



**HAL**  
open science

# Ségrégation au sein de nanoparticules bi-métalliques à l'échelle atomique au travers d'une double approche théorique et expérimentale

Grégoire Breyton

► **To cite this version:**

Grégoire Breyton. Ségrégation au sein de nanoparticules bi-métalliques à l'échelle atomique au travers d'une double approche théorique et expérimentale. Physique [physics]. Université Paris Cité, 2023. Français. NNT : 2023UNIP7141 . tel-04591287

**HAL Id: tel-04591287**

**<https://theses.hal.science/tel-04591287v1>**

Submitted on 28 May 2024

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

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

École doctorale n° 594 : Physique en Ile-de-France

## THÈSE

pour obtenir le grade de docteur en Physique délivré par

**Université Paris Cité**

**Spécialité doctorale “Science des Matériaux et Matière Condensée”**

*dirigée par Christian RICOLLEAU et Hakim AMARA*

*présentée et soutenue publiquement le 15 décembre 2023 par*

**Grégoire BREYTON**

### **Ségrégation au sein de nanoparticules bi-métalliques à l'échelle atomique au travers d'une double approche théorique et expérimentale**

**Devant le Jury composé de :**

<b>Christine GOYHENEX,</b>	Chargée de recherche/HDR-IPCMS	Rapporteur
<b>Claude HENRY,</b>	Directeur de recherche-CINaM	Rapporteur
<b>Pascale BAYLE-GUILLEMOT,</b>	Directeur de recherche-CEA Grenoble	Examineur
<b>Geoffroy PREVOT,</b>	Directeur de Recherche-Sorbonne Univ.	Examineur
<b>Hakim AMARA,</b>	Directeur de Recherche-ONERA	Co-directeur de thèse
<b>Christian RICOLLEAU,</b>	Professeur-Univ. Paris Cité	Directeur de thèse

**Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ) / Laboratoire d'Etude des Microstructures (LEM)**

UMR CNRS-Univ. Paris Cité (7162) / UMR CNRS-ONERA (104)



# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>v</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xv</b>
<b>1</b>	<b>7</b>
1.1 Etat de l'art sur les systèmes bimétallique Au-Cu et Ni-Al en catalyse et en microscopie électronique environnementale . . . . .	8
1.2 Références . . . . .	31
<b>2 Outils et techniques de synthèse et de caractérisation des propriétés structurales des nanoparticules bimétalliques</b>	<b>39</b>
2.1 Microscopie électronique en transmission . . . . .	40
2.2 Synthèse de nanoparticules par Dépôt par Laser Pulsé (PLD) . . . . .	59
<b>3 Approche Théorique : Simulations Monte Carlo du système Au-Cu par un potentiel SMA semi-empirique</b>	<b>69</b>
3.1 Modèle SMA . . . . .	70
3.2 Etude des surfaces $Au_xCu_{1-x}$ . . . . .	80
3.3 Etudes de nanoparticules $Au_xCu_x$ . . . . .	95
3.4 Conclusion . . . . .	103
3.5 Références . . . . .	104
<b>4 Etude de la ségrégation de l'or au sein de nanoparticules octaédriques par microscopie électronique</b>	<b>107</b>
4.1 Synthèse de nanoparticules facettées . . . . .	108
4.2 Méthodologie des mesures . . . . .	116
4.3 Résultats Expérimentaux . . . . .	118
4.4 Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux . . . . .	128

4.5	Le cas particulier AuCu . . . . .	135
4.6	Conclusion . . . . .	146
<b>5</b>	<b>Etude théorique et expérimentale de nanoparticules Ni-Al</b>	<b>147</b>
5.1	Synthèse de nanoparticules Ni-Al . . . . .	148
5.2	Simulations numériques du système Ni-Al à l'échelle atomique . . . . .	153
5.3	Conclusion . . . . .	159
5.4	Références . . . . .	159
5.5	Conclusion et perspectives . . . . .	162

# Liste des figures

1.1	(a) Diagramme de phase de Au-Cu massif par Okamoto <i>et al.</i> OKAMOTO et collab. [1987], (b) Diagramme de phase avec extrapolation théorique à basse température par Fedorov et Volkov FEDOROV et VOLKOV [2016]. . . . .	9
1.2	Schéma des phases ordonnées de Au-Cu. . . . .	10
1.3	Concentration effective en or ( $x_1$ and $x_2$ ) pour les plans de surfaces (noir) et de sous-surfaces (blanc) d'un film Au-Cu pour sept compositions nominales ( $x_b$ ) différentes orientés selon (111) McDAVID et FAIN [1975]. . . . .	11
1.4	Concentration en or des trois premiers plans Au1, Au2 et Au3 d'un cristal AuCu <sub>3</sub> orientés selon [100] pour quatre gammes de température différentes et selon plusieurs auteurs d'après MROZ [2005]. . . . .	12
1.5	Évolution du profil de ségrégation pour du AuCu orienté selon (100) en fonction de la température d'après TERSOFF [1990]. . . . .	13
1.6	Exemples du comportement oscillatoire de la ségrégation de l'or dans AuCu <sub>3</sub> d'après (a) HAYOUN et collab. [1998], (b) HOU et EL AZZAOUI [1997] et (c) REICHERT et DOSCH [1996]. . . . .	14
1.7	Exemples de l'évolution de la quantité d'or à la surface (1st layer / X1) et sur le plan inférieur (2nd layer / X2) d'un cristal AuCu <sub>3</sub> en fonction de la température selon . . .	16
1.8	Comparaison entre les mesures de BANGWEI et collab. [2005] (noir) et les calculs de TERSOFF [1990] (orange). . . . .	17
1.9	Mesures d'activité pour l'oxydation du CO à 0°C de NPs d'Au supportées par différents oxydes LOPEZ et collab. [2004]. . . . .	20
1.10	(a) Courbes de conversion du CO en fonction de la température pour différentes compositions de Cu-Au. (b) Courbes de la sélectivité en CO en fonction de la température pour différentes compositions de Cu-Au LIU et collab. [2011]. . . . .	20
1.11	Courbes de conversion du butadiène en fonction du temps à 75°C pour différentes compositions de NPs Au-Cu d'après DELANNOY et collab. [2014]. . . . .	21

1.12 Liquidus et solidus pour Au-Cu massif et NPs de 10 et 4 nm de forme cubique et octaèdre tronqué d'après <b>GUISBIERS et collab. [2014]</b> . . . . .	22
1.13 Ségrégation de l'or à la surface de nanoparticule Au-Cu en fonction de l'orientation cristallographique et de la taille d'après <b>LI et collab. [2016a]</b> . . . . .	24
1.14 Image TEM de nanoparticules Au-Cu et cartographie chimique avec utilisation d'un filtre en énergie d'après <b>ASCENCIO et collab. [2006]</b> . (a) Image HAADF des NPs. (b) Spectre EDX des NPs. (c) Cartographie des éléments présents. . . . .	25
1.15 Mesure de la ségrégation d'or d'une NP AuCu d'après <b>GUISBIERS et collab. [2014]</b> . (a) Image STEM HAADF de la NP avec le coeur enrichie en cuivre et la coquille d'or. (b), (c) et (d) répartition de l'or (vert) et du cuivre (rouge) au sein de la particule par imagerie EDX. (e) Quantité d'or (jaune) et de cuivre (rouge) le long de la NP. La coquille est riche en or et le coeur en cuivre. . . . .	26
1.16 Image TEM de nanocubes AuCu synthétisés par voie chimique d'après <b>PRUNIER et collab. [2015]</b> . . . . .	26
1.17 Diagramme de phase de Ni-Al par <b>BOCHENEK et BASISTA [2015]</b> . . . . .	27
1.18 Evolution de la concentration en aluminium de la surface orientée selon (100) d'un échantillon de NiAl sur deux mois. Plusieurs recuits ont été effectués au cours du temps d'après <b>MULLINS et OVERBURY [1988]</b> . . . . .	29
1.19 Image HRTEM de l'oxydation d'un nano-rod. (d) Formation de l'empilement de couche d'oxyde et de cavité d'après <b>WANG et collab. [2015]</b> . . . . .	30
2.1 Illustration des différentes interactions électrons-matière au sein d'un matériau dans un microscope électronique à transmission. . . . .	44
2.2 Schéma d'un microscope électronique à transmission. . . . .	45
2.3 Schéma des différentes technologies de canon à électrons. . . . .	46
2.4 Super-TEM ARMF200 JEOL présent au laboratoire MPQ. . . . .	47
2.5 Schéma du fonctionnement d'une lentille. . . . .	48
2.6 Système condenseur d'un microscope électronique à transmission. . . . .	49
2.7 Illustration des différences entre le mode diffraction (a) et le mode image (b). . . . .	50
2.8 Schéma de l'aberration chromatique d'une lentille . . . . .	51
2.9 Schéma d'un monochromateur de Teimeijer et al. . . . .	52
2.10 Schéma de l'aberration sphérique d'une lentille . . . . .	53
2.11 Schéma de l'astigmatisme d'une lentille . . . . .	54

2.12 Simulation JEMS de la fonction de totale transfert totale $T_M(u)$ (noir) ainsi que de sa composante temporelle $E_c(u)$ (bleu) et spatiale $E_s(u)$ (vert). (a) Microscope sans correcteur, $C_s = 0.5mm$ , $\Delta f = -43.4nm$ (défocalisation de Scherzer). (b) Microscope corrigé muni d'un Cold FEG, $C_s = 0.005mm$ , $\Delta f = -0.5nm$ . Les traits rouges représentent les distances interréticulaires résolues par le microscope d'un échantillon AuCu (provenant des thèse d'Adrien Chmielewski et d'Hélène Prunier). . . . .	56
2.13 Schéma illustrant le principe et le fonctionnement de l'imagerie HAADE. (a) Schéma optique du microscope en mode convergent ou balayage (STEM). (b) Illustration du détecteur annulaire HAADE, de l'angle de convergence $\alpha$ et des demi angles de collection $\beta_1$ et $\beta_2$ . . . . .	57
2.14 (a) Fonctionnement et position au sein du microscope électronique du détecteur EDX. (b) illustration de la théorie sur laquelle repose la spectroscopie EDX. (c) exemple d'un spectre EDX en microscopie électronique. . . . .	58
2.15 Récapitulatif de l'énergie des différents rayon X émis par l'ensemble de atomes lorsque irradiés par des électrons incidents. . . . .	59
2.16 Photo et description du bâti de synthèse. . . . .	60
2.17 Schéma et fonctionnement de la synthèse PLD. . . . .	60
2.18 Schéma du carrousel de cibles de métaux purs. . . . .	61
2.19 Effet du laser sur la surface des cibles . . . . .	62
2.20 Mesure de la quantité de matière ablatée en utilisant une balance à quartz. . . . .	63
2.21 Laser eximer COMPex pro 102F utilisé pour la croissance des nanomatériaux. . . . .	64
2.22 Schéma du chemin optique reliant le faisceau aux cibles. . . . .	64
2.23 Illustration de la surface de la cible ablatée par le laser avec aucun moteur (a), un seul moteur sur le carrousel (b), un seul moteur sur le second miroir du chemin optique (c), les 2 moteurs (d). . . . .	65
2.24 Schéma du modyblock utilisé pur la synthèse. A gauche, face avant avec le positionnement de la grille de microscopie. A droite, face arrière, laissant apparaître le filament en tungstène utilisé pour chauffer l'échantillon ainsi que le thermocouple, permettant d'en mesurer la température. . . . .	66
2.25 Photo du plasma éjecté (plume) après un tir de laser sur une cible de nickel (gauche), d'aluminium (droite). . . . .	67
3.1 (a) Forme théorique de Wulff pour une NP à l'équilibre thermodynamique. (b) Image haute résolution au microscope électronique d'une NP d'or pure produite par voie physique. . . . .	75



3.2	Montée (rouge) et descente (noir) en température d'un cristal CFC d' $\text{Au}_3\text{Cu}$ composé de 700 atomes à l'état massif. . . . .	76
3.3	Représentation de la ségrégation d'un atome B (bleu) dans une matrice d'un élément A (vert). (a) Matrice de A avec un atome de B sur le plan central. (b) Matrice de A avec un atome de B à sa surface. . . . .	77
3.4	Calculs des énergies de ségrégation d'un atome d'or dans une matrice de cuivre (a et b), d'un atome de cuivre dans un empilement d'or (b et d) pour trois empilements de surface (111), (110) et (100), par SMA (a et b) et DFT (c et d). Les calculs DFT proviennent du travail de Hazar Guesmi (ICGM, CNRS). . . . .	79
3.5	Evolution de la concentration en or pour des empilements de 11 et 35 plans en dessous de la température critique, 150 K, pour (a et b) (100), (c et d) (110) et (e et f) (111). . . . .	82
3.6	Composition effective en or des quatres premiers plans pour un empilement de 11 (a) et 35 plans (b). Répartition de l'or au sein des trois structures $\text{AuCu}_3$ (rouge), $\text{AuCu}$ (bleu) et $\text{Au}_3\text{Cu}$ (vert) à 150K pour les de empilements pour des empilements de 11 (c) et 35 plans (d). (e), (f) et (g) : Schéma des phases $\text{L1}_0$ et $\text{L1}_2$ ainsi que de la composition chimique associée pour les plans (111). . . . .	85
3.7	Evolution de la concentration en or pour les différents plans d'une couche mince de 11 plans (a) et 35 plans (b) selon [100]. Répartition de l'or au sein de couche mince de 11 plans (c) et 35 plans (d) orientée selon [100] pour trois compositions fixées à 150 K. Représentation des plans (100) au sein des trois phases cubiques (e) $\text{AuCu}_3$ , (f) $\text{AuCu}$ et (g) $\text{Au}_3\text{Cu}$ . . . . .	86
3.8	Mise en évidence de l'influence des variants de la phase $\text{L1}_0$ selon [100]. Evolution de la concentration en or pour les cinq premiers plans d'une couche mince de 35 plans construire selon le variant V1 (a) et selon le variant V2 (b). Répartition de l'or au sein de couche mince de 35 plans orientée selon [100] pour trois compositions fixées ( $\text{AuCu}_3$ (rouge), $\text{AuCu}$ (bleu) et $\text{Au}_3\text{Cu}$ (vert)) et en fonction du variant V1 (c) et V2 (d), à 150 K. Représentation des deux variants possibles pour la phase $\text{L1}_0$ $\text{AuCu}$ , V1 (e) et V2 (f). . . . .	88
3.9	Evolution de la concentration en or pour les différents plans d'une couche mince de 11 plans (a) et 35 plans (b) orientée selon (110). Répartition de l'or au sein de couche mince de 11 plans (c) et 35 plans (d) selon (110) pour trois compositions fixées à 150K. Représentation des plans selon (110) et de leur concentration en or au sein des trois phases cubiques (e) $\text{AuCu}_3$ , (f) $\text{AuCu}$ et (g) $\text{Au}_3\text{Cu}$ . . . . .	90

3.10 Arrangement des atomes au sein de plans orientés selon (a) (111), (b) (100) et (c et d) (110). . . . .	91
3.11 Représentation des deux variants possibles pour la phase $L1_0$ AuCu selon (110). . . . .	91
3.12 Evolution de la répartition de l'or au sein d'empilements de 11 et 35 plans pour les quatre premiers plans orientés selon (100) (a et b), (110) (c et d) et (111) (e et f), au dessus de la température critique (350K). . . . .	93
3.13 Répartition de l'or au sein d'empilement de plans (100) (a et b), (110) (c et d) et (111) (e et f) pour AuCu, AuCu <sub>3</sub> et Au <sub>3</sub> Cu au dessus de la température critique à 350 K. . . . .	95
3.14 Modélisation de nanoparticules octaédriques de (a) 405, (b) 1289 et (c) 4033 atomes. La colorisation des atomes est faite en fonction de la coordinence de ces derniers selon l'échelle donnée par (d). . . . .	96
3.15 Détermination des températures de fusion des NPs octaédriques pour différentes compositions. . . . .	97
3.16 Détermination des températures critiques une NP octaédrique pour 4033 atomes. . . . .	98
3.17 Evolution de la répartition de l'or au sein de nanoparticules octaédriques de (a) 405, (c) 1289 et (e) 4033 atomes à 150 K. Evolution de la composition en or des facettes (111) (violet) et (100) (jaune) pour des NPs de (b) 405, (d) 1289 et (f) 4033 atomes. . . . .	99
3.18 Evolution de la répartition de l'or au sein de nanoparticules octaédriques de (a) 405, (c) 1289 et (e) 4033 atomes à 400 K. . . . .	102
3.19 Evolution de la quantité d'or en surface et en sous surface de NPs octaédriques pour différentes compositions . . . . .	103
4.1 (a) Image STEM HAADF Haute Résolution de particules Au-Cu lors d'une croissance sur un film amorphe de carbone. (b) Nanoparticule maclée présente sur cet échantillon. . . . .	108
4.2 Schéma de la croissance d'une maille AuCu sur une maille NaCl. . . . .	109
4.3 Edward Auto 306 thermal evaporator utilisé pour déposer une fine couche de carbone sur les particules fraîchement synthétisées. (a) Vue de face de l'appareil. (b) Vue du dessus de l'appareil. (c) Chambre de dépôt du carbone. (d) Placement de la tranche de NaCl comportant les NPs dans le chambre de dépôt. . . . .	111
4.4 Morceau de NaCl clivé. (a) Directement après synthèse, (b) après dépôt d'un film de carbone et (c) comparaison avant et après le dépôt de carbone. L'assombrissement du papier filtre nous renseigne sur la quantité de carbone déposée. . . . .	112

4.5	Dispositif expérimental permettant le transfert des particules du NaCl à la grille de microscopie en molybdène. Les Figures (a) et (b) montrent la potence servant à fixer la coupelle remplie d'eau distillée. La Figure (c) zoom sur le support sur lequel reposent les grilles en molybdène et le sel. La Figure (d) met en avant la canne servant à immobiliser le tout. . . . .	113
4.6	Schématisation du transfert des NPs présentes sur un morceau de NaCl à une grille de microscopie recouverte d'un film de carbone amorphe. . . . .	114
4.7	Nanoparticules synthétisées par PLD et épitaxiées sur un monocristal de NaCl chauffé à 400°C. . . . .	115
4.8	(a) Image STEM HAADF Haute résolution d'un échantillon AuCu brut de croissance. (b) Image STEM HAADF Haute résolution d'un échantillon d'AuCu après un recuit de 15h à 400 C. (c) et (d) Répartition de la taille des NPs AuCu respectivement. . . . .	115
4.9	(a) Image STEM HAADF Haute Résolution d'un échantillon AuCu détaillant les différentes étapes de détermination de la composition chimique des particules. Les carrés vert et bleu représentent les zones qui seront analysées chimiquement par EDX. L'analyse chimique EDX plan par plan d'une particule sera effectuée le long de la ligne rouge. (b) Spectre EDX d'un point d'analyse d'un <i>line scan</i> le long de la ligne rouge. (c) La vue de dessus correspond à la projection d'une telle NP selon l'axe de zone [101]. Les points rouge sont les points d'analyse EDX. La vue de côté est une vue de coupe montrant le faisceaux d'électrons traversant la particules sous la forme d'une colonne, grâce au phénomène de channelling. . . . .	116
4.10	(a) Image STEM d'une nanoparticule Au <sub>85</sub> Cu <sub>15</sub> selon [110] ainsi que sa diffraction révélant des plans selon la direction [200]. (b) Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 de la NP le long du trait bleu. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule en or. . . . .	119
4.11	(a) Image STEM HAADF Haute Résolution d'une nanoparticule Au <sub>80</sub> Cu <sub>20</sub> selon [110] ainsi que sa diffraction révélant des plans selon la direction [111]. (b) Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 de la NP le long du trait bleu. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule. . . . .	120
4.12	(a) Image STEM HAADF Haute résolution d'une nanoparticule Au <sub>30</sub> Cu <sub>70</sub> selon [110] ainsi que sa diffraction révélant des plans selon la direction [100]. (b) Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 de la NP le long du trait bleu. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule. . . . .	122

4.13 (a) Image STEM d'une nanoparticule $Au_{30}Cu_{70}$ selon [011] ainsi que sa diffraction révélant des plans selon la direction [111]. b) Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 de la NP le long du trait bleu. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule. . . . .	123
4.14 (a) Image STEM HAADF Haute Résolution d'une nanoparticule $Au_3CuLi_2$ selon [110] ainsi que sa diffraction révélant des plans selon la direction [100]. b) Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 de la NP le long du trait bleu. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule en or. . . . .	124
4.15 (a) Image STEM HAADf Haute Résolution d'une nanoparticule $Au_3CuLi_2$ selon [110] ainsi que sa diffraction révélant des plans selon la direction [111]. b) Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 de la NP le long du trait bleu. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule en or. . . . .	125
4.16 (a) Image STEM d'une nanoparticule $AuCu_3Li_2$ selon [011] ainsi que sa diffraction révélant des plans selon la direction [100]. b) Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 de la NP le long du trait bleu. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule en or. . . . .	126
4.17 Représentation de tous les "line scan" possibles pour des plans (a) selon (100) et (b) selon (111) dans le cas d'une NP de 4033 atomes. . . . .	128
4.18 Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 d'une NP $Au_{80}Cu_{20}$ désordonnée pour les plans selon (111) orientée selon l'axe de zone [110]. Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 d'une NP $Au_{85}Cu_{15}$ désordonnée pour les plans selon (100). Le trait épais désigne la mesure expérimentale. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule. Les traits semi-transparents représentent tous les <i>line-scan</i> possibles pour la famille de plan choisie. . . . .	131
4.19 Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 de deux NPs $Au_{30}Cu_{70}$ CFC pour les plans selon (111) et (100) orientées selon l'axe de zone [110]. Le trait épais désigne la mesure expérimentale. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule. Les traits semi-transparents représentent tous les <i>line-scan</i> possibles pour la famille de plan choisie. . . . .	132
4.20 Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 d'une NP $Au_{85}Cu_{15}Li_2$ pour les plans selon (111) et (100) orientée selon l'axe de zone [110]. Le trait épais désigne la mesure expérimentale. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule. Les traits semi-transparents représentent tous les <i>line-scan</i> possibles pour la famille de plan choisie. . . . .	134

