu montrer dans le chapitre concernant la structure, que le recuit des agrégats de CoAu en matrice de carbone formaient des morphologies régulières de type or(cœur)/cobalt(coquille), alors que les recuits des particules de CoAg ont présenté des problèmes de réalisation (évaporation de l'argent). La forte résonance plasmon des agrégats de CoAg est donc à pondérer avec la meilleure structure or(cœur)/cobalt(coquille) des agrégats de CoAu recuits, permettant notamment d'isoler le cobalt du milieu extérieur et ainsi éviter son oxydation ultérieure.

CHAPITRE 4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES AGRÉGATS
DE $\text{CO}_x\text{AG}_{1-x}$ ET $\text{CO}_x\text{AU}_{1-x}$ EN MATRICE DE CARBONE PAR
SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE PAR PERTE D'ÉNERGIE

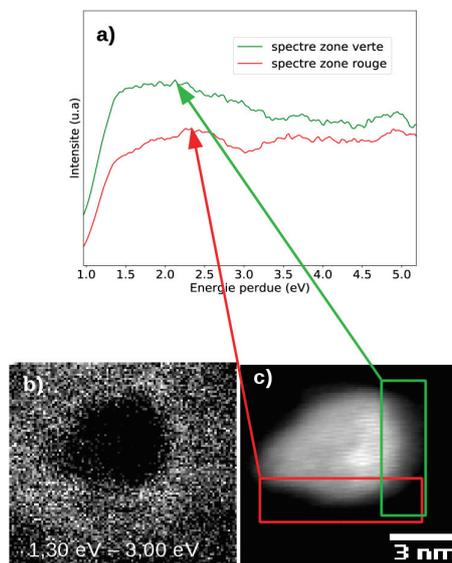


FIGURE 4.11: *En a) : spectres acquis (10 itérations de déconvolution R-L) sur chaque zone de même couleur sur l'image HAADF en c). En b) : spectre image filtré en énergie dans l'intervalle 1,3 à 3,0 eV. En c) : image HAADF d'un agrégat de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ en matrice de carbone*

4.3 Conclusion

Nous avons pu voir dans ce travail portant sur l'investigation des propriétés magnéto-plasmoniques d'agrégats de CoAg et CoAu, que les agrégats sont très sensibles à leur environnement. En effet dans une matrice d'alumine, on a pu montrer en microscopie électronique que le cobalt avait tendance à ségréger en surface des particules ($\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$) de structure fcc et polycristallines, pour former une couche de CoO. On retrouve également des traces de l'oxyde de cobalt via des mesures de couche morte magnétique en SQUID et par le signal XAS au seuil L du cobalt. La couche morte est telle que pour les agrégats à faible proportion de cobalt (20%), on ne mesure pas de signal ferromagnétique en SQUID. De fortes valeurs d'anisotropie ont pu être déterminées dans la matrice d'alumine, comme pour le cobalt dans MgO [34], l'oxydation du cobalt étant certainement à l'origine de ces fortes valeurs. On a pu montrer également que l'anisotropie était plus forte pour les agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ par rapport à ceux de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$, résultats similaires à des agrégats de Co purs dans des matrices d'or [34] et d'argent [78], où la différence d'anisotropie semble provenir d'un effet d'interface entre le cobalt et le métal noble. Une étude approfondie de ce phénomène nécessiterait des calculs de structures électroniques poussés pour déterminer le comportement (comme le type d'hybridation) des électrons 3d du cobalt avec les électrons de conduction de l'argent et de l'or. Au niveau des propriétés optiques, on a vu expérimentalement que les énergies (ou longueurs d'onde) de résonances plasmon des agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ étaient quasiment les mêmes que celles des agrégats d'Ag et d'Au purs, l'augmentation de la proportion x de cobalt engendrant un léger décalage vers les hautes énergies (ou vers le bleu). Cependant nous avons vu que l'augmentation de la proportion de cobalt engendre surtout une atténuation de la résonance plasmon, en élargissant fortement le pic de la LSPR, effet qui est largement prépondérant sur le décalage en énergie du maximum d'absorption. La matrice d'alumine a donc tendance à oxyder le cobalt des agrégats et forme des couches mortes magnétiques, ce qui rend les bimétalliques à faible proportion de cobalt peu intéressants pour des mesures de type magnéto-optique. En revanche, la matrice préserve les propriétés optiques des nanoparticules de métal noble et permet de conserver la résonance plasmon des agrégats. On peut alors utiliser cette matrice à des fins de mesures magnéto-optiques à condition de synthétiser des agrégats à forte proportion de cobalt (50% ou plus selon un critère choisi d'atténuation du plasmon).

Dans une matrice de carbone, on a vu également dans les agrégats (structure fcc et polycristallins) que le cobalt ségrégeait mais nous n'avons pas observé d'oxyde comme dans l'alumine. Leur morphologie est plus complexe dans le carbone, de plus nous avons remarqué un changement du paramètre de maille du cobalt dans les agrégats de CoAu avant et après recuit. Le recuit des agrégats de CoAu provoque également un changement de structure de type cœur excentré de cobalt et coquille d'or. Les mesures magnétiques et XAS ont également montré que le cobalt n'était pas oxydé. L'anisotropie est plus faible que dans une matrice d'alumine, très certainement à cause de l'oxydation comme il a pu être montré dans [34] en comparant des agrégats de Co pur dans une matrice de MgO

CHAPITRE 4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES AGRÉGATS DE $\text{CO}_X\text{AG}_{1-X}$ ET $\text{CO}_X\text{AU}_{1-X}$ EN MATRICE DE CARBONE PAR SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE PAR PERTE D'ÉNERGIE

(matrice d'oxyde comme l'alumine) et de carbone. On a constaté que dans la matrice de carbone l'anisotropie était plus forte pour les agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ que pour ceux de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$, ceci semble également confirmer l'effet d'interface observée dans [34, 78] pour des agrégats de Co purs dans des matrices d'or et d'argent. Au niveau des propriétés diélectriques observées en STEM-EELS, on a pu observer dans un premier temps que le carbone, utilisé pour protéger de l'oxydation, recouvrait de manière assez significative les pics de résonance plasmon des deux types d'agrégats bimétalliques. Le plasmon dans les agrégats de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ était plus difficile à détecter car sa position théorique (environ 2,5 eV pour Au) est plus proche du ZLP. Par conséquent le signal du plasmon est noyé dans le signal de fond. En revanche l'observation des cartographies de résonances plasmons clairement détectées sur les agrégats de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ ont pu montrer que le plasmon s'étend de manière équivalente aux interfaces argent/carbone et argent/cobalt. Peu d'études ont été réalisées sur le sujet [80], seuls des calculs de structure électronique pourraient déterminer la distribution spatiale du plasmon dans les électrons du cobalt et nous éclairer sur ce phénomène.

Des mesures Kerr magnéto-optiques ont été également réalisées sur différents type d'agrégats (Co, CoAu, CoAg dans l'alumine) mais n'ont rien donné : le signal ferromagnétique des nanoparticules de petite taille (inférieure à 10 nm) étant très faible comparé à des couches de quelques nm, la mesure est donc beaucoup plus difficile. Seules des mesures sur un échantillon de $\text{Co}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}$ contenant une quantité importante d'agrégats, synthétisé par une autre source (à Grenoble), ont pu fournir des cycles d'hystérésis (mais très bruités) à différentes longueurs d'onde. Ce travail effectué en parallèle au CEA de Grenoble sera présenté en annexe.

Annexe A

Particules de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ synthétisées par une source magnétron

A.1 Contexte

Dans cette étude, les analyses optiques ont pu montrer que les agrégats de CoAg avaient une résonance plasmon bien plus marquée que les CoAu dans le domaine de tailles inférieures à la dizaine de nanomètres. Nous avons voulu exploiter cette propriété de forte résonance plasmon et étudier la réponse magnéto-optique d'agrégats de CoAg par effet Kerr à deux longueurs d'ondes différentes (en pratique en utilisant deux lasers : rouge et bleu). Au CEA de Grenoble, nous avons pu synthétiser des échantillons d'agrégats de CoAg à partir d'une cible pour magnétron de cobalt et d'argent (la stoechiométrie a été déterminée par des mesures EDX). L'intérêt de cette source d'agrégat est d'avoir accès à des taux de dépôt conséquents (plusieurs nm en 10 min de dépôt), que nous n'avions pas au PLYRA pendant la période allant du début 2015 jusqu'à la fin 2016. Le taux important d'agrégats nous intéresse pour effectuer des mesures de magnéto-optique, plus précisément d'effet Kerr que nous présenterons à la fin de cet annexe. Les mesures Kerr sur les agrégats de petite taille sont en effet difficiles : les tentatives de mesures d'agrégats (synthétisés au PLYRA de Lyon) effectuées au CEA de Grenoble, à l'université de Perpignan UPVD et au laboratoire Hubert Curien de St-Etienne ont globalement échoué par manque de signal (et donc de quantité suffisante d'agrégats). Nous avons pu seulement mesurer un signal suffisamment important sur des agrégats de $\text{Co}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}$ en matrice de nitrure de silicium synthétisés au CEA de Grenoble.

A.2 Méthode de synthèse

Ces agrégats de CoAg sont synthétisés par une source magnétron, avec une cible de cobalt/argent non commerciale. Le schéma détaillé de la source d'agrégats est disponible

dans la bibliographie [101]. Cette source permet seulement des dépôts multi-couche (pas de co-dépôt) mais atteint des taux de production d'agrégats très appréciables (plusieurs Angströms d'épaisseur équivalente par minute). La matrice de protection choisie pour cette étude est différente : il s'agit de nitrure de silicium (Si_3N_4), qui est un isolant diélectrique (donc non absorbant) et qui n'est pas composé d'oxygène comme l'alumine. C'est un matériaux qui convient donc théoriquement pour des mesures d'optiques (spectroscopie, effet Kerr) et de magnétisme. Sur la figure A.1 on peut voir la structure des échantillons : le substrat de silicium et la couche d'aluminium assurent une forte réflectivité pour les mesures d'effet Kerr (mesure en réflexion différente de l'effet Faraday qui est une mesure en transmission) tandis que le Si_3N_4 joue à la fois le rôle d'espaceur (entre les agrégats et l'aluminium) et de couche protectrice contre l'oxydation. Néanmoins le fait qu'il n'y ait pas de co-dépôt dans la source d'agrégats nous empêche de réaliser des échantillons avec un ombrage constitué uniquement de Si_3N_4 . Par conséquent, sans couche de référence (sur le même substrat), nous n'avons pas pu effectué des mesures de spectroscopie sur ces échantillons.