4.21	Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 d'une NP Au <sub>15</sub> Cu <sub>85</sub> pour les plans orientés selon (111) orientée selon l'axe de zone [110]. Le trait épais désigne la mesure expérimentale. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule. Les traits semi-transparents représentent tous les <i>line-scan</i> possibles pour la famille de plan choisie. . . . .	135
4.22	Image STEM HAADF haute résolution d'une NP Au <sub>60</sub> Cu <sub>40</sub> selon l'axe de zone [100] ainsi que sa diffraction globale. . . . .	136
4.23	Schémas reprenant les différentes configurations pour la phase L1 <sub>0</sub> selon [001], [010], et [100] ainsi que pour la phase L1 <sub>2</sub> . Une vue de dessus ainsi que les diffractions associés sont également présentés. Les réflexions de structure d'ordre supérieur ne sont pas représentés. . . . .	137
4.24	Image STEM HAADF haute résolution d'une NP Au <sub>60</sub> Cu <sub>40</sub> selon l'axe de zone [100] ainsi qu'une diffraction de son coeur et de sa coquille. . . . .	139
4.25	Simulation d'une image STEM HAADF haute résolution d'une NP Au <sub>60</sub> Cu <sub>40</sub> selon l'axe de zone [100] réalisée à partir de nos calculs SMA ainsi que sa diffraction totale. . . . .	140
4.26	Simulation d'une image STEM d'une NP Au <sub>60</sub> Cu <sub>40</sub> selon l'axe de zone [100] réalisée à partir de nos calculs SMA ainsi qu'une diffraction de son coeur et de sa coquille. . . . .	141
4.27	Exemple d'une particule de composition proche de AuCu arborant les mêmes propriétés que la NP étudiée précédemment. . . . .	142
4.28	Exemple d'une particule de composition proche de AuCu arborant les mêmes propriétés que la NP étudiée précédemment. . . . .	143
4.29	Exemple d'une particule de composition proche de AuCu arborant les mêmes propriétés que la NP étudiée précédemment. . . . .	144
4.30	Exemple d'une particule de composition proche de AuCu arborant les mêmes propriétés que la NP étudiée précédemment. . . . .	145
5.1	Images HRTEM d'échantillon Ni <sub>3</sub> Al synthétisés à une température de (a) 300°C et (b) 400°C ainsi que leurs spectres EDX associés. . . . .	149
5.2	Images HRTEM d'échantillon (a) Ni <sub>3</sub> Al et (b) NiAl synthétisés à une température de 350°C ainsi que leurs spectres EDX associés. L'image (c) correspond à un zoom de l'image (b). La distribution de taille des NPs NiAl est donnée par l'histogramme (d). . . . .	150
5.3	Images HRTEM d'échantillon Ni <sub>3</sub> Al synthétisés à une température de 350°C recuit à 600°C dans un bâti sous vide pendant (a) 10 h et (b) 30 h ainsi que leurs histogrammes de taille associés. . . . .	151

---

5.4	Images HRTEM d'échantillon Ni <sub>3</sub> Al et NiAl brut de croissance. Des diffractions de l'ensemble ainsi que de différentes parties spécifiques des NPs sont également visibles. Les EDX associés à chaque particule se trouvent en dessous de chacune d'entre elles. . . . .	152
5.5	Images HRTEM d'échantillon Ni <sub>3</sub> Al après un recuit de 10 h à 600°C. Des diffractions de l'ensemble ainsi que de différentes parties spécifiques de la NP sont également visibles. Le spectre EDX associé à la particule est également présenté. . . . .	153
5.6	Énergies de ségrégation calculées en DFT (a) d'un atome de nickel dans une matrice d'aluminium et (b) d'un atome d'aluminium dans une matrice de nickel pour les cinq premières couches d'un empilement de surfaces infinies selon (100). Les résultats pour le potentiel MEAM sont présentés en (c) et (d). . . . .	155
5.7	Simulations Monte Carlo montrant l'évolution de la répartition d'atomes de nickel et d'aluminium au sein d'empilement de surfaces infinies selon [100] et de stoechiométrie NiAl. (a) Etat initial. (b) Etat intermédiaire. (c) Etat final. . . . .	156
5.8	Nanoparticules Ni <sub>3</sub> Al de 405, 1289 et 4033 atomes calculées à partir d'un potentiel MEAM provenant de MAHATA et collab. [2022] à 500 K. . . . .	157
5.9	Nanoparticules NiAl de 405, 1289 et 4033 atomes calculées à partir d'un potentiel MEAM provenant de MAHATA et collab. [2022] à 500 K. . . . .	158



# Liste des tableaux

2.1	Comparatif des propriétés des différents types de canon à électrons. . . . .	46
2.2	Exemple d'une séquence de dépôt pour la synthèse de nanoparticules AuCu de 0.7 nm. . . . .	67
3.1	Valeurs des quatre paramètres du potentiels SMA pour l'or et le cuivre purs. . . . .	71
3.2	Propriétés physiques de l'or et du cuivre sur lesquelles les paramètres SMA sont ajustés. . . . .	71
3.3	Valeurs des énergies de mise en solution SMA et expérimentale pour de l'or comportant un atome de cuivre Au(Cu) et du cuivre comportant un atome d'or Cu(Au). Les valeurs expérimentales proviennent de <b>HULTGREN et collab. [1973]</b> . . . . .	72
3.4	Valeurs des quatre paramètres du potentiels SMA pour l'alliage or-cuivre. . . . .	72
3.5	Énergies de surface pour les métaux purs Au et Cu pour différentes orientations. Les valeurs expérimentales sont tirées de <b>L.VITOS et collab. [1998]</b> . . . . .	74
3.6	Températures de transition ordre-désordre pour différentes concentrations Au-Cu massif. . . . .	77
3.7	Températures de transition ordre-désordre (en K) pour différentes orientations et compositions Au-Cu. . . . .	80
3.8	Compilation des températures de fusion de nanoparticules de 405, 1289 et 4033 atomes pour trois compositions AuCu <sub>3</sub> , AuCu et Au <sub>3</sub> Cu. . . . .	97
5.1	Énergies de surface pour les métaux purs nickel et aluminium pour différentes orientations. Les valeurs expérimentales sont tirées de <b>L.VITOS et collab. [1998]</b> . . . . .	154
5.2	Propriétés physiques de du nickel et de l'aluminium déterminées expérimentalement par <b>KITTEL [1995]</b> et provenant du potentiel MEAM de <b>MAHATA et collab. [2022]</b> . . . . .	154





# Abstract

## **Ségrégation au sein de nanoparticules bi-métalliques à l'échelle atomique au travers d'une double approche théorique et expérimentale.**

L'analyse des matériaux à l'échelle nanométrique pour des applications en condition réelles reste un challenge considérable à l'heure actuelle. Compte tenu de l'intime relation entre la structure de la matière condensée et ses propriétés physico-chimiques, on ne peut prétendre comprendre ou exploiter un nanomatériau si on ne connaît pas sa dynamique structurale dans son milieu naturel ou d'application. Une des applications les plus connues des nanoparticules bi-métalliques (NPs) se situe dans le domaine de la catalyse, avec pour fonction de favoriser et accélérer la cinétique de réactions chimiques spécifiques. Toutefois, ces réactions sont essentiellement des réactions de surfaces. De ce fait, afin de décrire et de comprendre le plus précisément possible les interactions existantes de ces catalyseurs métalliques et l'environnement avec lesquels ils sont plongés, il devient fondamental de décrire finement la structure ainsi que la composition de leurs surfaces à l'échelle atomique. Pour ce faire, nous avons mis au point une approche originale, regroupant une approche théorique d'une part ainsi qu'une approche expérimentale de l'autre. Au cours de ce travail, nous avons étudié deux types d'alliages en particulier, Or-Cuivre (Au-Cu) et Nickel-Aluminium (Ni-Al). Nous considérerons des NPs de type Cu-Au. Au travers d'une synthèse de NPs octaédriques facettées de 5 nm par PLD et d'observations au Super TEM, nous avons développé une méthode d'analyse de la composition chimique de chaque plan atomique de ces NPs à l'échelle atomique. Ainsi, nous mettons en évidence un fort effet de ségrégation de l'or en surface si bien que ces dernières se retrouvent saturées en or, à partir de seulement 50% d'or nominal dans la particule. De plus, Nous montrons que cette ségrégation prend des formes différentes dans les phases ordonnées et désordonnées. Pour la phase L10 présente entre 40% et 60% d'or nominal, nous observons même une nouvelle structure jamais observée auparavant, regroupant les différents variants de cette phase au sein d'une même particule. En parallèle, des calculs à l'échelle atomique utilisant un potentiel semi-empirique de type SMA intégré dans un code Monte Carlo

nous a permis d'effectuer des analyses poussées sur des empilements de plans infinis et sur des NPs de différents tailles et compositions. L'excellente adéquation entre les calculs et l'observation expérimentales renforce la pertinence de nos résultats et démontre l'importance de cette double approche. Enfin, une fois maîtrisé l'ensemble des paramètres clés (expérimentaux et théoriques) permettant de caractériser les NPs Au-Cu, cette même approche a été mise en place pour caractériser les propriétés de surface de NPs de type Ni-Al. Ce matériau, très utilisé sous sa forme massive dans le domaine de l'aéronautique pour leur aptitude à résister aux températures extrêmes, présente des performances susceptibles d'être altérées par des problèmes de corrosion. Notre choix s'est porté sur des NPs qui ont l'avantage de disposer de nombreuses facettes et qui n'ont été que très peu étudiées. La synthèse par PLD ainsi que des calculs à l'échelle atomique utilisant un potentiel de la littérature de type MEAM nous ont permis d'observer un phénomène jusqu'alors inédit. Nous constatons une ségrégation de l'aluminium tellement fort et important, que les particules adoptent une structure coeur (Nickel) - coquille (Aluminium), pour toute les concentrations étudiées, empêchant ainsi toute formation d'alliages. Ceci est d'autant plus surprenant, qu'à l'état massif et pour une composition de 50% de nickel et 50% d'aluminium, la phase B2, connue pour sa stabilité et sa résistance à la corrosion, apparaît. Or, nous ne retrouvons pas cette phase B2 à pour des NPs de 5 nm, que ce soit expérimentalement ou par les calculs. Ces différences structurales flagrantes entre l'échelle nanométrique et macroscopique montrent la physique unique et si inattendue dans le monde de l'infiniment petit.

## **Segregation phenomena within bi-metallic nanoparticles at the atomic scale using a dual theoretical and experimental approach.**

Using a dual approach combining atomic-scale calculations and physical synthesis coupled with corrected transmission electron microscope characterisation, this thesis highlights different segregation phenomena in two types of alloy nanoparticles, Au-Cu and Ni-Al. In the case of Au-Cu, we succeeded in highlighting the segregation of gold on the surface at the atomic plane scale. Our detailed analysis has shown the importance of the crystallographic orientation of the nanoparticle facets and the ordered or disordered phases on the segregation phenomenon. A new structure was even identified for NPs containing 50% of gold, where different types of variants were characterised within the same nanoparticle. For the Ni-Al system, after controlling their synthesis at different concentrations, core (Ni) shell (Al) NPs were observed at different concentrations, in sharp contrast to the bulk state where very stable alloy phases exist.



# Introduction

L'analyse des matériaux à l'échelle nanométrique pour des applications en conditions dites « réelles » reste un challenge considérable à l'heure actuelle. En effet, compte tenu de l'intime relation entre la structure de la matière condensée et ses propriétés physico-chimiques, on ne peut prétendre comprendre ou exploiter un nanomatériau si on ne connaît pas sa dynamique structurale dans son milieu naturel ou d'application. Le développement de ces matériaux à l'échelle nanométrique est allé de pair avec l'évolution des outils permettant de les observer. Dans ce domaine, la microscopie électronique en transmission a joué un rôle majeur. L'arrivée des correcteurs d'aberrations à la fin des années 90, permettant d'atteindre des résolutions de l'ordre de l'Angstrom, participera grandement à l'engouement autour des nano-matériaux au début du 21<sup>ème</sup> siècle. Les nanoparticules, et plus particulièrement les nanoparticules métalliques font partie des nano-objets qui sont particulièrement étudiés. Les métaux nobles, nommés comme tels en raison de leur grande inertie chimique et leur capacité de résistance à l'oxydation, vont se révéler particulièrement actifs et efficaces pour favoriser certaines réactions chimiques une fois mis sous forme de nanoparticules. Ces effets sont même amplifiés lorsque l'on passe de nanoparticules formées de métaux purs, à des alliages de deux métaux (NPs bimétalliques). C'est dans ce contexte que viennent s'inscrire ces travaux de thèse.

L'action de ces nanocatalyseurs étant essentiellement dû à des interactions de gaz (ou de liquides) avec leurs surfaces, c'est à ces dernières qu'il faut s'intéresser pour mieux comprendre ces phénomènes. Cependant, ces surfaces n'ont été que très peu étudiées à l'échelle atomique. De ce fait, il devient fondamental en premier lieu de pouvoir décrire finement la structure ainsi que la composition de leurs surfaces à une telle échelle. Pour ce faire, nous avons mis au point une démarche originale, regroupant une approche théorique d'une part ainsi qu'une approche expérimentale de l'autre. Au cours de ce travail, nous avons été amenés à étudier deux types d'alliages en particulier, Or-Cuivre (Au-Cu) et Nickel-Aluminium (Ni-Al). Après un état de l'art sur ces deux systèmes qui présentera ce qui a été fait sur les surfaces infinies et les surfaces de NPs, nous présenterons, dans un premier temps, les principales techniques de caractérisations au microscope

électronique ainsi que la méthode de croissance que nous avons utilisés dans ce travail. Dans le chapitre 3, les résultats des calculs à l'échelle atomique portant sur des empilements de plans infinis ainsi que sur des nanoparticules octaédriques pour différentes compositions de l'alliage Au-Cu. Puis, nous décrirons la méthode d'analyse à l'échelle atomique que nous avons mis au point afin de caractériser proprement la structure et la composition des plans de surfaces ainsi que des plans suivants, pour des nanoparticules dans le chapitre 4. Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons exploité la méthodologie mise au point pour le système Au-Cu pour étudier les phénomènes de ségrégation dans le système Ni-Al. Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats portant sur la synthèse et la structure de nanoparticules Ni-Al ainsi que des calculs préliminaires effectués sur les compositions NiAl et Ni<sub>3</sub>Al.

Afin de rendre la lecture plus agréable, nous souhaitons définir ici quelques choix que nous avons effectués concernant l'écriture de certains termes. Au-Cu et Ni-Al désigne l'ensemble des alliages possibles des deux éléments nommés. Lorsque nous précisons une concentration particulière, la stoechiométrie est précisé en indice (Au<sub>3</sub>Cu, AuCu, Ni<sub>3</sub>Al, etc). Enfin, les différentes phases des matériaux considérées seront désignées par leur nom conventionnel utilisé en métallurgie, à savoir L1<sub>2</sub>, L1<sub>0</sub> et B2.

# Chapitre 1

« »

---

## Sommaire

---

<b>1.1 Etat de l'art sur les systèmes bimétallique Au-Cu et Ni-Al en catalyse et en microscopie électronique environnementale</b> . . . . .	<b>8</b>
1.1.1 Le système Au-Cu . . . . .	8
1.1.2 Les nanoparticules Au-Cu . . . . .	17
1.1.3 La catalyse hétérogène par des NPs métalliques et les effets de surface . . . . .	18
1.1.4 Structure des NPs Au-Cu . . . . .	22
1.1.5 Le système Ni-Al . . . . .	27
1.1.6 Les nanoparticules Ni-Al . . . . .	29
1.1.7 Démarche et motivation scientifique . . . . .	30
<b>1.2 Références</b> . . . . .	<b>31</b>

---



## 1.1 Etat de l'art sur les systèmes bimétallique Au-Cu et Ni-Al en catalyse et en microscopie électronique environnementale

Afin de définir précisément le contexte dans lequel s'inscrit ce travail, il convient de rappeler et de décrire succinctement les différents travaux de références, ainsi que l'état actuel des connaissances du domaine. Ce chapitre présentera quelques travaux importants portant sur les propriétés structurales de ces métaux, purs et en alliage, sous forme massive et de nanoparticules. L'aspect théorique, à travers différentes approches numériques sera abordé au même titre que l'aspect expérimental.

Nous commencerons par introduire les propriétés de structure de ces système bimétalliques sous forme massive. Nous regarderons par la suite les fonctionnalités des différentes surfaces possibles pour ces alliages, ainsi que celles des nanoparticules. En second lieu, la catalyse sera abordée au travers de travaux portant sur les nanoparticules Au, Cu, Au-Cu ainsi que Ni-Al. Enfin, un état de l'art sur la microscopie électronique environnementale dans le cadre de l'étude de nanomatériaux en conditions réelles sera effectué.

### 1.1.1 Le système Au-Cu

De tout les alliages, ceux à base d'or sont sans doute ceux qui ont le plus fasciné l'Homme à travers l'espace et le temps. Très largement décrit par les conquistadors, qui, à partir du 16ème siècle pillèrent les Antilles et l'Amérique du sud pour le faire fondre en Espagne, ce métal, qu'il nommèrent Tumbaga, n'était en réalité pas de l'or pur, mais un alliage d'or et de cuivre. Toutefois, ce n'est qu'en 1993 que la premier objet fait de cet alliage (appelé guanin par les natifs des Antilles) fut retrouvé, sur le site archéologique de Maisabel à Puerto Rico. Cette pièce, datée des premiers siècles de notre ère, reste à ce jour la plus ancienne trace d'un alliage or cuivre synthétisé par l'Homme.

Depuis, les alliages d'or et de cuivre ont été intensivement étudiés et se placent désormais comme des modèles élémentaires en métallurgie.

L'élément le plus fondamental lorsque l'on s'intéresse à des alliages, et particulièrement à des alliages de métaux, est sans aucun doute le diagramme de phase. Il nous informe sur les arrangements que prennent les éléments constitutifs de l'alliage (appelé phase) en fonction de leurs concentrations et de la température. Le premier diagramme de phase complet pour Au-Cu a été établi par OKAMOTO et collab. [1987]. Depuis, certains, comme Fedorov et Volkov ont enrichi cette représentation, l'extrapolant à des températures plus basses, en utilisant une approche thermodynamique FEDOROV et VOLKOV [2016].

La construction de ce diagramme n'a été possible que par la compilation de près de 70 ans de

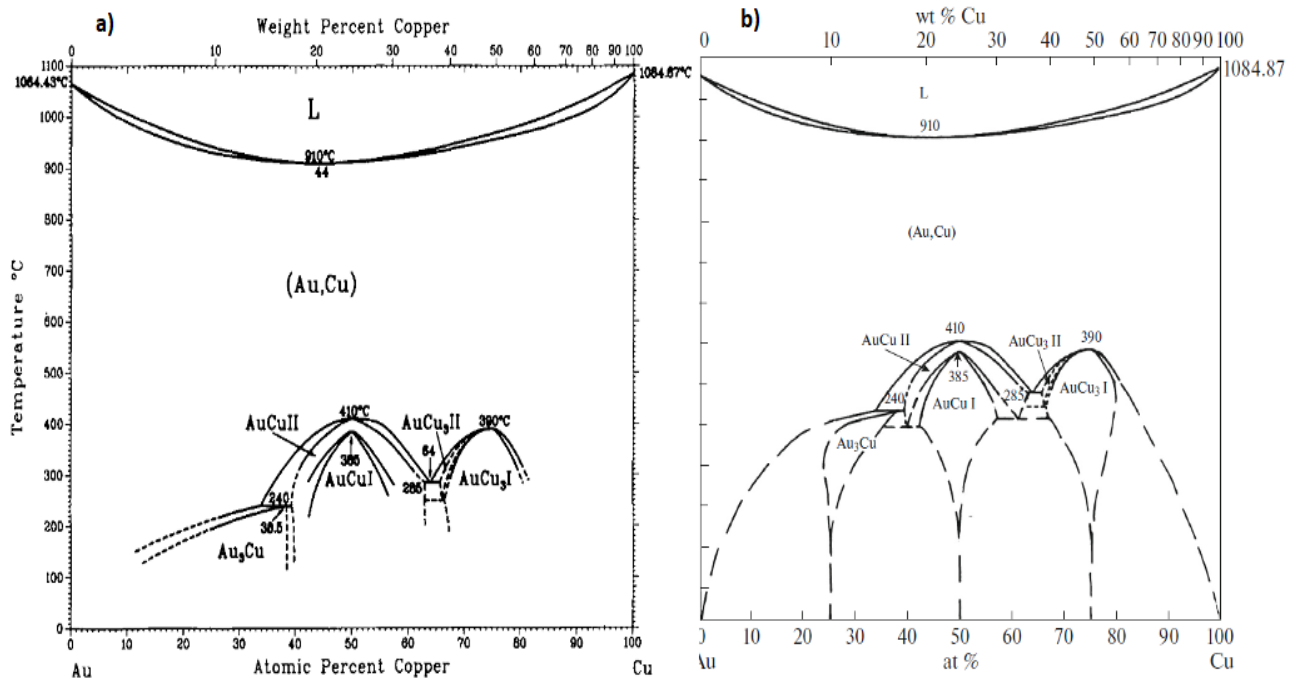


FIGURE 1.1 – (a) Diagramme de phase de Au-Cu massif par Okamoto *et al.* OKAMOTO *et collab.* [1987], (b) Diagramme de phase avec extrapolation théorique à basse température par Fedorov et Volkov FEDOROV *et VOLKOV* [2016].

travaux. Ainsi, au travers de la Figure 1.1 (a), nous pouvons distinguer la phase liquide et la phase solide, séparées par les courbes de liquidus et de solidus. Ces deux lignes de transition de phase se rejoignent en un même minimum, que l'on nomme point de congruence à 910°C pour une concentration atomique de 44% de Cu. La phase solide de cet alliage est une structure cubique à faces centrées désordonnée (dite phase A1) sur la majeure partie du diagramme, ce qui témoigne de la forte miscibilité qui existe entre l'or et le cuivre. A basse température, on observe une transition vers différentes phases ordonnées, qui dépend de la concentration. Ces phases sont connues sous les termes de  $L1_0$  et  $L1_2$ .