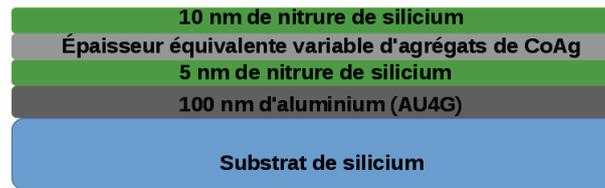


FIGURE A.1: Schéma d'un échantillon synthétisé sur la source magnétron : il s'agit d'une structure multi-couche sur silicium composée d'aluminium et d'une couche d'agrégat d'épaisseur équivalente variable (voir table A.2) prise en sandwich entre deux couches de nitrure de silicium

Nous avons pu mesurer la distribution de taille des agrégats in-situ grâce à un spectromètre à temps de vol ainsi que la quantité déposée avec une balance à quartz (voir figure A.2). La nomenclature des quatre échantillons (notés P1, P2, P3 et P4 par ordre croissant d'épaisseur déposée) ainsi que les diamètres des agrégats et leur épaisseur équivalente sont rassemblés dans le tableau A.2. Puisque la source ne permet pas d'effectuer de co-dépôt mais des échantillons multi-couche (voir figure A.1), alors les agrégats sont assez concentrés et des effets d'interactions dipôles-dipôles apparaissent (on les voit dans les mesures magnétiques en SQUID). Pour tenter de mesurer uniquement des effets intrinsèques liés aux particules, nous avons effectué plusieurs dépôts de différentes épaisseurs équivalentes afin de réduire les effets d'interactions.

Échantillon	diamètre (nm)	épaisseur éq. (nm)
P1	4,2	0,59
P2	4,0	1,05
P3	4,0	2,2
P4	4,3	4,4

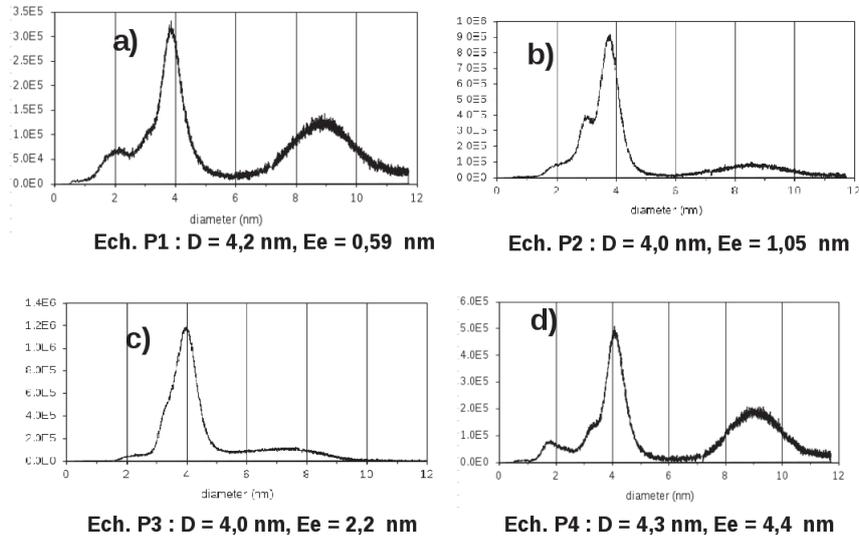


FIGURE A.2: Mesures des tailles des échantillons par temps de vol. Chaque échantillon est noté P_i avec $i = (1;4)$ pour chaque épaisseur équivalente et diamètre de particule. Le diamètre et l'épaisseur équivalente sont calculés à partir de la masse volumique du cobalt (majoritaire à 80% dans les particules)

A.3 Composition des agrégats

La composition nominale des agrégats étant relativement inconnue (cible magnétron non commerciale), des mesures EDX de la figure A.3 (à faible et fort grandissement) ont pu révéler la stœchiométrie des agrégats qui est environ $\text{Co}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}$, soit bien plus concentrées en cobalt que les agrégats étudiés au PLYRA.

A.4 Mesures magnétiques et interactions inter-agrégats

Les mesures de magnétométries permettent d'évaluer qualitativement l'importance des interactions dipôle-dipôle entre agrégats. Les interactions dipolaires entre agrégat sont estimables via des mesures FC/ZFC : on observe une augmentation de la température de blocage [102] quand les interactions (et donc les distances) entre agrégats augmentent (ou quand les agrégats se rapprochent les uns des autres). Une autre méthode de mesure consiste à utiliser le protocole IRM/DCD :

- la mesure IRM consiste à refroidir l'échantillon désaimanté au préalable puis d'appliquer un champ pendant un temps court (c'est-à-dire inférieur au temps caractéristique τ), puis de l'annuler et de mesurer le moment magnétique rémanent. L'opération est répétée pour plusieurs valeurs croissantes de champ.
- La mesure DCD s'effectue après l'IRM, l'échantillon est alors initialement complètement aimanté. De la même manière qu'une mesure IRM, un champ opposé est appliqué jusqu'à ce que l'échantillon soit aimanté dans le sens opposé à celui de l'état ini-

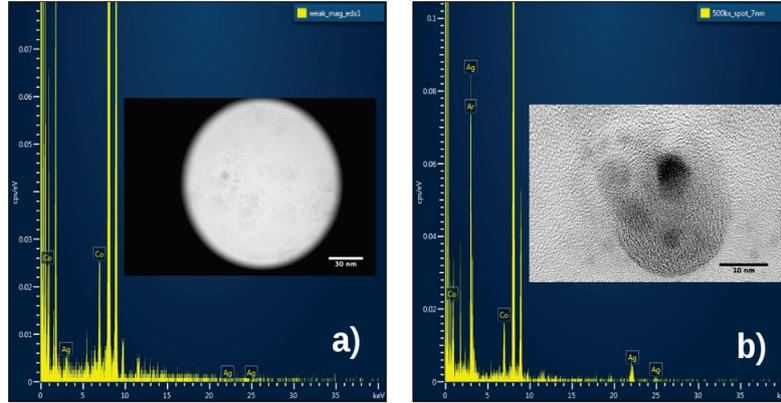


FIGURE A.3: Mesures TEM-EDX de particules de Co_xAg_{1-x} , sous 5 nm de Si_3N_4 , à faible et fort grandissement en a) et b) respectivement. On trouve avec une série de mesure $x \simeq 0,8$

tial.

En étudiant la différence du moment rémanent de l'assemblée $\Delta_m = (2IRM - DCD)/\mu_r$, valeur comprise entre -1 et 1 , on peut déterminer l'importance et le type d'interactions magnétiques mis en jeu [103] :

- $\Delta_m = 0$, pas d'interaction
- $\Delta_m < 0$, interactions démagnétisantes
- $\Delta_m > 0$, interactions magnétisantes

Sur la figure A.4 a) on voit que les températures maximums (proche des températures de blocages, cela dépend de la distribution de taille) augmentent fortement avec l'épaisseur équivalente déposée, il est donc évident que les particules de l'échantillon P1 sont bien plus séparées spatialement que celles de l'échantillon P2, P3 et P4. De plus sur la mesure du Δ_m de la figure A.4 b), on voit que l'amplitude Δ_m augmente avec l'épaisseur équivalente déposée. On peut facilement conclure que l'ordre croissant des échantillons contenant le moins d'interactions magnétiques respecte l'ordre croissant des épaisseurs équivalentes déposées, soient : P1, P2, P3 et P4.

On voit ici irrémédiablement l'apparition d'un facteur limitant : la quantité d'agrégats déposés. Si on veut mesurer les propriétés intrinsèques (ou individuelles) des agrégats, il est nécessaire de minimiser les interactions et donc la quantité d'agrégats déposés. Une autre solution est de réaliser un échantillon multi-couches, mais cela dépend du type de source d'agrégats et peut être très onéreux en temps d'expérimentation (tout dépend des méthodes de transport des échantillons ainsi que des sources de sublimation des matériaux).

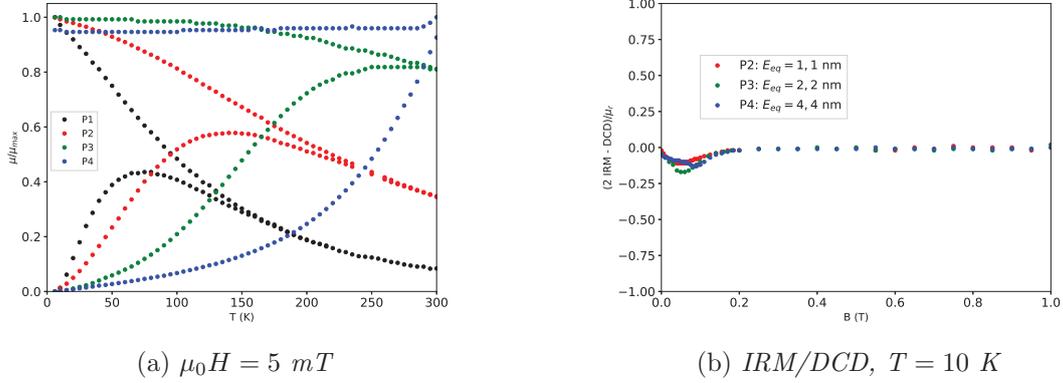


FIGURE A.4: Mesures SQUID sur chaque échantillon P_i d'agrégats de $\text{Co}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}$ en matrice de Si_3N_4 . En a) : Mesure ZFC/FC sous 5 mT. En b) : Mesures IRM/DCD, courbes de la différence Δ_m

A.5 Mesures d'effet Kerr magnéto-optique à différentes longueurs d'onde

A.5.1 Propriétés magnéto-optiques des matériaux

Les métaux magnétiques ont des propriétés magnéto-optiques régis par leur tenseur diélectrique. Le tenseur diélectrique d'un matériau $\epsilon_{i,j}$ (composantes cartésiennes) s'écrit comme une matrice (3x3) selon l'orientation de l'aimantation du matériau notée M_i selon l'axe x,y ou z (ici on choisit un système cubique donc les termes diagonaux $\epsilon_{i,i}$ notés ϵ sont égaux, par symétrie) :

$$\epsilon_{i,j} = \epsilon\delta_{i,j} + e_{i,j,k}Q_k(\omega)\frac{M_k}{M_s} \quad (\text{A.1})$$

avec $\delta_{i,j}$ le symbole de Kronecker, $e_{i,j,k}$ le symbole de Levi-Civita, M_s l'aimantation à saturation et Q_k la constante de Voigt (complexe) du matériau selon l'axe k (notation générale : on considère le vecteur de Voigt avec trois constantes Q_i , Q_j et Q_k). Le vecteur de Voigt est l'élément clé qui relie les propriétés optiques (tenseur diélectrique) aux propriétés magnétiques (aimantation) du matériau. Ses valeurs sont très faibles par rapport à l'élément diagonal ϵ , en général on a approximativement (c'est le cas du cobalt [104]) :

$$\frac{|Q|}{|\epsilon|} < 10^{-3} \quad (\text{A.2})$$

Les effets magnéto-optiques sont alors très faibles comparés aux propriétés diélectriques à champ nul et sont donc difficiles à mesurer.

A.5.2 Effet Kerr magnéto-optique

Une technique de mesure sur banc optique permet d'extraire les éléments hors diagonaux du tenseur diélectrique et donc l'aimantation relative ainsi que les constantes de Voigt : il s'agit de l'effet Kerr magnéto-optique (MOKE en anglais). Une mesure MOKE est une mesure en réflexion : une lumière polarisée linéairement est envoyée sur un échantillon réfléchissant et de part son aimantation, la polarisation incidente tourne d'un petit angle (rotation Kerr, de l'ordre de $\sim 1^\circ$) et le rapport entre les deux composantes du champ électrique incident (perpendiculaires à la direction de propagation) change : il s'agit de l'ellipticité Kerr. On note l'ellipticité η_K et la rotation Kerr θ_K . Ces deux grandeurs sont liées aux termes hors diagonaux du tenseur diélectrique par la relation (en incidence normale, choix de $M = M_x$) [105] :

$$\theta_K + i\eta_K \simeq \frac{\epsilon_{y,z}}{\sqrt{\epsilon(\epsilon - 1)}} = \frac{Q_x(\omega)M_x(\omega)/M_s}{\sqrt{\epsilon(\epsilon - 1)}} \quad (\text{A.3})$$