La phase présente à 50 % est une  $L1_0$ . Comme le montre la Figure 1.2 (b), c'est une phase cubique (quadratique pour être plus précis) composée du même nombre d'atomes d'or que de cuivre. Elle est constituée d'un empilement alternant plans purs d'or et de cuivre le long de la direction [100]. Toutefois, en raison de la différence de nature entre les atomes présents sur les faces du cube, cette forme n'est pas invariante par rotation. Ainsi, par une rotation de  $\frac{\pi}{2}$  selon une des direction [100], on observe que cette phase peut également se décrire par un autre empilement, de plans équiatomiques (50 % Au, 50 % Cu). On appelle cela un variant par rotation. Cette notion de variant sera particulièrement importante pour la suite de cette étude.

Autour de cette concentration à 50 % d'or, on retrouve plusieurs autres phases. La AuCu(I) est stable sur une plage de concentration comprise entre 42% et 56 % de Cu et possède un point de congruence à 385°C. Sur une plage plus large, comprise entre 38,5% et 63% de Cu, cette phase

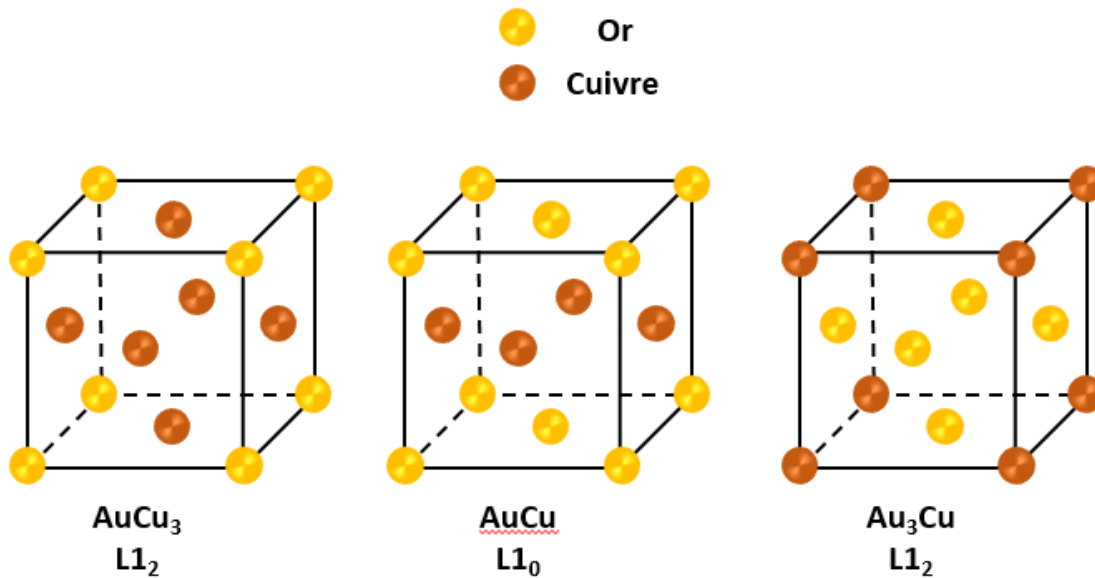


FIGURE 1.2 – Schéma des phases ordonnées de Au-Cu.

prend la forme d'une phase orthorombique ordonnée, appelée AuCu(II) et de point de congruence de 410°C.

De part et d'autre de AuCu, vers 25 % et 75 % de Cu, on retrouve deux phases L1<sub>2</sub>. Elles sont également cubiques mais possèdent un arrangement atomique différent. En effet, un élément est trois fois plus présent que l'autre dans cette structure. C'est pour cela qu'on la retrouve au niveau de Au<sub>3</sub>Cu et de AuCu<sub>3</sub>. Elle se compose d'un empilement de plans 50 % Au - 50 % Cu et d'un plan Au pur pour Au<sub>3</sub>Cu (Fig 1.2a) ou de Cu pur dans le cas de AuCu<sub>3</sub> (Fig 1.2c). Cette structure étant invariante par rotation, il n'existe pas de variant pour la direction <100>. AuCu<sub>3</sub> s'établit entre 66% et 82% de Cu et se distingue également d'une autre forme orthorombique, AuCu<sub>3</sub>(II) s'étendant sur une plage de concentration plus grande.

Enfin, des zones de co-existence entre deux phases sont visibles entre Au<sub>3</sub>Cu et AuCu entre 38% et 40 % de Cu en dessous de 240°C et pour AuCu et AuCu<sub>3</sub> entre 63% et 66% de Cu en dessous de 285°C. Contrairement à beaucoup d'autres alliages, Au-Cu présente un diagramme de phase relativement peu complexe.

Cependant, le diagramme de phase d'un alliage n'englobe pas toute les caractéristiques de ce dernier. Des effets qui peuvent avoir un impact majeur sur les propriétés du matériaux n'y sont pas décelables. C'est le cas de l'effet qui nous a intéressé dans cette thèse, la ségrégation.

La ségrégation de surface dans les alliages bimétalliques A<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>, soit l'enrichissement de la surface par un des deux éléments par rapport à la composition globale, a fait l'objet de nombreuses études dans le passé. Il s'agit d'un phénomène très important dans la physique des surfaces des alliages, car il peut changer radicalement les propriétés intrinsèques du matériau de base. En par-

ticulier, il peut fortement modifier la réactivité de la surface des alliages lors de certaines réactions catalytiques. Les forces motrices de ce phénomène ont été principalement déterminées en utilisant des modèles phénoménologiques basés sur des potentiels de paire et des modèles de contraintes élastiques. Dans le premier modèle, il a été démontré que la surface sera enrichie par l'élément qui possède la plus faible énergie de cohésion, tandis que le second modèle prédit que la surface sera enrichie par l'élément ayant la plus faible concentration dans le matériaux.

Dans les alliages massifs de Au-Cu, cet effet a été largement étudié, tant du point de vue expérimental que théorique, car il s'agit d'un système modèle pour les alliages bimétalliques. En 1975, déjà, [McDAVID et FAIN \[1975\]](#) présentent leur résultats portant sur des films de 100 nm d'épaisseur orientés selon (111) et obtenus par un dépôt en phase vapeur. Sept compositions différentes sont synthétisées puis analysées par spectroscopie Auger. Les auteurs résument leurs résultats avec la Figure 1.3, où la composition en or et en cuivre des deux premiers plans atomiques est indiquée pour les sept échantillons. La ligne en pointillé représentant une composition homogène sur chaque plan (correspondant à la composition nominale de l'échantillon), ils constatent une très forte ségrégation de l'or sur le plan de surface (ronds pleins) ainsi qu'un léger dépeuplement sur le second plan. Une saturation de la surface en or est même visible sur l'échantillon composé à 70% d'or. Utilisant la même méthode de détection, [MRÓZ et KRUPSKI \[2001\]](#) retrouveront sensible-

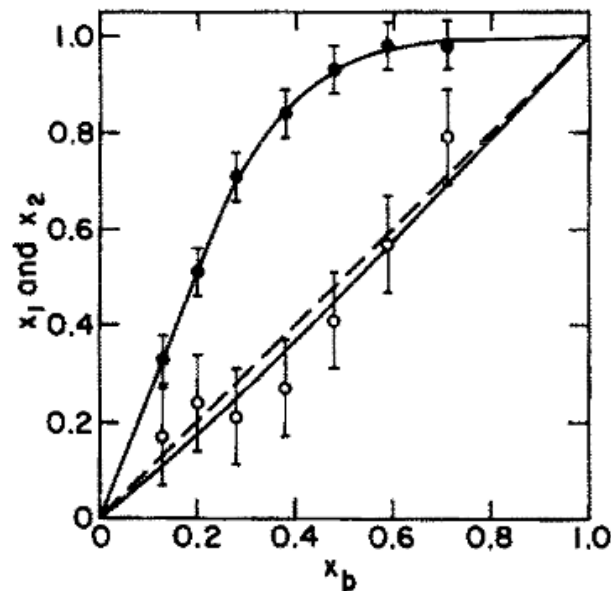


FIGURE 1.3 – Concentration effective en or ( $x_1$  and  $x_2$ ) pour les plans de surfaces (noir) et de sous-surfaces (blanc) d'un film Au-Cu pour sept compositions nominales ( $x_b$ ) différentes orientés selon (111) [McDAVID et FAIN \[1975\]](#).

ment les mêmes courbes pour les deux premiers plans pour des alliages de  $Au_{0.2}Cu_{0.8}$  et  $Au_{0.8}Cu_{0.2}$ . Quelques années plus tard, [MROZ \[2005\]](#) entreprend d'analyser les trois premiers plans d'un cristal d' $AuCu_3$  orienté selon (100) et de comparer ses résultats à plusieurs autres présents dans la littérature. Il en ressort le tableau récapitulatif 1.4 regroupant les observations d'une dizaine d'équipes.

Cependant, l'originalité de ce travail est ailleurs, et porte sur les différentes températures auxquelles sont portées les échantillons avant observation. Quatre régimes de températures sont définis (largement en dessous de la température critique de mise en ordre de AuCu<sub>3</sub>, légèrement en-dessous, légèrement au-dessus, et largement au-dessus) afin d'analyser l'évolution de la ségrégation en fonction de la température du cristal.

Authors	well below $T_c$			just below $T_c$			just above $T_c$			well above $T_c$		
	Au1	Au2	Au3	Au1	Au2	Au3	Au1	Au2	Au3	Au1	Au2	Au3
<i>Calculations</i>												
Kumar, Benneman [1]												
$\Delta E = 3100$ cal/mol	0.45	0.02	0.49	0.31	0.14	0.39	0.28	0.23	0.27	0.28	0.24	0.26
		(500 K)									(750 K)	
$\Delta E = 6258$ cal/mol	0.50	0.0	0.50	0.50	0.02	0.69	0.51	0.08	—	0.45	0.15	0.61
		(500 K)									(1000 K)	
Sanchez, Moran-Lopez [2]	0.50	0.0	—	0.52	0.05	—	0.47	0.12	0.35	0.44	0.16	—
		(400 K)									(900 K)	
Hayoun et al. [3]	0.53	0.0	0.50	—	—	—	0.54	0.05	0.39	0.51	0.12	0.29
		(470 K)									(975 K)	
Hou, El Azzaoni [4]	0.61	0.0	—	0.54	0.01	—	0.54	0.01	—	0.53	0.08	—
		(165 K)									(1000 K)	
<i>Measurements</i>												
Buck et al. [9]	0.52	0.0	—	0.53	0.03	—	0.53	0.03	—	0.41	0.18	—
		(300 K)									(1000 K)	
Reichert et al. [10], Reichert and Dosch [11]	—	—	—	—	—	—	0.45	0.09	0.37	0.45	0.14	0.30
											(890 K)	
Stuck et al. [12]	0.50	0.0	—	—	—	—	—	—	—	0.50	0.0	0.35
		(293 K)									(823 K)	
Oh et al. [13]	0.50	0.0	—	0.40	0.08	—	0.40	0.08	—	0.32	0.09	—
		(300 K)									(720 K)	
Present paper	0.49	0.14	*	0.46	0.16	*	0.46	0.16	*	0.36	0.31	*
		(400 K)									(990 K)	

FIGURE 1.4 – Concentration en or des trois premiers plans Au1, Au2 et Au3 d'un cristal AuCu<sub>3</sub> orientés selon [100] pour quatre gammes de température différentes et selon plusieurs auteurs d'après MROZ [2005].

Il en ressort que plus la température est élevée, plus l'effet de ségrégation est faible, notamment sur le second plan. Ainsi au delà d'une certaine température (900K), on observe une diminution sur le premier plan (47%) et une augmentation sur le second de la concentration en or (17%) par rapport à une température bien plus basse (< 500K) avec respectivement 51% et 0% d'or sur les deux premiers plans. A des température au dessus de la température critique, la stoechiométrie des plans semblent se rapprocher de la composition nominale du cristal (25% d'or). Le troisième plan semble également subir un sort similaire dès la température critique atteinte. Toutefois, ce papier met également en avant certaines limitations à ce genre d'analyse. En effet, dans la plupart des travaux cités dans la Figure 1.4, lorsque l'on se place largement en dessous de la température critique, il apparaît que la composition en or du troisième plan est strictement égale à celle en surface. Ce détail, loin d'être anodin, suggère que le cristal est ordonné dans un phase L1<sub>2</sub> et que ce qui est observé n'est que l'alternance standard des plans (100) comme illustré avec la Figure 1.2. BUCK et collab. [1983] avaient également mis cela en évidence quelques années auparavant. De plus, les valeurs portant sur le troisième plan sont presque exclusivement théoriques, ce qui s'explique par l'exploit technique que représente cette mesure expérimentalement.

La relation entre structure ordonnée, température et ségrégation a en effet été étudiée par plu-

sieurs auteurs. En 1990, **TERSOFF** [1990] est l'un des premiers à faire le lien entre les phases ordonnées de Au-Cu et son mécanisme de ségrégation sur un plan théorique. Il soutient que le profil de ségrégation oscillant des structures Au-Cu est très proche de celui de Ni-Pt et s'explique par deux mécanismes fondamentaux. Le premier est la différence d'énergie de surface entre les deux métaux composant l'alliage. De ce fait, l'or qui possède une énergie de surface deux fois plus faible que le cuivre va migrer en surface afin de minimiser l'énergie de surface de la structure. Le second stipule que les alliages Au-Cu ont une préférence pour les liaisons entre atomes de nature différentes, ce qui amène le système à mettre du cuivre sur le deuxième plan, puis de l'or sur le troisième et ainsi de suite jusqu'au coeur. Ces calculs à différentes températures réalisés à partir d'un potentiel empirique interatomique montrent également que ces oscillations s'estompent avec la température comme l'atteste la Figure 1.5. Plus la température augmente, plus les oscillations arborent des amplitudes plus faibles et se propagent moins profondément dans le matériau. Enfin, Tersoff souligne que l'intensité de la ségrégation dépend de l'orientation cristallographique de la surface considérée. Elle est plus forte selon (100) que selon (111).

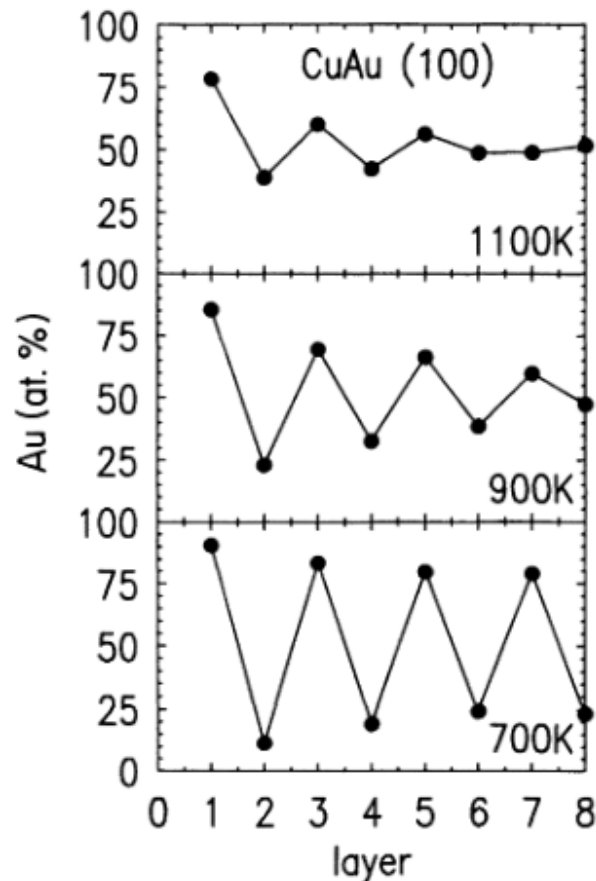


FIGURE 1.5 – Évolution du profil de ségrégation pour du AuCu orienté selon (100) en fonction de la température d'après **TERSOFF** [1990].

Ces oscillations ont largement été discutées aussi bien expérimentalement (**REICHERT et collab.** [1995], **REICHERT et DOSCH** [1996]) qu'en simulation numérique (**HAYOUN et collab.** [1998]),

HOU et EL AZZAOUI [1997], SANCHEZ et MORAN-LOPEZ [1985]). La Figure 1.6 compile les principaux résultats de ces études. HAYOUN et collab. [1998] et HOU et EL AZZAOUI [1997] ont quant à eux, par des simulations Monte Carlo, calculé la concentration d'or pour chacun des plans d'un empilement qui en est composé d'une trentaine. Ainsi, ils ont pu étudier la propagation des oscillations pour l'entièreté de la structure, à des températures différentes et pour les trois orientations de faibles indices pour AuCu<sub>3</sub>.

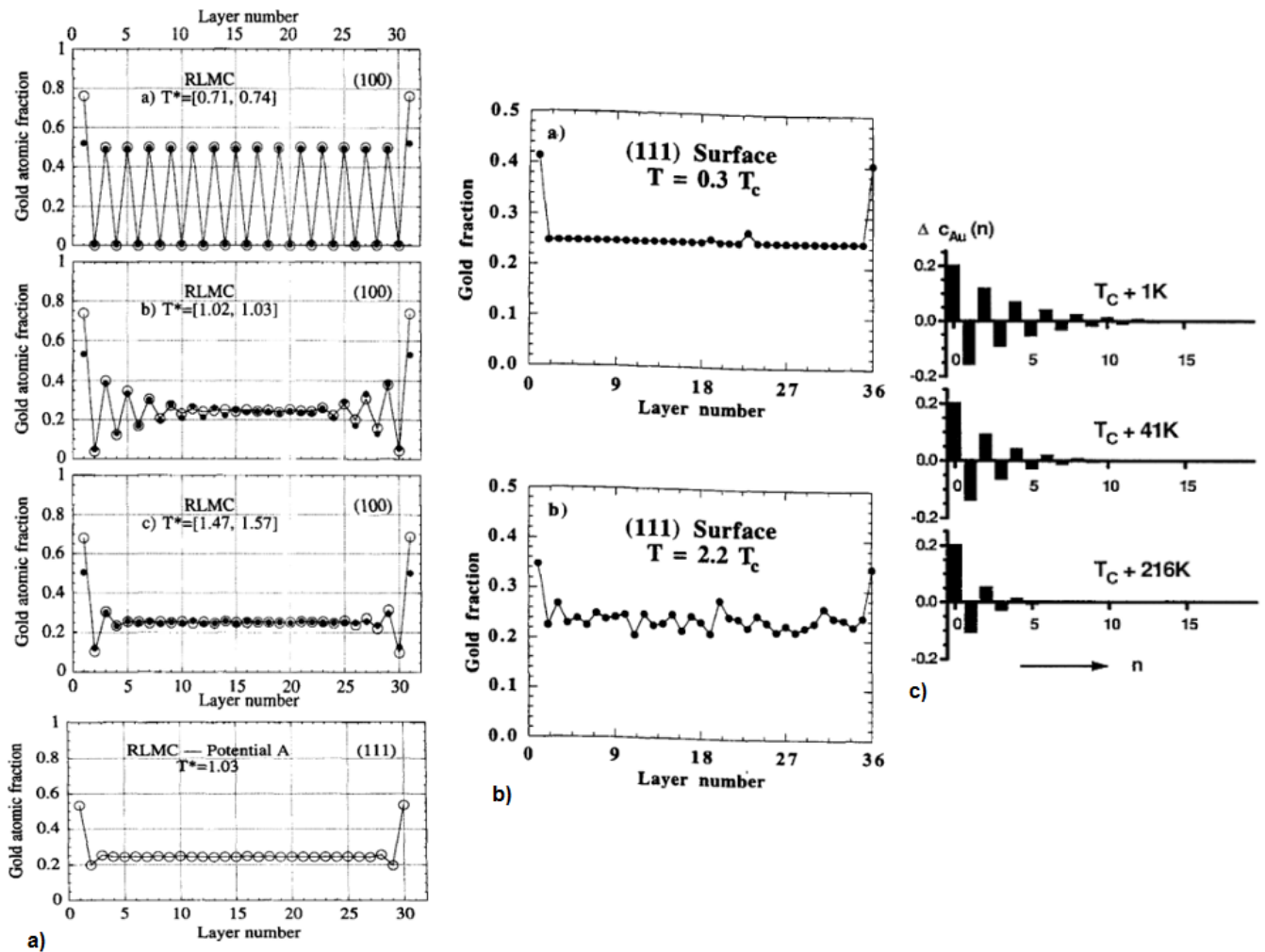


FIGURE 1.6 – Exemples du comportement oscillatoire de la ségrégation de l'or dans AuCu<sub>3</sub> d'après (a) HAYOUN et collab. [1998], (b) HOU et EL AZZAOUI [1997] et (c) REICHERT et DOSCH [1996].