Le montage MOKE longitudinale (champ magnétique de l'électroaimant parallèle à l'échantillon) utilisé en incidence normale dans cette étude est classique : il utilise des polariseurs linéaires, un modulateur photo-élastique réglé à $f = 43$ kHz et une détection synchrone pour extraire trois grandeurs : l'intensité de la source laser, l'intensité modulée à la fréquence f (ellipticité η_K) et l'intensité modulée à la fréquence $2f$ (rotation θ_K). L'intensité du laser sur la photodiode doit être très stable pendant une mesure, dans le cas contraire on peut observer une dérive importante du signal (qui peut être due aux vibrations engendrées par l'électroaimant). Afin de pouvoir également contrôler la température de l'échantillon, ce dernier est plongé dans un cryostat (pouvant descendre en température jusqu'à 2 K). Les mesures ont été réalisées à basse température (5 K) pour minimiser au mieux le bruit thermique et avec une forte puissance laser pour augmenter le signal pendant une acquisition de η_K et θ_K lors d'un cycle en champ magnétique.

On voit sur la figure A.5.2 a) deux mesures d'ellipticité Kerr sur l'échantillon P4 (contenant le plus d'agrégats) à deux longueurs d'onde différentes : une à 455 nm (se rapprochant de la résonance plasmon de l'argent, situé vers 410 nm) et une autre à 632 nm (loin de la résonance plasmon). Bien que ce soient les seules mesures (parmi une série sur différents échantillons) qui ont donné un signal s'apparentant à des cycles en champ magnétique, on distingue clairement une dérive très importante du signal. La seule chose que l'on peut dire sur ces mesures d'ellipticité est que dans le cas où la lumière du laser est à 622 nm le cycle est ouvert tandis qu'à 455 nm le cycle est fermé. Sur la mesure SQUID du même échantillon sur la figure A.5.2 b), on distingue un cycle en champ magnétique ouvert, tout comme celui à 632 nm du A.5.2 a). Il semblerait que l'on détecte effectivement une sensibilité en longueur d'onde, bien qu'évidemment l'imprécision de la mesure nous empêche toute interprétation de cette différence observée dans les ouvertures de cycle.

Les mesures Kerr (ou Faraday, en transmission) pour des agrégats de petite taille (< 10 nm) est problématique : on voit bien que la méthode est globalement moins sensible que le SQUID et atteint vite sa limite de résolution. Pour des futures investigations

ANNEXE A. PARTICULES DE $\text{CO}_X\text{AG}_{1-X}$ SYNTHÉTISÉES PAR UNE SOURCE MAGNÉTRON

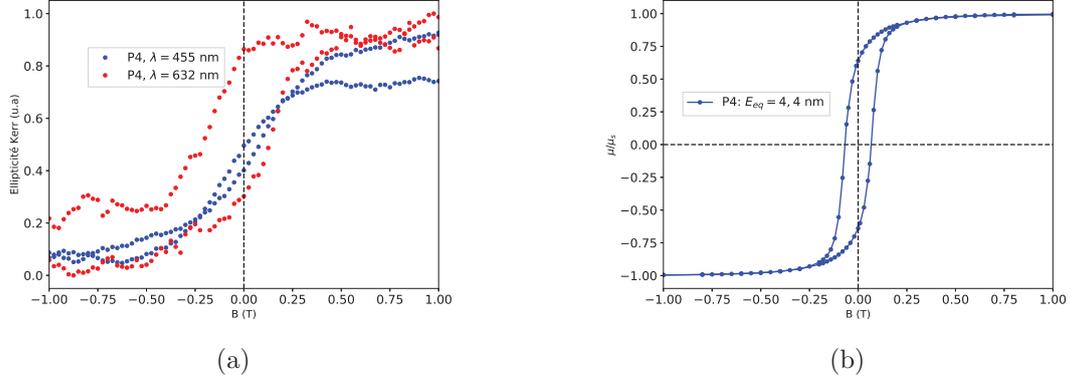


FIGURE A.5: *En a) : Mesures MOKE normalisées de l'ellipticité Kerr (sous cryostat à $T = 5\text{ K}$) de l'échantillon P4 (voir tableau A.2) avec deux lasers de différentes longueur d'onde : 632 nm et 455 nm. En b) : mesure SQUID du moment magnétique de P4 pendant un cycle en champ à $T = 10\text{ K}$*

en magnéto-optique des agrégats, on pourrait envisager des mesures d'absorptions de dichroïsme circulaire magnétique en lumière visible. Il s'agit d'une autre méthode qui permet de détecter des transitions dipolaires d'états électroniques de valences et de « sonder » spectralement le moment magnétique des agrégats comme cela a pu être fait pour des agrégats de Fe_xO_y [106] (détection de différentes phases magnétiques par MCD UV-Visible).