Il en ressort que la ségrégation d'or en surface est bien plus importante pour des plans (100) que sur des plans (111) (respectivement 75% contre 55% chez HAYOUN et collab. [1998] et 55% contre 35% chez HOU et EL AZZAOUI [1997]) pour  $T/T_c = 1$ , retrouvant ainsi les résultats de TER-SOFF [1990]. Quand la température augmente, les auteurs montrent deux choses importantes. La première est la diminution puis la disparition progressive des oscillations. Cette disparition part du coeur de la structure lorsque la température dépasse celle critique de mise en ordre ( $T/T_c = 1$ ) puis se propage aux plans plus proches de la surface (Fig. 1.6a). Ces oscillations n'apparaissent

pas sur les plans (111) (Fig. 1.6a,b). Ceci s'explique par la structure de la phase ordonnée  $L1_2$  de  $AuCu_3$ . Dans cette phase, les plans de la famille [111] ayant tous la même stoechiométrie (75% Cu, 25% d'Or), aucune oscillation n'est visible en dehors de la ségrégation de surface et d'un léger dépeuplement en or sur le second plan. La famille des plan (100) quant à elle consiste en une alternance de plans mixtes et de plans de cuivre. Le deuxième point soulevé est la stabilité de la ségrégation sur le seul plan de surface malgré l'augmentation de la température. En effet, chez **HOU et EL AZZAOUI [1997]**, la quantité d'or en surface passe de 42% à 35% pour (111) et de 60% à 50% pour (100), lorsque  $T/T_c$  augmente de 0.3 à 2.2. La température venant casser l'ordre de la structure, n'a qu'un effet limité sur la ségrégation de l'or en surface.

Pour l'orientation [110], peu de papiers s'y sont intéressés. On note toutefois les travaux expérimentaux de **SPARNAAY et THOMAS [1983]** et **MCRÆ et collab. [1990]**. **SPARNAAY et THOMAS [1983]** constate une ségrégation sur des plans (110) similaire à celle sur des plans (111) et (100) pour des échantillons poly et mono-cristallins de  $Au_{0.1}Cu_{0.9}$ . Au travers de simulations numériques, **HOU et EL AZZAOUI [1997]** met en lumière un comportement proche entre (100) et (110) (60% d'or en surface à  $T/T_c = 0.3$ ) mais un comportement des plans inférieurs ainsi qu'une évolution avec l'augmentation de la température différents. **MCRÆ et collab. [1990]** enfin, analysent un cristal  $AuCu_3$  (110) en dessous de sa température critique, et observe un enrichissement en or de la composition des deux premiers plans par rapport à celle attendue pour la phase  $L1_2$ , également une forte dépendance à la température contrairement à l'orientation (100) (**BUCK et collab. [1983]**). La Figure 1.7 montre le comportement de la proportion d'or et de cuivre à la surface en fonction de la température selon différentes études.

Bien que  $AuCu_3$  ait été le système le plus étudié, certaines études se sont intéressées aux autres compositions remarquables de l'alliage or-cuivre. C'est le cas de **NAKANISHI et collab. [1992]**, **POON et collab. [1993]**, qui constatent une forte présence d'or en surface (95%) de leurs cristaux  $Au_3Cu$  désordonnés selon (100) (expérimentalement pour Nakanishi et al. et numériquement pour Poon et al.) et une forte présence de cuivre sur le plan inférieur (95%). Ces proportions tendent à s'inverser lorsque le matériau est en présence d'oxygène et qu'une couche d'oxyde se forme à la surface. **ECKSTEIN et collab. [1999]** utilisent la spectroscopie à effet tunnel combiné à des rayons X pour quantifier les quatre premiers plans d'un cristal orienté (100). Ils montrent un très fort enrichissement d'or sur les plans un et trois (100%), 80% de cuivre sur le second, et un retour à la composition nominale dès le quatrième plan. **TAGLAUER et collab. [1999]** et **SCHOMANN et E.TAGLAUER [1993]** trouvent des résultats similaires par spectroscopie d'ions et diffusion d'ions à basse énergie.

Enfin, quelques uns comme **BEIKLER et TAGLAUER [2000]**, **TERSOFF [1990]** ou **LI [1988]** ont étendu leur recherche à  $AuCu$  et ont également constaté une ségrégation sur le plan de surface. **BANGWEI et collab. [2005]** ont étudié des surfaces de plusieurs compositions par des simulations



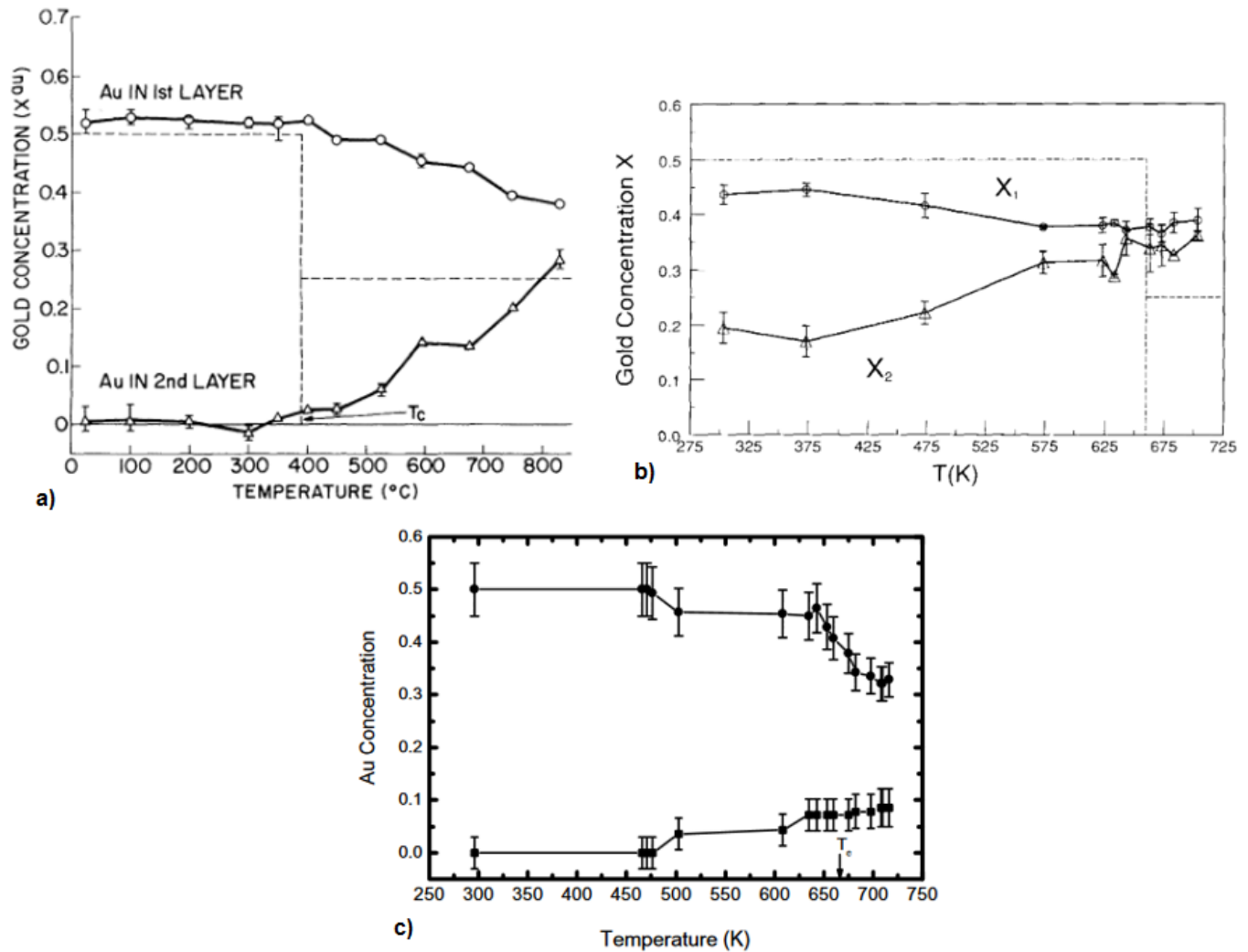


FIGURE 1.7 – Exemples de l'évolution de la quantité d'or à la surface (1st layer / X<sub>1</sub>) et sur le plan inférieur (2nd layer / X<sub>2</sub>) d'un cristal AuCu<sub>3</sub> en fonction de la température selon .

atomistiques dans un code Monte Carlo. Ils montrent des oscillations sur (100) comparables à celles observées sur AuCu<sub>3</sub>, mais d'amplitudes plus faibles et diminuant avec la profondeur. Une étude en température aboutie également à la diminution puis la disparition de ces oscillations. La Figure 1.8 souligne une partie de leurs résultats et de leur comparaison avec les calculs théoriques TERSOFF [1990].

En somme, comme on pouvait s'y attendre, le système Au-Cu a été largement étudié au cours de ces 50 dernières années. Que ce soit par différentes les techniques expérimentales comme la spectroscopie d'électrons Auger (AES), la diffusion d'ions à basse énergie (LEIS), la diffraction d'électrons à basse énergie (LEED), la diffraction à rayons X et la spectroscopie à effet tunnel ou par des simulations numériques, ces travaux ont montré que la ségrégation de l'or à la surface était plus ou moins importante selon la nature du matériau (mono ou polycristalin). Bien que la ségrégation en surface de l'or soit présentes pour toutes les orientations, elle est plus forte sur la surface (100) et (110) que sur la surface (111). A des températures permettant l'apparition de

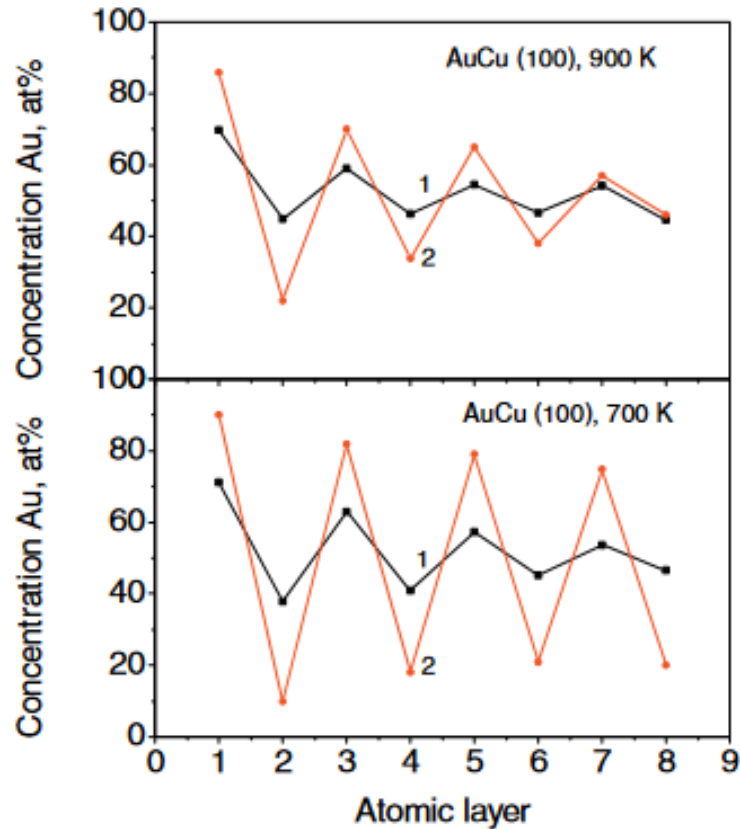


FIGURE 1.8 – Comparaison entre les mesures de BANGWEI et collab. [2005] (noir) et les calculs de TERSOFF [1990] (orange).

phases L12 et L10, des profils oscillants sont visibles pour l'orientation (100) et s'atténuent avec l'augmentation de la température. Ainsi, une structure comportant des plans (111) à n'importe quelle température ou des plans (100) à une température au-dessus de la température critique de l'alliage, semblent être les meilleurs candidats afin d'observer et caractériser les effets la ségrégation de l'or en surface seule. Enfin, deux principaux mécanismes ont été identifiés : l'énergie de surface plus basse de l'or et la prévalence des liaisons Au-Cu plutôt que Cu-Cu et Au-Au. Cependant, ces travaux portent tous sur des surfaces de matériaux massifs. Or il est connu qu'à l'échelle nanométrique, certaines propriétés des matériaux sont modifiées et en particulier la diagramme de phase. Ainsi il est pertinent de s'intéresser et d'analyser le comportement du l'alliage Au-Cu lorsque celui ci existe sous forme de nanoparticules.

### 1.1.2 Les nanoparticules Au-Cu

Les nanoparticules ont des structures et des propriétés qui peuvent s'avérer différentes du massif. De part leurs tailles (quelques nanomètres), la proportion des atomes formant des surfaces est bien plus importante qu'à l'état massif. En effet, un rapide calcul nous permet de constater que, pour un gramme de matière, d'or par exemple, on obtient sur surface spécifique d'environ 40 m<sup>2</sup> en répartissant cette quantité sous forme de NPs de 4 nm de rayon, contre seulement 7.10<sup>-5</sup>

m<sup>2</sup> si ce gramme d'or était concentré en une seule particule sphérique. Soit un facteur 1 000 000. Cette augmentation conséquente du rapport surface sur volume est un des principaux moteurs de l'utilisation de ces objets en tant que catalyseurs.

### 1.1.3 La catalyse hétérogène par des NPs métalliques et les effets de surface

Bien que l'utilisation de réaction impliquant des catalyseurs soit déjà attestée chez les Sumériens et Mésopotamiens, il y a plus de 8000 ans, son essor et la compréhension réelle de ses mécanismes est, elle, contemporaine. En effet, c'est en 1835 qu'un des pères fondateurs de la chimie organique, le chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius introduit le terme de *catalyse*, qu'il dérive du grec ancien *katalusis* désignant l'action de dissoudre. Bien que sa définition soit quelque peu différente de celle usuellement acceptée actuellement, il est le premier à formaliser l'existence de substance pouvant, par sa simple présence et sans réagir avec les espèces chimiques en jeu, favoriser des réactions chimiques.

L'étude de ces substances se poursuivra tout au long du 19<sup>ième</sup> siècle, avec, par exemple, les travaux de William Grove sur le pouvoir catalytique du platine dans la décomposition de l'eau en oxygène et hydrogène. Mais c'est à la veille du 20<sup>ième</sup> siècle, que le chimiste français Sabatier développera la base de la catalyse hétérogène et industrielle. Il mettra au point le *Nickel de Sabatier*, constitué de cristaux de nickel servant de catalyseur dans les réactions d'hydrogénation, et plus particulièrement dans celle transformant l'éthylène en éthane. Il se verra récompenser par le prix Nobel de Chimie en 1912 pour cette découverte. Quelques années plus tard, c'est un autre chimiste, Wilhelm Ostwald, prix Nobel de Chimie en 1909 pour ses travaux sur la catalyse, qui donnera à ce phénomène la définition que l'on connaît aujourd'hui : "*La catalyse consiste en la modification, par une substance active, le catalyseur, de la vitesse à laquelle se produit une réaction chimique, sans que cette substance fasse elle-même partie des produits finaux formés*". Ces nanoparticules sont, dans la plupart des cas, obtenues par des procédés de synthèse chimiques (mise en solution des composés, précipitations, ...). Il existe également des procédés dits physiques (évaporation thermique, déposition par laser, ...) moins souvent utilisés mais présentant des avantages sur le contrôle de la composition et de la structure.

Bien qu'il existe plusieurs types de catalyse (homogène, hétérogène et enzymatique), nous nous intéresserons ici à la seule catalyse hétérogène, cas où le catalyseur et les réactifs cohabitent dans des phases différentes. Nous considérerons des catalyseurs solides, (sous forme de nanoparticules) ainsi que des réactifs gazeux (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, ...).

## La catalyse hétérogène par des NPs Au, Cu et Au-Cu

Le cuivre est un élément qui a toujours suscité beaucoup d'intérêt en raison de sa grande réactivité avec les autres espèces chimiques, et les NPs ne font pas exception. Ce métal est au centre de l'attention dans le domaine de la catalyse hétérogène pour les différentes propriétés chimiques et physiques qu'il exhibe en fonction des voies de synthèses utilisées et de sa structure. Il est également attractif pour l'industrie en raison de son faible prix d'achat et sa relative abondance.

Pour toutes ces raisons, les NPs de Cu semblent être une option envisageable dans l'industrie automobile en tant que catalyseur, notamment dans les pots d'échappement [BAIK et collab. \[2004\]](#). En les disposant sur de la zeolite (une nano-structure poreuse), ces NPs de Cu sont capables de réduire drastiquement (plus de 90%) les émissions de  $\text{NO}_x$  en les convertissant en  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Dans d'autres domaines, principalement ceux des énergies dites renouvelables, elles sont utilisées pour augmenter le rendement de production d' $\text{H}_2$  à partir d'eau par photocatalyse [WU et LEE \[2004\]](#) ou pour produire du carbone, de l'eau, ainsi que des combustibles liquides par réduction de  $\text{CO}_2$  ([WU et LEE \[2004\]](#), [LI et KANAN \[2012\]](#), [LI et collab. \[2014\]](#)).

Contrairement au cuivre, l'or est un métal rare, coûteux, et prisé principalement pour sa capacité à être inerte chimiquement à l'état massif. Pourtant, vers la fin du 20<sup>ème</sup> siècle, plusieurs équipes vont mettre en évidence la réactivité de NPs d'Or. [BOND et SERMON \[1973\]](#) tout d'abord, observent des premiers effets catalytiques avec des NPs d'Or/ $\text{SiO}_2$  pour des réactions d'hydrogénation de polymères (de l'oléfin) en dessous de 200°C. Une telle activité peut paraître surprenante pour un matériau aussi inerte que l'or. La Figure 1.9 regroupe plusieurs mesures d'activité des NPs d'Or supportées par différents oxydes pour l'oxydation du CO, qui ont été collectées par [LOPEZ et collab. \[2004\]](#). On peut y voir qu'au-delà d'une taille 10 nm, l'or n'a effectivement aucune influence sur la réaction chimique. Cependant, pour des tailles inférieures à 10 nm, et plus spécifiquement inférieures à 4 nm, on constate une activation très forte des NPs d'Or. La taille est donc un facteur essentiel dans la catalyse de l'or.

Quinze ans après les travaux de Bond et Sermon, [HARUTA et collab. \[1987\]](#) démontrent qu'il est possible d'oxyder du CO en  $\text{CO}_2$  avec des NPs d'Or supportées par des oxydes de fer ( $\alpha\text{-FeO}_3$ ) ou de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) à des températures descendant jusqu'à -70°C. Ils montrent également que les catalyseurs perdent en activité avec le temps, mais qu'il est possible de les réactiver en les chauffant avec de l'air sec à 200°C. Cette désactivation, appelée empoisonnement, est supposée être due à un recouvrement de la surface des catalyseurs par des éléments chimiques issus des réactions en jeu, selon les auteurs, ce qui réduit significativement leurs activités.

Pour remédier à ce problème de stabilité, une des solutions avancées consiste en la constitution d'alliages et non plus de métaux purs. Ainsi, des travaux sur des NPs Au-Cu servant de ca-

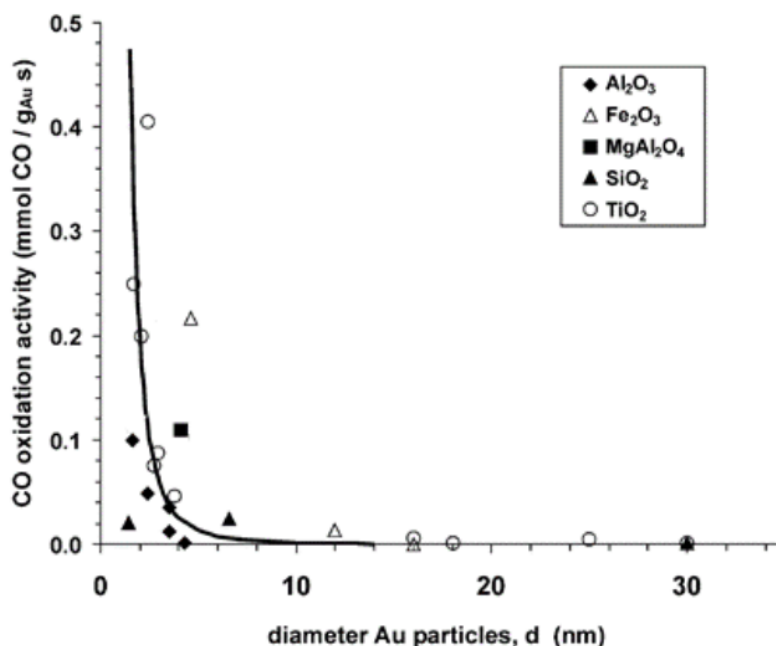


FIGURE 1.9 – Mesures d'activité pour l'oxydation du CO à 0°C de NPs d'Or supportées par différents oxydes LOPEZ et collab. [2004].

talyseurs pour des réactions d'oxydation de CO, ont été menés par LIU et collab. [2011]. Des NPs d'Or/SiO<sub>2</sub>, de Cu/SiO<sub>2</sub> et de différentes compositions d'Or-Cu/SiO<sub>2</sub> ont été synthétisées afin de pouvoir comparer leur efficacités respectives.