Bibliographie

- [1] Kathryn M. Mayer and Jason H. Hafner. Localized surface plasmon resonance sensors. *Chemical Reviews*, 111(6) :3828–3857, jun 2011.
- [2] Yun Wang and Evangelyn C. Alocilja. Gold nanoparticle-labeled biosensor for rapid and sensitive detection of bacterial pathogens. *Journal of Biological Engineering*, 9(1), oct 2015.
- [3] Longfei Ye Abdul Mohtasebzadeh and Thomas Crawford. Magnetic nanoparticle arrays self-assembled on perpendicular magnetic recording media. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(8) :19769–19779, aug 2015.
- [4] M. Kataja et al. Surface lattice resonances and magneto-optical response in magnetic nanoparticle arrays. *Nature Communications*, 6 :7072, may 2015.
- [5] Elisa Vallés Jose Garcia-Torres and Elvira Gómez. Synthesis and characterization of co@ag core-shell nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(6) :2189–2199, oct 2009.
- [6] Alvaro Mayoral et al. A novel co@au structure formed in bimetallic core@shell nanoparticles. *Chemical Communications*, 51(40) :8442–8445, 2015.
- [7] M. Pratap Singh et al. Electron microscopy of ag-(ni-o) core-shell nanowires. *Journal of Microscopy*, 255(3) :174–179, jun 2014.
- [8] Anna Elsukova et al. Structure, morphology, and aging of ag-fe dumbbell nanoparticles. *physica status solidi (a)*, 208(10) :2437–2442, jun 2011.
- [9] L. Wang et al. Localized surface plasmon resonance enhanced magneto-optical activity in core-shell fe-ag nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 107(9) :09B303, may 2010.
- [10] Lei Wang et al. Plasmonics and enhanced magneto-optics in core-shell co-ag nanoparticles. *Nano Letters*, 11(3) :1237–1240, mar 2011.
- [11] Juan B. González-Díaz et al. Plasmonic au/co/au nanosandwiches with enhanced magneto-optical activity. *Small*, 4(2) :202–205, feb 2008.
- [12] M. Kataja et al. N. Maccaferri. Effects of a non-absorbing substrate on the magneto-optical kerr response of plasmonic ferromagnetic nanodisks. *physica status solidi (a)*, 211(5) :1067–1075, apr 2014.
- [13] Nicolò Maccaferri et al. Polarizability and magnetoplasmonic properties of magnetic general nanoellipsoids. *Optics Express*, 21(8) :9875, apr 2013.

BIBLIOGRAPHIE

- [14] G. Armelles et al. V. V. Temnov. Active magneto-plasmonics in hybrid metal–ferromagnet structures. *Nature Photonics*, 4(2) :107–111, jan 2010.
- [15] R. Ferrando et al. Searching for the optimum structures of alloy nanoclusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 :640–649, 2008.
- [16] Baptiste Augu e and William L. Barnes. Collective resonances in gold nanoparticle arrays. *Physical Review Letters*, 101(14), sep 2008.
- [17] C. Xirouchaki and R. E. Palmer. Deposition of size-selected metal clusters generated by magnetron sputtering and gas condensation : a progress review. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1814) :117–124, jan 2004.
- [18] James A Greer. History and current status of commercial pulsed laser deposition equipment. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 47(3) :034005, 2014.
- [19] T. G. Dietz et al. Laser production of supersonic metal cluster beams. *The Journal of Chemical Physics*, 74(11) :6511–6512, jun 1981.
- [20] I. Karakaya and W. T. Thompson. The ag-co (silver-cobalt) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 7(3) :259–263, jun 1986.
- [21] H. et al. Okamoto. The au-co (gold-cobalt) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 6(5) :449–454, Oct 1985.
- [22] Riccardo Ferrando. Symmetry breaking and morphological instabilities in core-shell metallic nanoparticles. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 27(1) :013003, 2015.
- [23] Zeinab Kataya. *Effets de température sur les nanoparticules de CoAg : structure et effets de ségrégation*. PhD thesis, Université d’Orl ans, 2013.
- [24] R. Alayan et al. Morphology and growth of metal clusters in the gas phase : A transition from spherical to ramified structures. *Physical Review B*, 73(12), mar 2006.
- [25] J. L. Vialle et al. A cylindrical reflectron time-of-flight mass spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, 68(6) :2312–2318, jun 1997.
- [26] R. Alayan et al. 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, jul 2004.
- [27] David B. Williams and C. Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy*. Springer US, 2009.
- [28] Franck Lalo e Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu. *Mécanique quantique - Tome II*. Hermann, 2000.
- [29] Ludwig Reimer. *Scanning Electron Microscopy*. Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- [30] R.F. Egerton. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Springer US, 2011.
- [31] Sally Croft. Kaye and laby – tables of physical and chemical constants (15th edn). *Physics Bulletin*, 38(4) :149–149, apr 1987.

BIBLIOGRAPHIE

- [32] M. Díaz, L. Martínez, M. M. Ruano, D. Llamosa P, E. Román, M. García-Hernandez, C. Ballesteros, R. Fermento, A. Cebollada, G. Armelles, and Y. Huttel. Morphological, structural, and magnetic properties of co nanoparticles in a silicon oxide matrix. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(10) :5321–5333, jul 2011.
- [33] W. B. Pearson and George H. Vineyard. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys. *Physics Today*, 11(9) :36–36, sep 1958.
- [34] Arnaud Hillion. *Etude des propriétés magnétiques d'assemblées de nanoparticules de Co, FeRh et FeAu*. PhD thesis, Université de Lyon I, 2012.
- [35] T. Van Hoof E. E. Zhurkin and M. Hou. Nanoscale alloys and core-shell materials : Model predictions of the nanostructure and mechanical properties. *Physical Review B*, 75(22), jun 2007.
- [36] F. Dorfbauer et al. Nanostructure calculation of CoAg core-shell clusters. *Journal of Applied Physics*, 99(8) :08G706, apr 2006.
- [37] T. Van Hoof and M. Hou. Structural and thermodynamic properties of Ag-conanoclusters. *Physical Review B*, 72(11), sep 2005.
- [38] Abdiravuf A. Dzhurakhalov and Marc Hou. Equilibrium properties of binary and ternary metallic immiscible nanoclusters. *Physical Review B*, 76(4), jul 2007.
- [39] Yun-Hao Xu and Jian-Ping Wang. Magnetic properties of heterostructured co–au nanoparticles direct-synthesized from gas phase. *IEEE Transactions on Magnetics*, 43(6) :3109–3111, jun 2007.
- [40] Hector Calderon Yuping Bao and Kannan M. Krishnan. Synthesis and characterization of magnetic-optical co-au core-shell nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(5) :1941–1944, feb 2007.
- [41] Y.-H. Xu and J.-P. Wang. Direct gas-phase synthesis of heterostructured nanoparticles through phase separation and surface segregation. *Advanced Materials*, 20(5) :994–999, mar 2008.
- [42] P.M. Paulus et al. Magnetic properties of nanosized transition metal colloids : the influence of noble metal coating. *The European Physical Journal D*, 9(1) :501–504, dec 1999.
- [43] Elisa Vallés Jose Garcia-Torres and Elvira Gómez. Synthesis and characterization of co@ag core–shell nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(6) :2189–2199, oct 2009.
- [44] M.A. Lopez-Quintela J. Rivas, A.J. Garcia-Bastida and C. Ramos. Magnetic properties of co/ag core/shell nanoparticles prepared by successive reactions in microemulsions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 300(1) :185–191, may 2006.
- [45] S. S. Kalyan Kamal et al. Effect of chemical composition and co-core size on the magnetic and magneto-transport properties of CoyAg100-y core–shell nanocrystallites. *Journal of Experimental Nanoscience*, 11(18) :1426–1443, oct 2016.