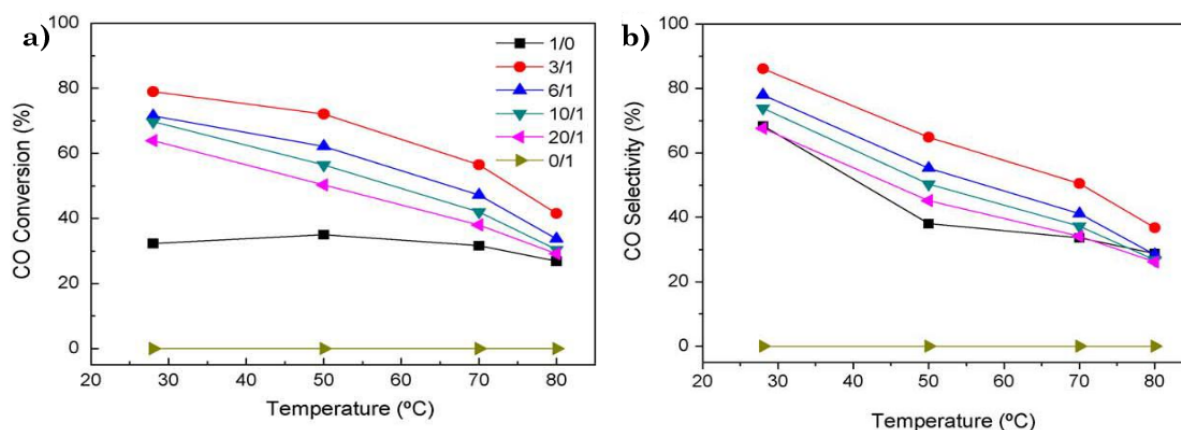


FIGURE 1.10 – (a) Courbes de conversion du CO en fonction de la température pour différentes compositions de Cu-Au. (b) Courbes de la sélectivité en CO en fonction de la température pour différentes compositions de Cu-Au LIU et collab. [2011].

La Figure 1.10 représente la courbe du taux de conversion du CO en (a) et celle de la sélectivité en (b) en fonction de la température pour différentes compositions de NPs Au-Cu. On constate que l'ensemble des alliages (rouge, bleu, cyan et violet) a un bien meilleur taux de conversion que les métaux purs (noir pour l'or et vert pour le cuivre). Au<sub>3</sub>Cu (en rouge) possède un taux de conversion de près de 80% contre seulement 30 % pour de l'or pur à 30°C. De plus, plus la concentration de la NP en cuivre augmente, plus le taux de conversion et de sélectivité augmente tandis que le cuivre

pur reste inerte, ce qui met en évidence un effet d'alliage important.

Ces alliages ont également des effets sur la stabilité des NPs comme le montre DELANNOY et collab. [2014]. Les auteurs ont préparé des NPs d'Au/TiO<sub>2</sub>, Au-Cu/TiO<sub>2</sub> de 2 nm et de Cu/TiO<sub>2</sub> de 1 nm afin d'étudier l'hydrogénation du butadiène.

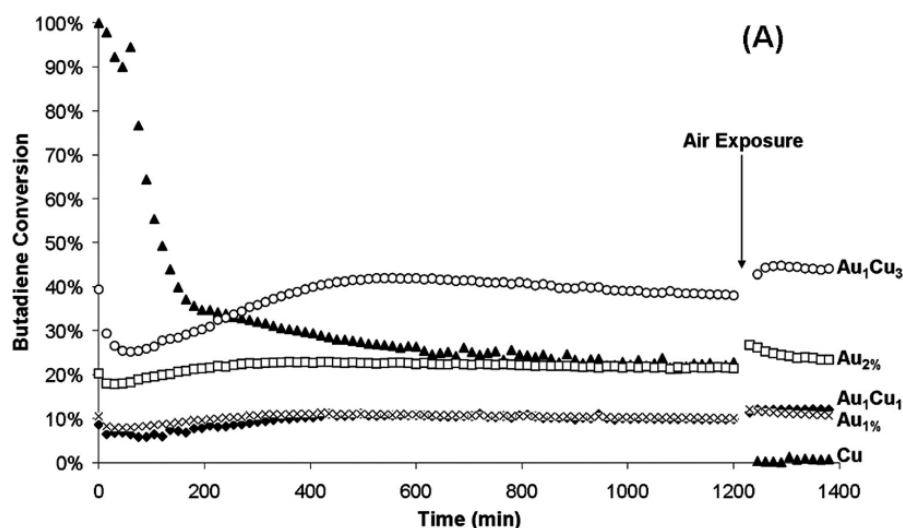


FIGURE 1.11 – Courbes de conversion du butadiène en fonction du temps à 75°C pour différentes compositions de NPs Au-Cu d'après DELANNOY et collab. [2014].

La Figure 1.11 représente les taux de conversion du butadiène en fonction du temps pour différentes compositions de NPs, à 75°C. On constate un taux de conversion faible mais constant de la part des alliages. Plus la concentration en Cu est grande, plus le taux est important. Il en va de même pour l'or pur, qui a un taux plus faible mais d'une excellente stabilité. En revanche, pour le Cu pur, bien qu'il soit de loin le plus réactif dans les premières heures, son taux de conversion s'effondre rapidement à partir de 200 min. Il devient ainsi inférieur à celui de Cu<sub>3</sub>Au, qui est de loin le catalyseur avec le meilleur rendement. Pour ce dernier, on remarque toutefois une phase de croissance du taux de conversion lors des 400 premières minutes. Les auteurs suggèrent que cette augmentation du taux s'explique par la ségrégation du Cu qui, ayant une plus forte affinité avec l'oxygène que l'Au, migrerait de l'intérieur de la NP jusqu'à la surface. Ces observations sont confirmées par WILSON et collab. [2015] qui constatent une ségrégation du cuivre à la surface de NPs Au-Cu en présence d'une atmosphère de dioxygène.

Enfin, en poursuivant les travaux menés au laboratoire MPQ CHMIELEWSKI [2018] portant sur l'effet d'alliage des NPs AuCu sur l'adsorption de H<sub>2</sub>, NASSEREDDINE [2022] a, dans le cadre de sa thèse, démontré que la taille de NPs octaédriques AuCu augmente lorsqu'elles sont placées dans une atmosphère d'H<sub>2</sub> à 400°C. Ce changement de taille est accompagné d'une diminution du paramètre de maille, suggérant un enrichissement en cuivre des NPs. Le même phénomène est constaté sous H<sub>2</sub>+ C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>.

L'effet catalytique des NPs bimétalliques est donc un sujet bien vivant au sein de la communauté scientifique. Leur performance catalytique est gouvernée par leur composition et leur support, mais également par leur taille. De ce fait, comprendre le fonctionnement est un enjeu majeur aussi bien d'un point de vue théorique que expérimental. Les réactions de catalyses étant des réaction de surfaces, une analyse fine de la composition et de l'orientation des surfaces des NPs Au-Cu semblent être une approche pertinente et nécessaire afin de mettre en lumière les mécanismes fondamentaux qui régissent ces réactions. Toutefois, avant cela, il convient de revenir sur l'état de l'art concernant la structure des NPs Au-Cu.

### 1.1.4 Structure des NPs Au-Cu

Si la fin du 20<sup>ième</sup> siècle a vu les études sur les alliages massifs Au-Cu se multiplier, le début du 21<sup>ième</sup> siècle voit quant à lui l'avènement des travaux sur les nanoparticules. Cependant, il existe peu d'études sur les NPs de Au-Cu. Les résultats sont obtenus principalement par des calculs numériques (simulations de Monte Carlo basées sur des potentiels semi-empiriques ou des calculs reposant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT) et par une approche nanothermodynamique, visant à établir les structures les plus stables pouvant se former à cette échelle. Pourtant, le contrôle de la morphologie des nanoparticules est d'une importance capitale pour l'exploitation de leurs propriétés ?.

Ainsi, et bien qu'un tel diagramme soit extrêmement complexe à établir expérimentalement dû principalement à la difficulté de mesurer précisément la température des NPs, **GUISBIERS et collab. [2014]** ont réussi à établir un diagramme de phase pour différentes formes de NPs (cube, octaédre, etc), et différentes tailles (4 et 10 nm), à partir d'une approche purement thermodynamique. Cette méthode de calcul repose sur une description macroscopique, et non atomistique, des nanoparticules.

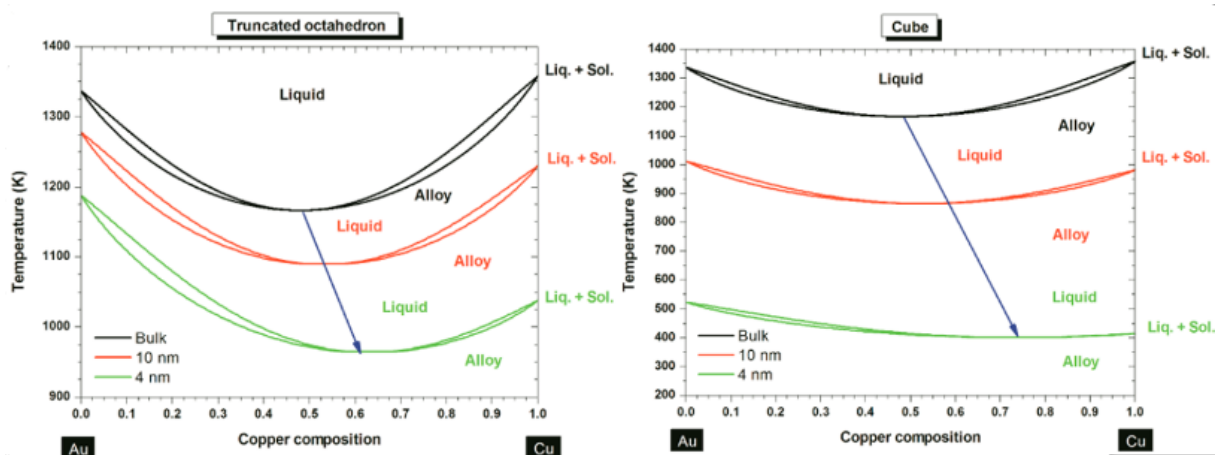


FIGURE 1.12 – Liquidus et solidus pour Au-Cu massif et NPs de 10 et 4 nm de forme cubique et octaédre tronqué d'après **GUISBIERS et collab. [2014]**.

La Figure 1.12 représente la partie haute température du diagramme de phase de deux poly-édres Au-Cu. On peut y voir le liquidus, le solidus ainsi que le point de congruence pour différentes tailles. Plus la NP est petite, plus sa température de congruence diminue et se déplace vers des concentrations plus importantes en Cu. Pour la plus petite (4 nm), cette baisse est de 200°C, soit une baisse de près de 17 % par rapport au massif. D'autres, comme BUFFAT et BOREL [1976] et ALLOYEAU et collab. [2009], ont également mis en évidence que la température de fusion ainsi que la température de transition ordre-désordre diminuaient significativement avec la taille pour des NPs respectivement d'Or et de CoPt de 4 nm ou moins.

De leur côté, WILSON et JOHNSTON [2002] mènent une analyse théorique sur des icosaèdres et cuboctaèdres Au-Cu de différentes compositions et observent une prédominance de l'or en surface pour toutes. CHENG et collab. [2006] effectuent des calculs sur des décaèdres de 55 atomes au travers d'un potentiel dérivé de la théorie des liaisons fortes (Tight-Binding). Ils constatent une structure un peu plus complexe avec une surface d'or recouvrant une couche de cuivre et un atome d'or au centre. Un effet de température est également noté sur la structure de la particule. LI et collab. [2016a] vont mener une étude sur des particules de tailles bien supérieures (jusqu'à 4033 atomes) avec un potentiel empirique MEAM. Les NPs AuCu<sub>3</sub> sont cuboctaédriques et arborent des facettes selon (111) et (100). Ainsi, une ségrégation plus forte est constatée sur les facettes (100) (Fig 1.13), comme ce fut les cas pour les surfaces. La taille des NPs semble également avoir un rôle sur l'intensité du phénomène de ségrégation ce qui s'explique par la diminution du rapport surface sur volume avec l'augmentation de la taille.

D'un point de vue expérimental, seule deux études se sont intéressées et ont démontré une ségrégation en surface de l'or, ASCENCIO et collab. [2006], GUIBBIERS et collab. [2014]. Dans l'étude de ASCENCIO et collab. [2006], la structure Cu (cœur) Au (coquille) est établie théoriquement comme étant la plus stable. La figure 1.14 montre la cartographie chimique filtrée en énergie (EFECM) acquise au sein d'un microscope électronique à transmission (TEM) en mode balayage (STEM). Ces données dévoilent quant à elles des NPs composées d'un cœur d'or et une coquille de cuivre. Les auteurs précisent que cette structure va à l'encontre des résultats que l'on peut trouver dans la littérature. En effet, bien qu'ils observent des particules de formes octaédriques ou décaédriques, les cartographies ont été réalisées sur des particules ne possédant pas ces formes ou structures particulières. De plus, on constate de grande zone de métaux purs sur l'échantillon, ce qui semble indiquer un mélange limité et inhomogène de l'or et du cuivre. Enfin, les particules ont été déposées sur une grille de microscopie en cuivre, rendant toute quantification précise impossible.

Dans la partie expérimentale de leur étude, GUIBBIERS et collab. [2014] observent bien des particules cœur(cuivre)-coquille(or). La cartographie de la Figure 1.15 (b) illustre cette ségrégation sur une NP décaédrique de 15 nm.



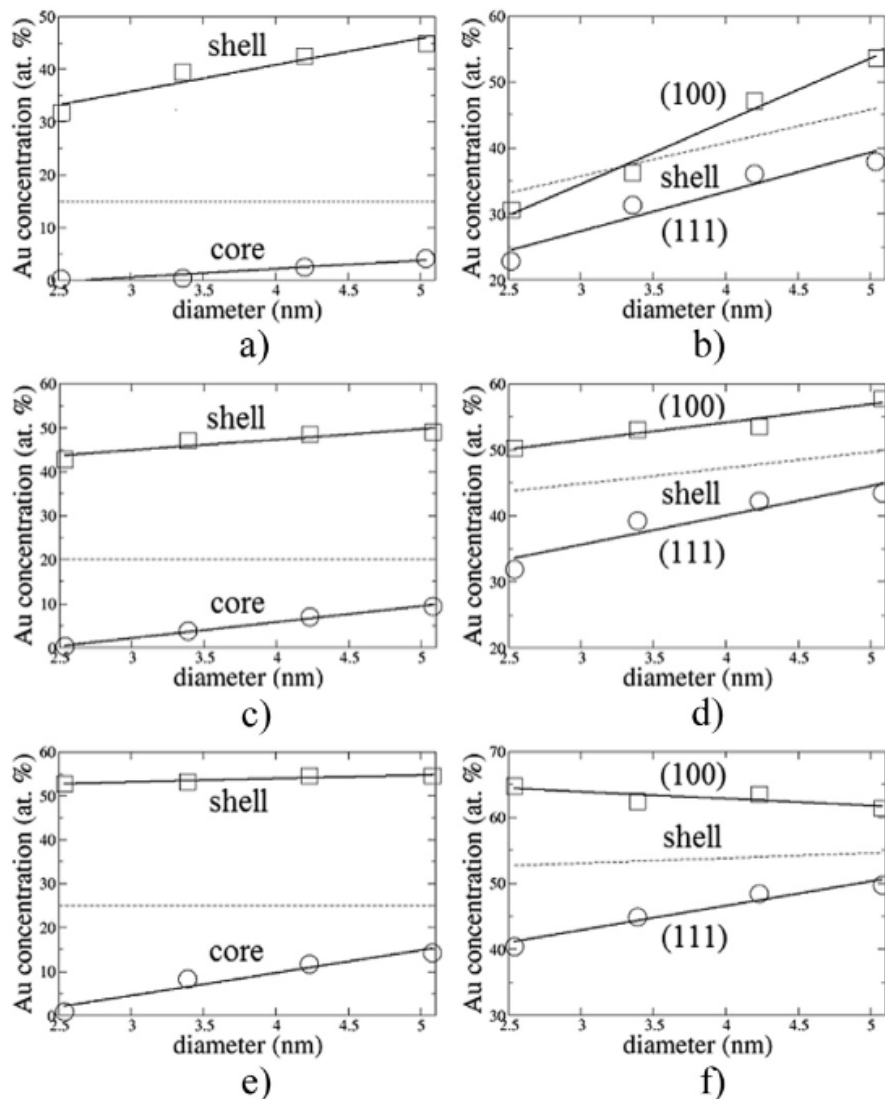


FIGURE 1.13 – Ségrégation de l’or à la surface de nanoparticule Au-Cu en fonction de l’orientation cristallographique et de la taille d’après [Li et collab. \[2016a\]](#).

[PAUWELS et collab. \[2001\]](#) ont également synthétisé des NPs  $\text{Au}_3\text{Cu}$ ,  $\text{AuCu}$  et  $\text{AuCu}_3$  par ablation laser au sein d’une atmosphère d’hélium sur un substrat amorphe et sur un substrat cristallin ( $\text{MgO}$ ). Ils obtiennent des particules désordonnées de moins de 4 nm de plusieurs structures différentes sur le carbone amorphe et de formes octaédriques sur  $\text{MgO}$  orientées selon [110]. Cependant, ils ne commentent pas sur la présence ou non d’un excès d’or en surface. Leurs calculs cependant, suggèrent bien qu’une ségrégation d’or est présente sur des particules octaédriques.

Dans la plupart de ces travaux, la ségrégation d’or sur des nanoparticules Au-Cu peut être observée à une échelle nanométrique. Toutefois, l’échelle de ces observations n’est pas suffisante pour espérer constater une différence potentielle de ségrégation entre les trois principales facettes de plus faible indice, dans les mailles cubiques à faces centrées, à savoir (111), (110) et (100). De plus, à notre connaissance, aucune analyse quantitative de la composition des plans successifs d’une facette donnée n’a été effectuée. Des comparaisons entre les calculs et les expériences ont

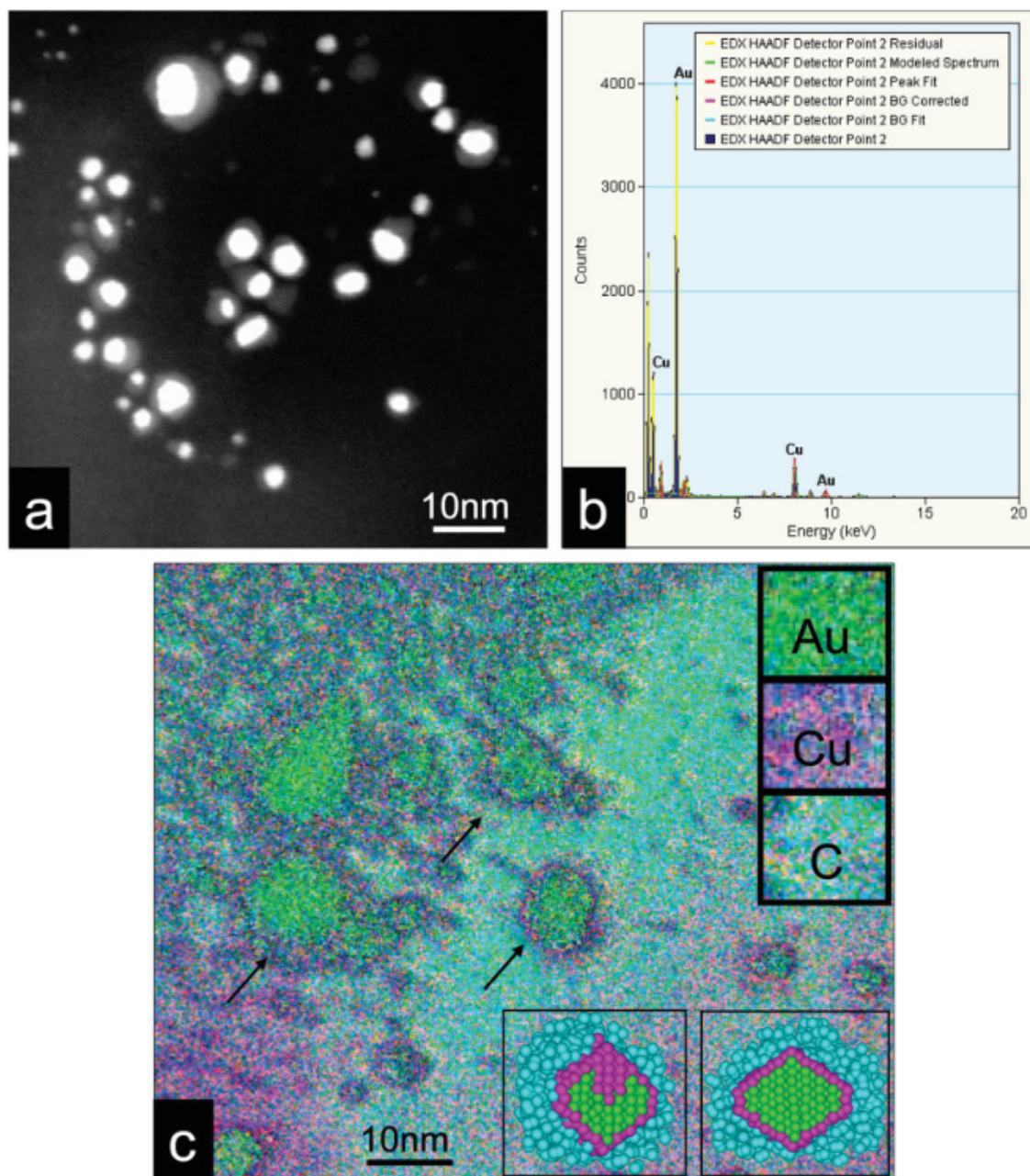


FIGURE 1.14 – Image TEM de nanoparticules Au-Cu et cartographie chimique avec utilisation d'un filtre en énergie d'après [ASCENCIO et collab. \[2006\]](#). (a) Image HAADF des NPs. (b) Spectre EDX des NPs. (c) Cartographie des éléments présents.

été faites dans les deux études mais les résultats ne semblent pas très pertinents puisque la morphologie des NPs dans les expériences n'est pas contrôlée alors que des icosaèdres, décaèdres ou octaèdres bien définis sont utilisés pour les calculs. Des auteurs comme [PRUNIER et collab. \[2015\]](#) ont montré qu'ils étaient possible de synthétiser des cubes parfaits par voie chimique, et des octaèdres tronqués par voie physique (Fig. 1.16).

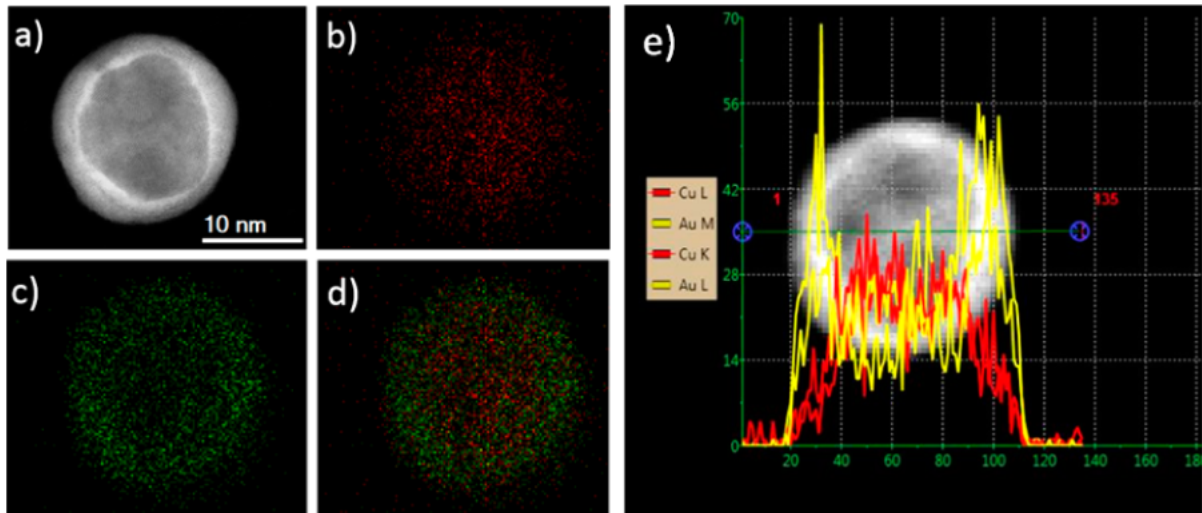


FIGURE 1.15 – Mesure de la ségrégation d’or d’une NP AuCu d’après [GUISBIERS et collab. \[2014\]](#). (a) Image STEM HAADF de la NP avec le coeur enrichie en cuivre et la coquille d’or. (b), (c) et (d) répartition de l’or (vert) et du cuivre (rouge) au sein de la particule par imagerie EDX. (e) Quantité d’or (jaune) et de cuivre (rouge) le long de la NP. La coquille est riche en or et le coeur en cuivre.

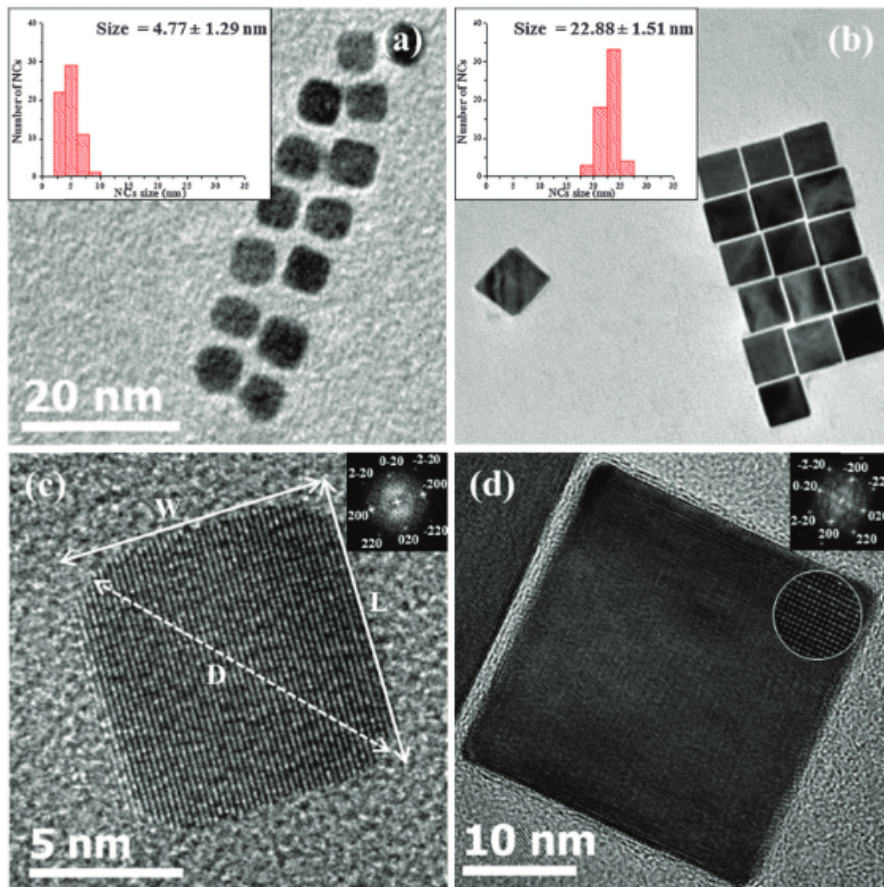


FIGURE 1.16 – Image TEM de nanocubes AuCu synthétisés par voie chimique d’après [PRUNIER et collab. \[2015\]](#).

### 1.1.5 Le système Ni-Al

Au cours des quarante dernières années, les systèmes à base de nickel et d'aluminium ont été les alliages bimétalliques parmi les plus étudiés. Cet intérêt s'explique pour partie par les propriétés mécaniques et physiques de certains de ces alliages, surpassant celles des autres super-alliages de nickel. En effet, bien que possédant un diagramme de phase des plus complexes (Fig 1.17), une phase cubique (B2) se dégage des autres autour de 50% d'aluminium et 50% de nickel.

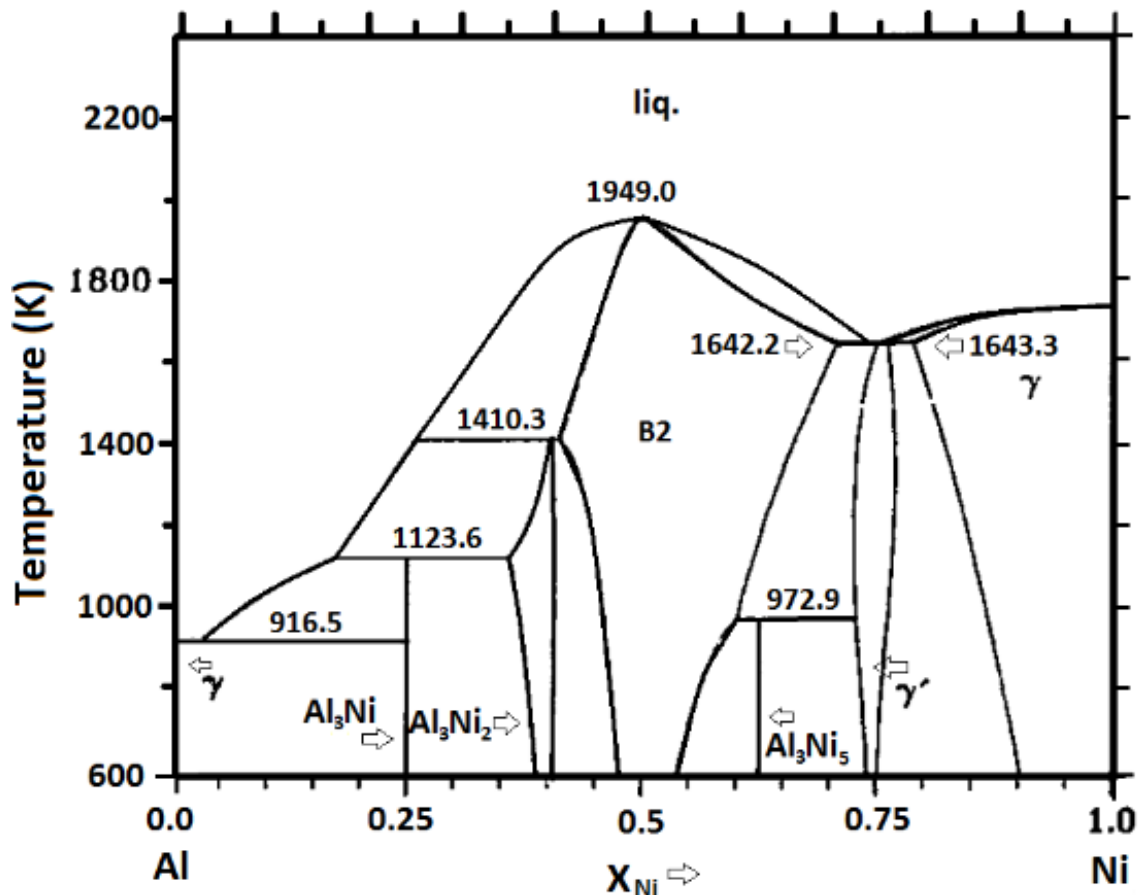


FIGURE 1.17 – Diagramme de phase de Ni-Al par BOCHENEK et BASISTA [2015]

Cette phase a depuis longtemps fortement intéressé les métallurgistes ainsi que l'industrie (notamment aéronautique et aérospatiale) en raison de très bonne résistance mécanique pour une densité relativement faible ( $5.9 \text{ g/cm}^3$ ), sa stabilité sur un large spectre de température ( $1676^\circ\text{C}$ ), sa haute conductivité thermique ( $76 \text{ W/mK}$ ) et surtout pour sa bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion jusqu'à une température de  $1400^\circ\text{C}$ . Cette résistance s'explique par la rapide formation d'une couche d'oxyde d'aluminium amenée par la ségrégation de l'aluminium à la surface du matériau. Cette oxydation passe par un croissance transitoire avant d'atteindre un régime permanent. En dessous de  $1000^\circ\text{C}$ , différents oxydes se forment tels que NiO (plutôt présent dans les matériaux riches en nickel),  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (présent à très basse température) et les phases métastables  $\theta$ ,  $\delta$  et  $\gamma$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  GRABKE [1999] YOUNG et collab. [1987]. Le faible taux de croissance de la phase

stable de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à ces températures permet à ces oxydes moins favorables thermodynamiquement de se former. A partir de  $1200^\circ\text{C}$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  devient prédominant et  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  commence à émerger avec l'augmentation de la température. Ainsi, la différence de volume entre les deux oxydes couplée à la plus grande stabilité de la phase entraîne des fissures dans la couche d'oxyde lors de la transition vers cette dernière

Dans ce contexte, les études de surfaces et de ségrégation sont donc cruciales pour comprendre voire maîtriser cette couche d'oxyde. Elles se sont fortement concentrées sur deux concentrations en particulier, à savoir  $\text{NiAl}$  (B2) et  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ( $L1_2$ ). **DAVIS et NOONAN [1985]** et **SONDERICKER et JONA [1985]** sont les premiers à donner une analyse complète de la structure de la surface de leur échantillon en utilisant la diffraction électronique à faible énergie (LEED). Dans les deux cas (respectivement  $\text{NiAl}$  (110) et  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (100)), la composition de la surface correspondait à celle d'un plan de la phase et de la direction considérée. Plusieurs auteurs se sont par la suite également intéressés à  $\text{Ni}_3\text{Al}$ (100) **BARDI et collab. [1989]**. Comme pour  $\text{AuCu}_3$ , qui est également une phase  $L1_2$ , il est constaté que le plan de surface est toujours le plan mixte alors que deux plans de concentration différentes existent pour la direction (100) : un plan mixte de nickel et d'aluminium ou un plan pur de nickel. Ceci tend à montrer que le système tant à privilégier l'aluminium en surface. Toutefois, **SONDERICKER et JONA [1986]** constate une terminaison similaire au bulk sur  $\text{AuCu}_3$ (111).

Pour  $\text{NiAl}$  (110), c'est également le plan mixte qui se retrouve en surface [**DAVIS et NOONAN [1987]**]. Ils constatent également un plan pur d'aluminium en surface pour  $\text{NiAl}$ (100). **LIU et collab. [1991]** observent eux des oscillations de composition d'une longueur caractéristique de 1.9 nm dans la direction (110). Ils avancent que lorsque la phase B2 est plus riche en nickel, les atomes de nickel vont aller occuper les sites vacants des atomes d'aluminium. Cependant, la réciproque n'est pas vraie. Lors d'un excès d'aluminium, ces atomes vont tout de même préférer les sites d'aluminium, ce qui génère des lacunes au sein de la structure. De leur côté, **MULLINS et OVERBURY [1988]** analysent les surfaces de deux échantillons de  $\text{NiAl}$  orientés selon (110) et (100) et mesurent respectivement 65% et 78% d'aluminium en surface. Les échantillons ne sont pas ordonnés. Après deux mois et plusieurs séquence de nettoyage de la surface et de recuit, les auteurs constatent que la teneur en aluminium de la surface (100) décroît légèrement avec le temps (Fig 1.18). L'effet du polissage à partir du 20<sup>ième</sup> jour est clairement visible. Aucune explication convaincante de ce phénomène n'est cependant avancée.

Enfin, le cas de  $\text{NiAl}$  (111) a été moins étudié. **NOONAN et DAVIS [1988]** semblent observer une surface composée d'autant d'aluminium que de nickel, alors que l'alternance de plans pour cette orientation dans la phase B2 ne contient que des plans purs. D'autres travaux ont porté sur cette orientation, mais des contaminations dues à de l'oxygène empêchent toutes conclusions définitives.

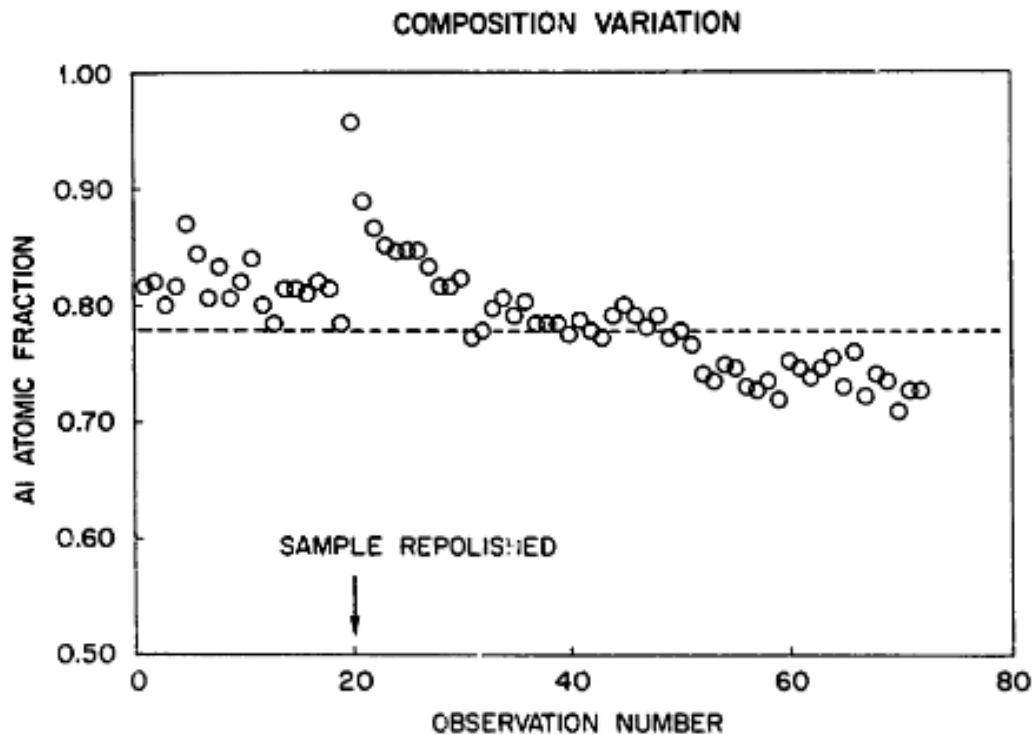


FIGURE 1.18 – Evolution de la concentration en aluminium de la surface orientée selon (100) d'un échantillon de NiAl sur deux mois. Plusieurs recuits ont été effectués au cours du temps d'après [MULLINS et OVERBURY \[1988\]](#)

### 1.1.6 Les nanoparticules Ni-Al

Dû à sa forte utilisation sous forme massive dans l'industrie, les alliages Ni-Al ont été très peu étudiés sous forme de nanoparticules. Certains toutefois ont synthétisé puis observé de telles particules [[BELLEZZA et collab. \[2012\]](#), [COKOJA et collab. \[2007\]](#), [ISHIHARA et collab. \[2012\]](#), [WANG et collab. \[2015\]](#)]. Par voie chimique, [BELLEZZA et collab. \[2012\]](#) et [COKOJA et collab. \[2007\]](#) ont obtenu des NPs NiAl de 10-30 nm. Les seconds rapportent avoir réalisé plusieurs concentrations différentes (de 9% à 50% d'aluminium) et observer une phase B2 pour NiAl. Cependant, bien qu'ils évoquent un coeur riche en nickel et une coquille en aluminium, une couche d'oxyde à la surface empêche d'avoir un aperçu précis de ce phénomène.

Naturellement, une des principales expériences réalisées sur ces particules a été l'oxydation. [PHUNG et collab. \[2003\]](#) [WANG et collab. \[2015\]](#) [ABRAHAMA et collab. \[2016\]](#). [WANG et collab. \[2015\]](#) ont réalisé l'expérience la plus complète à ce jour. A partir d'un nanorod NiAl<sub>4</sub> de 100 nm de diamètre, ils ont pu observer par des images HRTEM le commencement puis l'évolution de l'oxydation à 375°C et sous 0.5 mbar de O<sub>2</sub>. Attiré à la surface par l'oxygène, l'aluminium quitte ses emplacements au sein du cristal, créant ainsi des lacunes. Plus le phénomène avance, plus les lacunes grandissent jusqu'à créer des cavités par effet Kirkendall. L'oxyde formé étant poreux, de l'oxygène finit par s'infiltrer dans ces cavités, oxydant à son tour la nouvelle surface d'aluminium au sein du matériau. Ce mécanisme donne naissance à un empilement de couche d'oxyde et de

cavité comme le montre la Figure 1.19. Cette oxydation va de plus facetter le matériau, l'oxydation étant sélective sur cet aspect. Une expérience similaire portant sur des particules Ni-Fe a abouti à un résultat similaire [XIA et collab. \[2018\]](#).

A notre connaissance, aucune étude n'a étudié des nanoparticules NiAl ou Ni<sub>3</sub>Al de moins de 10 nm à une échelle atomique ni analysé précisément sa surface en l'absence d'oxygène.