BIBLIOGRAPHIE

- [46] Desiderio Kovar Michael A. Asoro and Paulo J. Ferreira. In situ transmission electron microscopy observations of sublimation in silver nanoparticles. *ACS Nano*, 7(9) :7844–7852, aug 2013.
- [47] Bruno Palpant. *Effets de taille dans la réponse optique d'agrégats de métaux nobles en matrice : étude expérimentale et interprétation théorique*. PhD thesis, Université de Lyon I, 1998.
- [48] J. Tuaille-Combes et al. Monitoring the core shell structure in bimetallic clusters : The case of CoAg. *Chemical Physics Letters*, 564 :65–68, mar 2013.
- [49] Matthieu Jamet. *Caractérisations structurale et magnétique d'agrégats de cobalt, fer et mixtes cobalt-argent noyés en matrice de niobium : étude des propriétés magnétiques d'un agrégat unique par magnétométrie à micro-SQUID*. PhD thesis, Université de Lyon I, 2001.
- [50] O. L. Krivanek C. C. Ahn, editor. *EELS Atlas : A Reference Collection of Electron Energy Loss Spectra Covering All Stable Elements*. Gatan, 1983.
- [51] Matthew D. Arnold Martin G. Blaber and Michael J. Ford. Search for the ideal plasmonic nanoshell : The effects of surface scattering and alternatives to gold and silver. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(8) :3041–3045, feb 2009.
- [52] Dilip D. Paul. Optical metamaterials : Fundamentals and applications. *Physics Today*, 63, 2010.
- [53] Michael Vollmer Uwe Kreibig. *Optical properties of metal clusters*. Springer, 1995.
- [54] Jean Lermé et al. Size dependence of the surface plasmon resonance damping in metal nanospheres. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(19) :2922–2928, oct 2010.
- [55] Jean Lermé. Size evolution of the surface plasmon resonance damping in silver nanoparticles : Confinement and dielectric effects. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(29) :14098–14110, jul 2011.
- [56] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 6 :4370–4379, Dec 1972.
- [57] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of transition metals : Ti, v, cr, mn, fe, co, ni, and pd. *Phys. Rev. B*, 9 :5056–5070, Jun 1974.
- [58] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [59] John David Jackson. *Classical electrodynamics*. Wiley, 3rd ed. edition, 1999.
- [60] C. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley Science Paperback Series, 1998.
- [61] Zhangrong Mei and Olga Korotkova. Random light scattering by collections of ellipsoids. *Optics Express*, 20(28) :29296, dec 2012.
- [62] Bruce T. Draine and Piotr J. Flatau. Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *Journal of the Optical Society of America A*, 11(4) :1491, apr 1994.

- [63] Martin Guy Salt Carsten Rockstuhl and Hans Peter Herzig. Application of the boundary-element method to the interaction of light with single and coupled metallic nanoparticles. *Journal of the Optical Society of America A*, 20(10) :1969, oct 2003.
- [64] P.C. Waterman. Matrix formulation of electromagnetic scattering. *Proceedings of the IEEE*, 53(8) :805–812, 1965.
- [65] M.I. Mishchenko. T-matrix theory of electromagnetic scattering by particles and its applications : a comprehensive reference database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 88(1-3) :357–406, sep 2004.
- [66] Wolfram Hergert and Thomas Wriedt, editors. *The Mie Theory*. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [67] Mélanie Gaudry. *Propriétés optiques d'agrégats mixtes de métaux de transition en matrice d'alumine : effets de taille et de composition*. PhD thesis, Université de Lyon I, 2002.
- [68] M. Gaudry et al. Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters. *Physical Review B*, 67(15), apr 2003.
- [69] B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, Inc., nov 2008.
- [70] Paolo Allia et al. Magnetic hysteresis based on dipolar interactions in granular magnetic systems. *Physical Review B*, 60(17) :12207–12218, nov 1999.
- [71] J. L. Garca-Palacios. On the statics and dynamics of magnetoanisotropic nanoparticles. In *Advances in Chemical Physics*, pages 1–210. John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [72] Alexandre Tamion et al. Accurate determination of the magnetic anisotropy in cluster-assembled nanostructures. *Applied Physics Letters*, 95(6) :062503, aug 2009.
- [73] F. Tournus and E. Bonet. Magnetic susceptibility curves of a nanoparticle assembly, i : Theoretical model and analytical expressions for a single magnetic anisotropy energy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(9) :1109–1117, may 2011.
- [74] M. Newville et al. LMFIT : Non-Linear Least-Square Minimization and Curve-Fitting for Python¶, September 2014.
- [75] Kenneth Levenberg. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Quarterly of Applied Mathematics*, 2(2) :164–168, jul 1944.
- [76] Edward Wolf et al., editor. *Josephson Junctions*. CRC Press, nov 2016.
- [77] John Clarke and Alex I. Braginski, editors. *The SQUID Handbook*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, may 2004.
- [78] V Dupuis et al. Magnetic assembled nanostructures from pure and mixed co-based clusters. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(22) :S2231–S2240, may 2004.