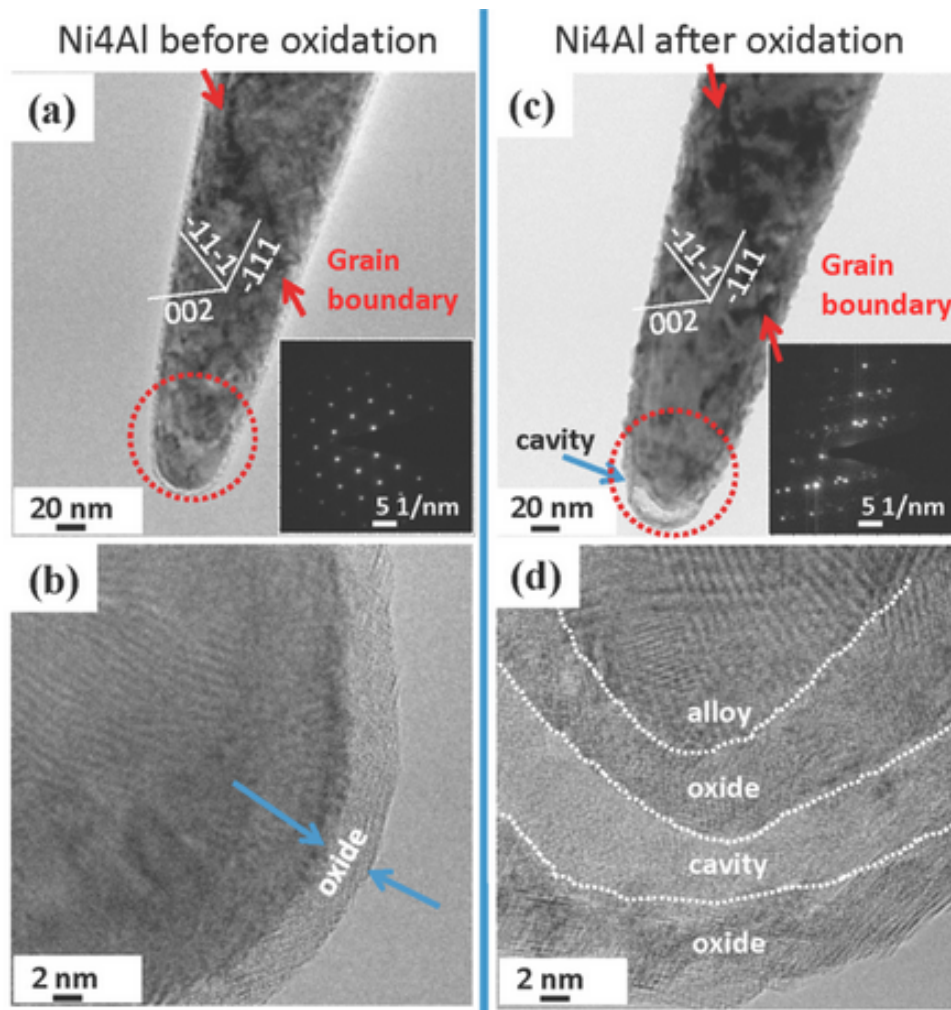


FIGURE 1.19 – Image HRTEM de l'oxydation d'un nano-rod. (d) Formation de l'empilement de couche d'oxyde et de cavité d'après [WANG et collab. \[2015\]](#).

### 1.1.7 Démarche et motivation scientifique

Ces quelques résultats nous montrent que la composition et la morphologie des NPs sont des éléments clés pour expliquer et explorer leurs propriétés. Ces éléments semblent d'autant plus importants que les principales interactions des NPs avec leur environnement passent par des effets de surface. Les réactifs s'adsorbent sur la surface des NPs, puis se recombinaient pour compléter leurs réactions. L'étude de ces surfaces d'un point de vue atomique est donc essentiel pour toute compréhension fine de ces interactions.

Cependant, la composition des NPs Au-Cu réalisées par des processus chimiques est sujette à débat. La composition annoncée des NPs semble correspondre à la composition nominale des réactifs mise en solution et non à celle effectivement présente dans les NPs finales [PRUNIER et collab. \[2015\]](#). De plus, la ségrégation de l'or en surface ne semble pas être un thème fréquemment abordé ni finement étudié, alors même que cet effet modifie la surface et donc le pouvoir catalytique des NPs.

C'est pourquoi cette thèse se propose d'aborder l'étude de la structure des NPs bimétalliques par le prisme d'une double approche mêlant simulations à l'échelle atomique d'une part et synthèse ainsi qu'observations et caractérisations au microscope électronique d'autre part. Contrairement à ce qui est généralement observé dans la littérature, les NPs étudiées au sein de cette thèse sont obtenues par une synthèse physique (PLD) et non chimique. En effet, comme nous le détaillerons dans le chapitre 2, cette méthode permet d'avoir un contrôle précis de la composition effective, de la forme, de la structure ainsi que de l'orientation des surfaces des NPs. En ayant la main sur ces différents paramètres, nous pourrons ainsi analyser et comprendre la ségrégation de l'or dans les NPs Au-Cu à l'aide des différents outils que nous offre la microscopie électronique, décrit dans le chapitre suivant. L'étude de cette ségrégation nous permettra d'avoir une meilleure connaissance des surfaces des NPs, et par conséquent une meilleure compréhension de leurs interactions avec leur milieu ainsi que du rôle qu'elles jouent en tant que catalyseur. Les calculs réalisés à partir de potentiels interatomiques à N corps reposant sur le formalisme des liaisons fortes, nous permettront quant à eux, de modéliser ces phénomènes et d'en définir les mécanismes à un niveau fondamental. [DEPRIESTER et collab. \[2014\]](#) [LI et collab. \[2016b\]](#)

Une fois la méthode de synthèse et d'analyse de NPs bi-métalliques maîtrisée avec Au-Cu, nous étudierons les alliages Ni-Al sous forme de nanoparticules. Ce système au diagramme de phase complexe est très connu dans son état massif et n'été que peu étudié sous forme de nano-objets. Ainsi, nous nous proposons synthétiser des nanoparticules pour différentes concentrations de Ni-Al et de les caractériser à l'aide de la microscopie électronique. Des calculs seront menés en parallèle afin de mettre en évidence et d'expliquer les structures ainsi observées.

## 1.2 Références

ABRAHAMA, A., H. NIEA, M. SCHOENITZ, A. B. VOROZHTSOV, M. LERNER, A. PERVIKOV, N. RODKEVICH et E. L. DREIZINA. 2016, «Bimetal Al–Ni nano-powders for energetic formulations», *Combustion and Flame*, vol. 173, p. 179–186. [29](#)

ALLOYEAU, D., C. RICOLLEAU, C. MOTTET, T. OIKAWA, C. LANGLOIS, Y. L. BOUAR, N. BRAIDY et



- A. LOISEAU. 2009, «Size and shape effects on the order- disorder phase transition in CoPt nanoparticles», *Nature Materials*, vol. 8, p. 940–946. [23](#)
- ASCENCIO, J., H. LIU, U. PAL, A. MEDINA et Z. WANG. 2006, «Transmission electron microscopy and theoretical analysis of AuCu nanoparticles : Atomic distribution and dynamic behavior», *Microscopy Research and Technique*, vol. 69, p. 522–530. [vi](#), [23](#), [25](#)
- BAIK, J. H., S. D. YIM, I.-S. NAM, Y. S. MOK, J.-H. LEE, B. K. CHO et S. H. OH. 2004, «Control of nox emissions from diesel engine by selective catalyticreduction (scr) with urea», *Topics in Catalysis*, vol. 30, p. 30–31. [19](#)
- BANGWEI, Z., E. TAGLAUER, S. XIAOLIN, H. WANGYU1 et D. HUIQIU. 2005, «Simulation calculations of surface segregation for au–cu alloys using an analytic embedded atom model», *Phys. Stat. Sol. a*, vol. 14, p. 2686–2699. [v](#), [15](#), [17](#)
- BARDI, U., A. ATREI, P. ROSS, E. ZANAZZI et G. ROVIDA. 1989, «Study of the (001) surface of the Pt – 20%Co alloy by leed, leiss and xps», *Surface Science*, vol. 211/212, p. 441–447. [28](#)
- BEIKLER, R. et E. TAGLAUER. 2000, «Ion scattering studies of ordered alloy surfaces : Cuau(1 0 0) and nial», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 161-163, p. 390–395. [15](#)
- BELLEZZA, F., M. NOCCHETTI, T. POSATI, S. GIOVAGNOLI et A. CIPICIANI. 2012, «Synthesis of colloidal dispersions of NiAl, ZnAl, NiCr, ZnCr, NiFe, and MgFe hydrotalcite-like nanoparticles», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 376, p. 20–27. [29](#)
- BOCHENEK, K. et M. BASISTA. 2015, «Advances in processing of NiAl intermetallic alloys and composites for high temperature aerospace applications», *Aerospace Sciences*, vol. 79, p. 136–146. [vi](#), [27](#)
- BOND et SERMON. 1973, «Gold catalysts for olefin hydrogenation», *Gold Bulletin*, vol. 6, p. 102–105. [19](#)
- BUCK, T. M., G. H. WHEATLEY et L. MARCHUT. 1983, «Order-disorder and segregation behavior at the  $cu_3au(001)$  surface», *Physical Review Letters*, vol. 51, p. 43–46. [12](#), [15](#)
- BUFFAT et BOREL. 1976, «Size effect on the melting temperature of gold particles», *Physical Review A*, vol. 13, p. 2287– 2298. [23](#)
- CHENG, D., S. HUANG et W. WANG. 2006, «The structure of 55-atom cu-au bimetallic clusters : Monte carlo study.», *The European Physical Journal D*, vol. 39, p. 41–48. [23](#)

- CHMIELEWSKI, A. 2018, *Thermodynamique de surface et réactivité du nanoalliage Cu-Au par microscopie électronique en transmission environnementale en condition gazeuse*, thèse de doctorat. [21](#)
- COKOJA, M., H. PARALA, A. BIRKNER, O. SHEKHAH, M. W. E. VAN DEN BERG, et R. A. FISCHER. 2007, «Organometallic synthesis of colloidal  $\alpha - \beta$ -NiAl nanoparticles and selective aluminum oxidation in  $\alpha - Ni_{1-x}Al_x$  nanoalloys», *Chem. Mater.*, vol. 19, p. 5721–5733. [29](#)
- DAVIS, H. L. et J. R. NOONAN. 1985, «Rippled relaxation in the (110) surface of the ordered metallic alloy NiAl», *Physical Review Letters*, vol. 54, p. 566–569. [28](#)
- DAVIS, H. L. et J. R. NOONAN. 1987, «Atomic structure of binary alloy surface», *Materials Research Society*, vol. 83, p. 9–19. [28](#)
- DELANNOY, L., G. THRIMURTHULU, P. S. REDDY, C. MÉTHIVIER, J. NELAYAH, B. M. REDDY, C. RICOLLEAU et C. LOUIS. 2014, «Selective hydrogenation of butadiene over TiO<sub>2</sub> supported copper, gold and gold–copper catalysts prepared by deposition–precipitation», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, p. 26 514–26 527. [v](#), [21](#)
- DEPRIESTER, D., A. MAYNADIER, K. LAVERNHE-TAILLARD et O. HUBERT. 2014, «Thermomechanical modelling of a NiTi SMA sample submitted to displacement-controlled tensile test», *International Journal of Solids and Structures*, vol. 51, p. 1901–1922. [31](#)
- ECKSTEIN, G. A., S. MAUPAI, A. S. DAKKOURI, M. STRATMANN, M. NIELSEN, M. M. NIELSEN, R. FEIDENHANS, J. H. ZEYSIN, O. BUNK et R. L. JOHNSON. 1999, «Surface structure of  $au_{3Cu}(001)$ .», *Physical review B*, vol. 60, p. 8322–8325. [15](#)
- FEDOROV et VOLKOV. 2016, «Au–Cu phase diagram», *Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 61, p. 772–775. [v](#), [8](#), [9](#)
- GRABKE, H. 1999, «Oxidation of nial and feal», *Intermetallics*, vol. 7, p. 1153–1158. [27](#)
- GUISBIERS, G., S. MEJIA-ROSALES, S. KHANAL, F. RUIZ-ZEPEDA, R. L. WHETTEN, et M. JOSÉ-YACAMAN. 2014, «Gold–copper nano-alloy, “tumbaga”, in the era of nano : Phase diagram and segregation», *Nano Letters*, vol. 14, p. 6718–6726. [vi](#), [22](#), [23](#), [26](#)
- HARUTA, M., T. KOBAYASHI, H. SANO et N. YAMADA. 1987, «Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C», *Chemestry Letters.*, vol. 16, p. 405–408. [19](#)
- HAYOUN, M., V. PONTIKIS et C. WINTER. 1998, «Computer simulation study of surface segregation on  $cu_3au$ », *Surface Science*, vol. 398, p. 125–133. [v](#), [13](#), [14](#)

- HOU, M. et M. EL AZZAOUI. 1997, «A monte carlo study of the thermal properties of  $cu_3au$  low index surfaces», *Surface Science*, vol. 380, p. 210–223. [v](#), [14](#), [15](#)
- ISHIHARA, S., T. KOISHI, T. ORIKAWA, H. SUEMATSU, T. NAKAYAMA, T. SUZUKI et K. NIIHARA. 2012, «Synthesis of intermetallic nial compound nanoparticles by pulsed wire discharge of twisted Ni and Al wires», *Intermetallics*, vol. 23, p. 134–142. [29](#)
- LI et KANAN. 2012, «CO<sub>2</sub> reduction at low overpotential on Cu electrodes resulting from the reduction of thick Cu<sub>2</sub>O films», *J.Am.Chem.Soc*, vol. 134, p. 7231–7234. [19](#)
- LI, C. W., J. CISTON et M. W. KANAN. 2014, «Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper», *Nature*, vol. 508, p. 504–507. [19](#)
- LI, J., G. WANG et G. ZHOU. 2016a, «Surface segregation phenomena in extended and nanoparticle surfaces of cu–au alloys», *Surface Science*, vol. 649, p. 39–45. [vi](#), [23](#), [24](#)
- LI, J., G. WANG et G. ZHOU. 2016b, «Surface segregation phenomena in extended and nanoparticle surfaces of cu–au alloys», *Surface Science*, vol. 649. [31](#)
- LI, R.-S. 1988, «Temperature dependence of the surface composition changes under an ion bombardment of an  $au_{0.5}cu_{0.5}$  alloy between 30°C and 700°C», *Surface Science*, vol. 193, p. 373–386. [15](#)
- LIU, X., A. WANG, T. ZHANG, D.-S. SU et C.-Y. MOU. 2011, «Au–cu alloy nanoparticles supported on silica gel as catalyst for CO oxidation : Effects of Au/Cu ratios», *Catalysis Today*, vol. 160, p. 103–108. [v](#), [20](#)
- LIU, Z., G. FROMMEYER et M. KREUSS. 1991, «Atom probe fim investigations on the intermetallic NiAl phase with B2 superlattice structure», *Surface Science*, vol. 246, p. 272–277. [28](#)
- LOPEZ, N., T. JANSSENS, B. CLAUSEN, Y. XU, M. MAVRIKAKIS, T. BLIGAARD et J. KNØRSKOV. 2004, «On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation», *Journal of Catalysis* 223, vol. 223, p. 232–235. [v](#), [19](#), [20](#)
- MCDAVID, J. M. et S. C. FAIN. 1975, «Segregation at cu-au alloy surfaces», vol. 52, p. 161–173. [v](#), [11](#)
- MCRAE, E. G., T. M. BUCK, R. A. MALIC, W. E. WALLACE et J. M. SANCHEZ. 1990, «Ordering and layer composition at the  $cu_3au(110)$  surface», *Surface Science*, vol. 238, p. L481–L485. [15](#)
- MROZ, S. 2005, «Composition of the first atomic layers of (001)-oriented  $aucu_3$  crystal measured with the use of directional auger electron spectroscopy at 400K<t<1000K», *Vacuum*, vol. 79, p. 241–249. [v](#), [11](#), [12](#)

- MRÓZ, S. et A. KRUPSKI. 2001, «Composition of the first two atomic layers in  $au_{0,2}cu_{0,8}$  and  $au_{0,8}cu_{0,2}$  alloys», *Vacuum*, vol. 60, p. 307–313. [11](#)
- MULLINS, D. et S. OVERBURY. 1988, «The structure and composition of the NiAl(110) and nial(100) surfaces», *Surface Science*, vol. 199, p. 141–153. [vi](#), [28](#), [29](#)
- NAKANISHI, S., K. KAWAMOTO, N. FUKUOKA et K. UMEZAWA. 1992, «Low energy ion scattering analysis of the surface compositional change of  $au_{cu}$ (ool) induced by oxygen chemisorption», *Surface Science*, vol. 261, p. 342–348. [15](#)
- NASSEREDDINE, A. 2022, *Études par MET in situ et operando des catalyseurs bimétalliques Au-Cu supportés en hydrogénation sélective du butadiène*, thèse de doctorat. [21](#)
- NOONAN, J. R. et H. L. DAVIS. 1988, «Domain mixtures in the NiAl(111) surface», *Journal of Vacuum Science Technology A*, vol. 6, p. 722–725. [28](#)
- OKAMOTO, H., D. J. CHAKRABARTI, D. E. LAUGHLIN et T. B. MASSALSKI. 1987, «The AuCu (gold-copper) system», *Journal Of Phase Equilibria*, vol. 8, p. 454. [v](#), [8](#), [9](#)
- PAUWELS, B., G. VAN TENDELOO, E. ZHURKIN, M. HOU, G. VERSCHOREN, L. THEIL KUHN, W. BOUWEN et P. LIEVENS. 2001, «Transmission electron microscopy and monte carlo simulations of ordering in au-cu clusters produced in a laser vaporization source», *Physical Review B*, vol. 63, p. 165 406. [23](#)
- PHUNG, X., J. GROZA, E. A. STACH, L. N. WILLIAMS et S. B. RITCHEY. 2003, «Surface characterization of metal nanoparticles», *Materials and Engineering*, vol. A359, p. 261–268. [29](#)
- POON, H. C., B. C. KHANRA et T. S. KING. 1993, «Surface composition of clean and oxygen-covered au, cu alloy», *Physical Review B*, vol. 47, p. 16 495–16 498. [15](#)
- PRUNIER, H., J. NELAYAH, C. RICOLLEAU, G. WANG, S. NOWAK, A.-F. LAMIC-HUMBLOT et D. ALLOYEAU. 2015, «New insights into the mixing of gold and copper in a nanoparticle from a structural study of Au–Cu nanoalloys synthesized via a wet chemistry method and pulsed laser deposition», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, p. 28 339–28 346. [vi](#), [25](#), [26](#), [31](#)
- REICHERT, H. et H. DOSCH. 1996, «Surface segregation in  $cu_3au(001)$ », *Surface Science*, vol. 345, p. 27–40. [v](#), [13](#), [14](#)
- REICHERT, H., P. J. ENG, H. DOSCH et I. K. ROBINSON. 1995, «Thermodynamics of surface segregation profiles at  $cu_3au(001)$  resolved by x-ray scattering», *Physical Review Letters*, vol. 74, p. 2006–2009. [13](#)

- SANCHEZ, J. et J. MORAN-LOPEZ. 1985, «Ordering and segregation at (001) surfaces of  $cu_3au$ », *Surface Science*, vol. 157, p. 297–302. [14](#)
- SCHOMANN, S. et E. TAGLAUER. 1993, «Surface segregation on  $au_3cu(001)$ », *Surface Review and Letters*, vol. 3, p. 1823–1859. [15](#)
- SONDERICKER, D. et F. JONA. 1985, «The atomic structure of alloy surfaces :  $Ni_3Al(001)$ », *Solid State Communications*, vol. 53, p. 175–178. [28](#)
- SONDERICKER, D. et F. JONA. 1986, «Atomic structure of a 001 surface of  $Ni_3Al$ », *Physical Review B*, vol. 33, p. 900–903. [28](#)
- SPARNAAY, M. et G. THOMAS. 1983, «Surface segregation in  $au_{0.1}cu_{0.9}$  crystals», *Surface Science*, vol. 135, p. 184–198. [15](#)
- TAGLAUER, E., A. STELTENPOHL, R. BEIKLER et L. HOUSSIAU. 1999, «Scattered ion yields from bi-metallic crystal surfaces», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 157, p. 270–273. [15](#)
- TERSOFF, J. 1990, «Oscillatory segregation at a metal alloy surface : Relation to ordered bulk phases», *Physical Review B*, vol. 42, p. 10 965–10 968. [v](#), [13](#), [14](#), [15](#), [16](#), [17](#)
- WANG, C.-M., D. K. SCHREIBER, M. J. OLSZTA, D. R. BAER et S. M. BRUEMMER. 2015, «Direct in situ tem observation of modification of oxidation by the injected vacancies for  $Ni_{4Al}$  alloy using a microfabricated nanopost», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, p. 17 272–17 277. [vi](#), [29](#), [30](#)
- WILSON, A., R. BERNARD, Y. BORENSZTEIN, B. CROSET, H. CRUGUEL, A. VLAD, A. COATI, Y. GARREAU et G. PRÉVOT. 2015, «Critical (a)u concentration for the stabilization of (a)u(c)u nanoparticles on rutile against dissociation under (o)xygen», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, p. 2050–2055. [21](#)
- WILSON, N. T. et R. L. JOHNSTON. 2002, «A theoretical study of atom ordering in copper–gold nanoalloy clusters», *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, p. 2913–2922. [23](#)
- WU et LEE. 2004, «Enhanced  $TiO_2$  photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, p. 1601–1605. [19](#)
- XIA, W., Y. YANG, Q. MENG, Z. DENG, M. GONG, J. WANG, D. WANG, Y. ZHU, L. SUN, F. XU, J. LI et H. L. XIN. 2018, «Bimetallic nanoparticle oxidation in three dimensions by chemically sensitive electron tomography and in situ transmission electron microscopy», *ACS Nano*, vol. 12, p. 7866–7874. [30](#)

YOUNG, E., J. RIVIÈRE et L. WELCH. 1987, «Investigation by x-ray photoelectron spectroscopy of the transient oxidation of NiAl», *Applied Surface Science*, vol. 28, p. 71–84. [27](#)



## Chapitre 2

# Outils et techniques de synthèse et de caractérisation des propriétés structurales des nanoparticules bimétalliques

« »

---

### Sommaire

---

<b>2.1 Microscopie électronique en transmission</b> . . . . .	<b>40</b>
2.1.1 Historique . . . . .	40
2.1.2 Théorie de la microscopie électronique à transmission . . . . .	43
2.1.3 ARM 200 F . . . . .	44
<b>2.2 Synthèse de nanoparticules par Dépôt par Laser Pulsé (PLD)</b> . . . . .	<b>59</b>
2.2.1 Historique . . . . .	59
2.2.2 Montage expérimental . . . . .	59
2.2.3 Synthèse de nanoparticules bimétalliques . . . . .	65

---



## 2.1 Microscopie électronique en transmission

Après avoir établi une revue détaillée de l'état de l'art des nanomatériaux Au-Cu et Ni-Al et positionné notre sujet au sein de ce dernier, il convient de décrire les différents outils et techniques utilisés pour synthétiser et caractériser ces objets.