BIBLIOGRAPHIE

- [79] A. Tomou et al. Weak ferromagnetism and exchange biasing in cobalt oxide nanoparticle systems. *Journal of Applied Physics*, 99(12) :123915, jun 2006.
- [80] Ritesh Sachan et al. Ferroplasmons : Intense localized surface plasmons in metal-ferromagnetic nanoparticles. *ACS Nano*, 8(10) :9790–9798, oct 2014.
- [81] J. Nelayah et al. Direct imaging of surface plasmon resonances on single triangular silver nanoprisms at optical wavelength using low-loss EFTEM imaging. *Optics Letters*, 34(7) :1003, mar 2009.
- [82] Steven J. Barrow et al. Mapping bright and dark modes in gold nanoparticle chains using electron energy loss spectroscopy. *Nano Letters*, 14(7) :3799–3808, jul 2014.
- [83] Olivia Nicoletti et al. Three-dimensional imaging of localized surface plasmon resonances of metal nanoparticles. *Nature*, 502(7469) :80–84, oct 2013.
- [84] Olivia Nicoletti et al. Surface plasmon modes of a single silver nanorod : an electron energy loss study. *Optics Express*, 19(16) :15371, jul 2011.
- [85] Moussa N’Gom et al. Single particle plasmon spectroscopy of silver nanowires and gold nanorods. *Nano Letters*, 8(10) :3200–3204, oct 2008.
- [86] Søren Raza et al. Multipole plasmons and their disappearance in few-nanometre silver nanoparticles. *Nature Communications*, 6 :8788, nov 2015.
- [87] Jonathan A. Scholl et al. Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles. *Nature*, 483(7390) :421–427, mar 2012.
- [88] T. L. Ferrell et al. Analytical calculation of stopping power for isolated small spheres. *Physical Review B*, 35(14) :7365–7371, may 1987.
- [89] R. H. Ritchie. Plasma losses by fast electrons in thin films. *Physical Review*, 106(5) :874–881, jun 1957.
- [90] J. W. Gadzuk and E. W. Plummer. Field emission energy distribution (FEED). *Reviews of Modern Physics*, 45(3) :487–548, jul 1973.
- [91] S. J. Pennycook B. Rafferty and L. M. Brown. Zero loss peak deconvolution for bandgap EEL spectra. *Journal of Electron Microscopy*, 49(4) :517–524, jan 2000.
- [92] R. H. Fowler and L. Nordheim. Electron emission in intense electric fields. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 119(781) :173–181, may 1928.
- [93] F. De La Peña et al. hyperspy : Hyperspy 0.8, 2015.
- [94] Søren Raza et al. Multipole plasmons and their disappearance in few-nanometre silver nanoparticles. *Nature Communications*, 6 :8788, nov 2015.
- [95] Søren Raza et al. Blueshift of the surface plasmon resonance in silver nanoparticles studied with EELS. *Nanophotonics*, 2(2), jan 2013.
- [96] Nicolas Troc. *Etude des propriétés optiques de nanoparticules d’argent sondées par spectroscopies optique et électronique*. PhD thesis, Université de Lyon I, 2016.
- [97] Shima Kadkhodazadeh et al. Coexistence of classical and quantum plasmonics in large plasmonic structures with subnanometer gaps. *Applied Physics Letters*, 103(8) :083103, aug 2013.

BIBLIOGRAPHIE

- [98] Harald Kneipp Katrin Kneipp and Janina Kneipp. Probing plasmonic nanostructures by photons and electrons. *Chem. Sci.*, 6(5) :2721–2726, 2015.
- [99] Michio Inagaki and Feiyu Kang. Graphene derivatives : graphane, fluorographene, graphene oxide, graphyne and graphdiyne. *J. Mater. Chem. A*, 2(33) :13193–13206, 2014.
- [100] Peter A van Aken Carlos Diaz-Egea, Wilfried Sigle and Sergio I Molina. High spatial resolution mapping of surface plasmon resonance modes in single and aggregated gold nanoparticles assembled on DNA strands. *Nanoscale Research Letters*, 8(1) :337, 2013.
- [101] R. Morel et al. Growth and properties of cobalt clusters made by sputtering gas-aggregation. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics*, 24(1-3) :287–290, jun 2003.
- [102] M. Knobel et al. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials : A review on ideal and real systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(6) :2836–2857, 6 2008.
- [103] E. P. Wohlfarth. Relations between different modes of acquisition of the remanent magnetization of ferromagnetic particles. *Journal of Applied Physics*, 29(3) :595–596, mar 1958.
- [104] K. Mok et al. Magneto-optical coupling in ferromagnetic thin films investigated by vector-magneto-optical generalized ellipsometry. *Physical Review B*, 84(9), sep 2011.
- [105] Alexander Yaresko Victor Antonov, Bruce Harmon. *Electronic Structure and Magneto-Optical Properties of Solids*. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [106] F. Pineider et al. G. Campo. Magneto-optical probe for investigation of multiphase fe oxide nanosystems. *Chemistry of Materials*, 27(2) :466–473, jan 2015.