### 2.1.1 Historique

On fait habituellement remonter l'origine de la microscopie à l'occholino mis au point en 1609 par le physicien Galileo Galilei. Bien que cette origine soit encore soumise à débat (notamment par le lunetier Zacharias Janssen qui en revendique la paternité dès 1595), les microscopes optiques ont grandement évolués entre le 17<sup>ème</sup> et le début du 19<sup>ème</sup>, réussissant à surmonter les problèmes liés aux aberrations chromatiques et sphériques ainsi qu'à l'instabilité de la source de lumière, faisant du microscope un réel outil scientifique de pointe. Sa résolution  $R$  était alors limitée par la formule d'Abbe, du nom du physicien et industriel allemand Ernest Abbe qui l'a mise en évidence et la publia en 1873, à savoir :

$$R = \frac{\lambda}{2n \sin \theta} \quad (2.1)$$

Cette formule 2.1, dans son approximation la plus classique, stipule que la résolution d'un microscope optique est liée à la longueur d'onde du faisceau lumineux incident utilisé ( $\lambda$ ) par un facteur un demi. Ainsi, plus la longueur d'onde utilisée est petite, plus la distance entre deux points que le microscope peut distinguer ( $R$ ) est courte, donc la résolution est importante. Cette résolution est également inversement proportionnelle au cône formé par le faisceau lorsqu'il traverse le diaphragme, dont  $\theta$  est le demi-angle, et  $n$  l'indice de réfraction du milieu. De ce fait, à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, les microscopes optiques, utilisant de la lumière visible (comprise entre 400 et 800 nm), avaient une résolution théorique maximale autour de 0.2  $\mu\text{m}$  (200 nm).

Dans le même temps, en Europe, la médecine et la biologie font face à des avancées conceptuelles majeures. Aux yeux des biologistes de l'époque, il devient évident que des organismes, bien plus petits que les bactéries, existent et sont responsables d'un grand nombre de maladies contagieuses et d'épidémies. Ces objets, qui seront d'abord nommés infrabactéries par Louis Pasteur puis ultérieurement virus (reprennant l'expression d'Ambroise Parré), impossibles à observer avec les microscopes optiques du fait de leur taille (la plupart faisant moins de 50 nm), sont détectés et isolés par des méthodes indirectes comme les filtres de porcelaine utilisés pour les bactéries.

En physique, la science des matériaux est également en ébullition. Les découvertes d'Augustin Cauchy (et sa théorie des contraintes et déformations présentées devant l'Académie Française des

Sciences en 1822), de Josiah Gibbs (reliant la thermodynamique, la structure atomique aux propriétés physiques d'un matériaux en 1876), de Adolf Martens (et son utilisation de la microscopie pour identifier la structure cristalline des métaux en la reliant à leur propriétés physiques en 1890), ou de William Roberts-Austen (pour sa mise en évidence et construction du diagramme de phase des alliages de fer-carbone en 1898) appellent la création de nouveaux champs de recherche, à des niveaux plus fondamentaux. Il était donc urgent de développer une microscopie de haute résolution, dépassant les limites physiques du microscope optique. Et c'est dans ce contexte que la microscopie électronique a été élaborée.

Le microscope électronique est un instrument d'optique électronique utilisant un faisceau d'électrons et des lentilles électromagnétiques en lieu et place d'un faisceau de lumière et de lentilles optiques. Il permet ainsi différents modes d'imagerie afin de pouvoir observer la structure de la matière à très fort grandissement. Sa découverte est fortement liée au développement des oscilloscopes à rayon cathodique. C'est en 1897 que les prérequis techniques ont été posé par un physicien allemand, Karl Braunn, qui produisit le premier tube à rayon cathodique, puis le premier oscilloscope à rayon cathodique en y rajoutant des lentilles électrostatiques et magnétiques.

En 1923, c'est le physicien français, Louis De Broglie, qui pendant sa thèse, met en évidence la dualité onde-corpuscule de l'électron et donne l'expression reliant sa longueur d'onde  $\lambda$ , sa masse  $m$ , sa vitesse  $v$  ainsi que la constante de Planck  $h$  :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.2)$$

L'énergie cinétique d'un électron de charge  $e$  et de masse  $m$  accélérée par une tension  $V$  peut s'exprimer ainsi :

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (2.3)$$

En isolant la vitesse  $v$ , et en la réinjectant dans l'équation 2.2, on constate que plus la tension d'accélération est élevée, plus la longueur d'onde de l'électron est courte.

$$\lambda = \frac{1.23}{\sqrt{V}} \quad (2.4)$$

Ainsi, en accélérant suffisamment les électrons, on peut aisément leur conférer une longueur d'onde de l'ordre du  $\text{pm}$ , soit 100 000 fois plus courte que celle des photons utilisés en microscopie optique, repoussant d'autant la limite physique théorique de résolution définie par Abbe. Toutefois, au delà d'une certaine tension d'accélération ( $>10\,000\text{ V}$ ), les électrons acquièrent une

vitesse s'approchant fortement de celle de la lumière dans le vide ( $v > 20\%$  de  $c$ ). Ainsi, le facteur de correction relativiste n'est plus négligeable et doit être pris en compte. L'équation devient donc :

$$\lambda = \frac{1.23}{\sqrt{V + V^2 \cdot 10^{-6}}} \quad (2.5)$$

Quelques années après, en 1926, c'est l'autrichien Erwin Schrödinger qui, également lors de sa thèse, décrit l'équation de mouvement d'un électron plongé dans un champ électromagnétique. Dès lors, le parallèle pouvait être fait entre un faisceau de lumière traversant une lentille de verre, et un faisceau d'électrons traversant un champ électromagnétique. En parallèle des travaux de Schrödinger et sans en avoir connaissance, Hans Walter et Hugo Busch publièrent plusieurs articles sur la focalisation de faisceaux d'électrons à l'aide de champs magnétiques axisymétriques. Ainsi, les conditions théoriques et techniques étaient réunies pour l'émergence du premier microscope électronique.

Le 7 avril 1931, faisant suite à ses travaux de thèse débutés en 1927 et portant sur l'amélioration d'un oscilloscope à rayons cathodiques, Ernst Ruska aidé de son directeur Max Knoll, mis au point le premier microscope électronique de l'histoire. Composé d'un tube à rayons cathodiques comme source d'électrons et de deux lentilles magnétiques (mise au point par Ruska en 1928) l'une concentrant le faisceau, l'autre servant de lentille objectif, il permettait un grandissement de seulement 17 fois. Il faudra attendre novembre 1933 pour voir apparaître le premier microscope électronique surpassant la résolution d'un microscope optique, avec un grandissement de 12 000 fois. En 1938, le physicien allemand Manfred von Ardenne a ajouté des bobines de balayage à un microscope électronique en transmission, créant le tout premier STEM (Scanning Transmission Electron Microscope).

Dés lors, bien que la structure pensée par Ruska fut conservée, les microscopes électroniques devinrent de plus en plus complexes mélangeant plusieurs types d'imageries, optimisant chaque élément et repoussant la résolution à un tel point que les aberrations (sphérique et chromatique), inhérentes à tous types de lentilles, devinrent la nouvelle limite, restreignant le pouvoir de résolution du microscope.

Ainsi, bien que théorisé dès la seconde moitié des années 1940, par Otto Scherzer, c'est avec l'arrivée des premiers ordinateurs, à la fin des années 1960, que les premiers essais de correction des aberrations sphériques voient le jour. Cependant, il a fallu attendre le développement de l'informatique moderne, pour que Max Haider, et Ondrej Krivanek, dévoilent, tous deux en 1997, les premiers correcteurs d'aberrations sphériques modernes (respectivement pour le mode en faisceau parallèle et le mode en faisceau convergeant), propulsant la microscopie dans le monde de la haute résolution (avec une résolution de  $1,4 \text{ \AA}$  en 1997), et de la très haute résolution (à l'échelle

sub-angstromique aujourd'hui).

Aujourd'hui, la microscopie corrigée est devenue la norme. Cet outil a tellement gagné en puissance qu'il est devenu banal d'observer des rangées d'atomes parfaitement résolues. De nombreux exploits et défis techniques ont été relevés. Cependant, aussi attrayant et performant soit il, le microscope électronique à transmission reste un outil à la disposition de l'utilisateur, qui doit permettre, avant tout, de répondre à des questions physiques et d'interroger le réel.

Dans cette partie, nous détaillerons les différents éléments d'un microscope électronique à transmission et plus spécifiquement de celui présent au laboratoire MPQ de l'université Paris-Cité, l'ARM 200F de la société JEOL.

## 2.1.2 Théorie de la microscopie électronique à transmission

### Interactions électron-matière

Comme nous l'avons introduit précédemment, la microscopie électronique à transmission repose sur les interactions entre les électrons incidents et l'échantillon à analyser. Ces interactions sont à la fois corpusculaires et ondulatoires. Les électrons étant des particules avec une masse ( $9,1094 \cdot 10^{-31}$  kg) ainsi qu'une charge ( $e$ ), ils sont amenés à fortement interagir avec la matière composant l'échantillon. Cette forte interaction ( $10^5$  fois celle des rayons X) engendre une faible pénétration des électrons, limitant ainsi l'épaisseur de l'échantillon à observer (qui doit être inférieur à 100 nm). Accélérés par une tension de 200 kV, leur vitesse atteint près de 0.70 fois la vitesse de la lumière, leur conférant, d'après la relation de De Broglie, une longueur d'onde de 2.51 pm.

Les électrons incidents vont créer plusieurs phénomènes distincts comme illustré sur la Figure 2.1 lors de leurs interactions avec le matériau à cette longueur d'onde.

En traversant l'échantillon, les interactions dites élastiques (sans perte d'énergie) donnent naissance d'une part au faisceau transmis, parallèle au faisceau incident et d'autre part à des faisceaux diffractés, dont l'angle  $2\theta$  est régi par la loi de Bragg (2.6).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.6)$$

Cette équation décrit les conditions nécessaires à réunir pour diffracter un faisceau incident, en fonction de sa longueur d'onde ( $\lambda$ ) et de l'angle d'incidence ( $\theta$ ). Ces deux types de signaux (transmis et diffractés) permettent l'apparition de figures d'interférences via des phénomènes de diffraction liés à la périodicité des réseaux cristallins des matériaux irradiés.

Les interactions inélastiques (avec perte d'énergie) ont lieu lorsque des électrons incidents cèdent une partie de leur énergie aux atomes du matériau traversé lors de collisions. Il en résulte

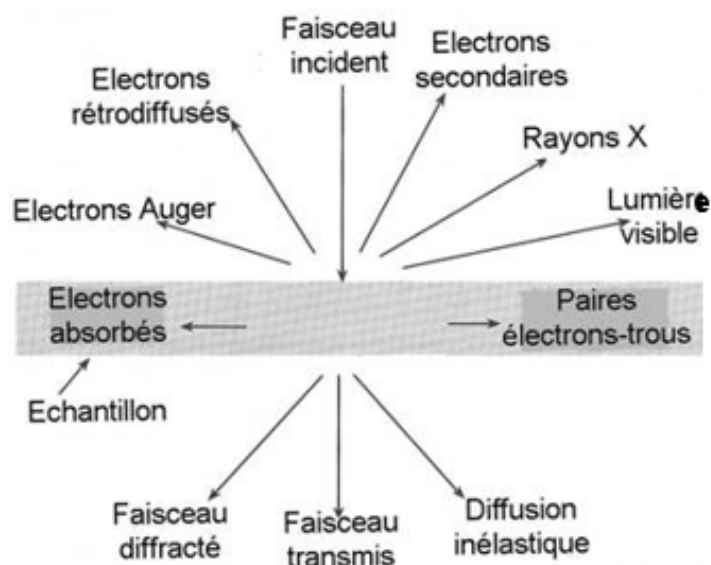


FIGURE 2.1 – Illustration des différentes interactions électrons-matière au sein d'un matériau dans un microscope électronique à transmission.

différents signaux en fonction du type de collision. Pour exemple, les électrons traversant l'échantillon et ayant perdu de l'énergie en interagissant avec le nuage électronique des atomes de ce dernier (diffusion inélastique) peuvent être analysés dans le cadre de la spectroscopie par perte d'énergie (EELS) et sont caractéristiques de la nature chimique de ces atomes. Lors de cette interaction électron-nuage électronique, des électrons des couches internes peuvent également se faire éjecter, entraînant une lacune. Afin de la combler, un électron d'une couche supérieure va perdre de l'énergie en émettant un photon X, dont l'énergie dépend de la nature chimique de l'atome en question.

### 2.1.3 ARM 200 F

Le microscope utilisé au cours de ce travail est un ARM 200F de JEOL corrigé en aberration aussi bien en faisceau parallèle (TEM) qu'en faisceau convergent (STEM). Sa structure et son fonctionnement étant communs à tous les microscopes électroniques, nous allons ici en décrire les principaux éléments en partant de la production des électrons jusqu'à la formation de l'image finale.

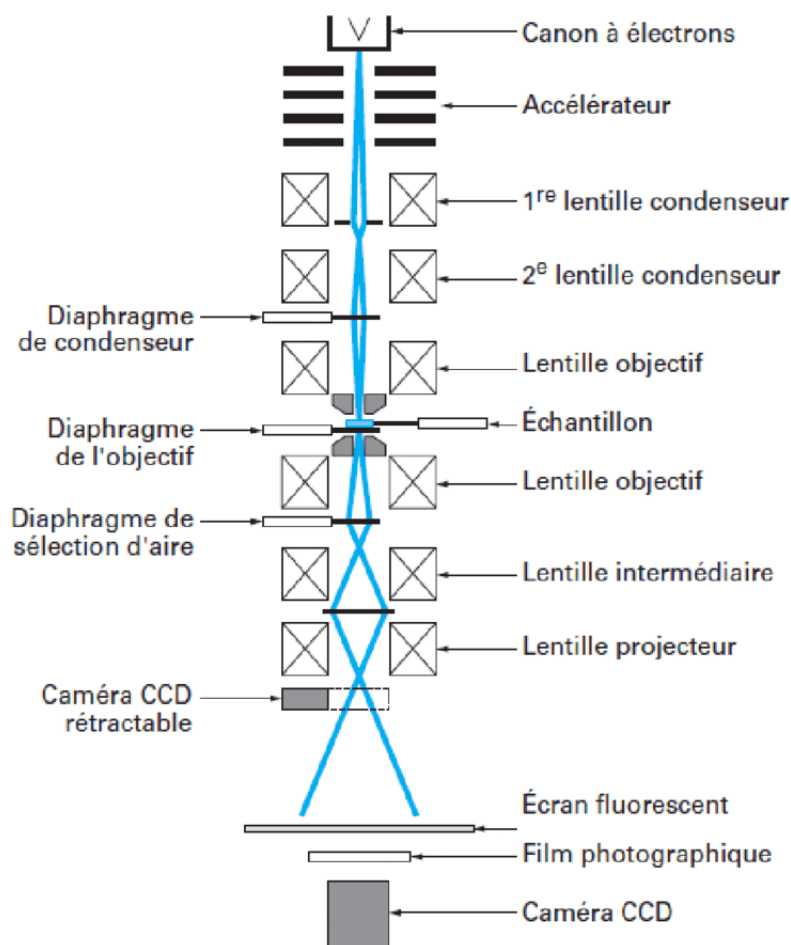


FIGURE 2.2 – Schéma d'un microscope électronique à transmission.

### Le canon à électron

Comme le montre la Figure 2.2, le canon est le premier élément qui entre en jeu dans l'utilisation d'un microscope électronique. Sa fonction est de fournir un flux d'électrons continu et stable, lequel sera par la suite piloté par différents niveaux de lentilles magnétiques. Malgré plusieurs évolutions et innovation au fil du temps, l'extraction d'électrons d'une anode par une cathode est resté une constante. Les premières sources électroniques étaient à émission thermo-ionique et avait pour cathode un filament de tungstène (ou une pointe faite d'un mono-cristal de  $\text{LaB}_6$ ) chauffé à haute température par effet Joule. Les électrons sont ensuite concentrés par le cylindre de Wehnelt en un cross over (qui fait office de source virtuelle) dont on peut contrôler le potentiel négatif par le biais du microscope.

Cependant, de nos jours, ce sont les canons à émission de champ FEG (Field Emission Gun) à effet tunnel, qui sont utilisés. Le principe de cette technologie est d'extraire des électrons en appliquant une tension de plusieurs milliers de volts (entre 2 et 7 kvolts) entre une cathode métallique

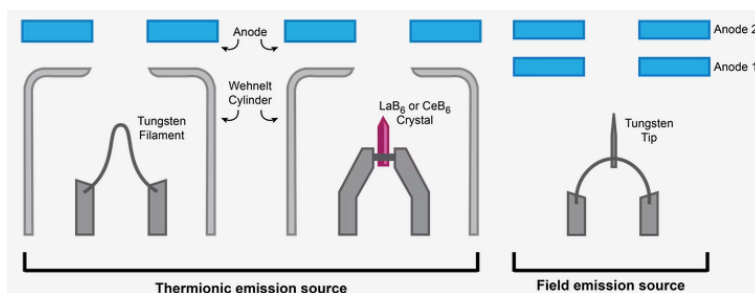


FIGURE 2.3 – Schéma des différentes technologies de canon à électrons.

(en tungsten et à température ambiante) prenant la forme d'une pointe très fine et une anode située juste en dessous. Les électrons sont alors arrachés par effet tunnel avec l'aide de l'effet de pointe, qui permet d'obtenir un champ électrique de l'ordre de  $10^7 \text{ V.cm}^{-1}$ . Le courant d'émission électronique  $J(E, \Phi)$  (2.7) ainsi obtenu dépend de l'intensité du champ électrique imposé ( $E$ ) ainsi que du travail de sortie ( $\phi$ ) des électrons pour le matériau considéré.

$$J(E, \Phi) = K_1 \frac{E^2}{\Phi} \exp\left(-K_2 \frac{\Phi^{3/2}}{E}\right) \quad (2.7)$$

Une seconde anode située 20 mm après celle d'extraction accélère les électrons. Ces deux anodes forment une lentille magnétique produisant ainsi un cross-over dont la taille est 1000 fois plus petite que celui d'un canon thermo-ionique (de l'ordre de 30 nm).

	Emission thermoionique		Emission de champ	
Matériaux	Tungstène	$LaB_6$	S-FEG	C-FEG
Brillance	$10^5$	$10^6$	$10^7$	$10^8$
Température (°C)	1700 - 2400	1500	1500	ambiante
Diamètre de la pointe	50 000	10 000	100 - 200	20 - 30
Taille de la source	30 000 - 100 000	5 000 - 50 000	15 - 30	<5
Courant d'émission	100 - 200	50	50	10
Durée de vie	40 - 100	200 - 1000	>1 000	>1 000
Vide Minimal	$10^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-6}$	$10^{-8}$

TABEAU 2.1 – Comparatif des propriétés des différents types de canon à électrons.

Comme l'illustre le Tableau 2.1, ce type d'émission possède de nombreux avantages par rapport à la technologie précédente. Le diamètre de la pointe passe de quelques dizaine de  $\mu\text{m}$  à quelques dizaines de nm. Cela permet de réduire considérablement la taille du cross-over (50  $\mu\text{m}$  contre moins de 5 nm pour les FEG) et d'augmenter fortement la brillance d'un facteur 100 ( $10^6$  contre  $10^8$ ). Ce dernier point se traduit par une nette amélioration de la qualité des images ainsi que du rapport signal sur bruit. La durée de vie est également grandement augmentée, avec une pointe pouvant durer jusqu'à 5 ans avec un FEG.

L'ARM 200 F du laboratoire MPQ (aussi appelé Super TEM) est équipé d'un canon cold FEG

avec une pointe fait d'un monocristal de tungstène de 100 nm de diamètre taillée selon la direction [310]. Cette source permet d'avoir une forte cohérence en énergie (dispersion en énergie,  $\Delta E < 0,4$  eV) ainsi qu'une forte cohérence spatiale. Il peut opérer de 80 à 200 kV.



FIGURE 2.4 – Super-TEM ARMF200 JEOL présent au laboratoire MPQ.

### Lentilles magnétiques

Les électrons émis par le canon vont se déplacer le long d'une colonne jusqu'à traverser l'échantillon et terminer leur course sur un écran fluorescent ou divers détecteurs. De façon analogue à un microscope optique, qui utilise des lentilles de verre pour dévier et focaliser ses faisceaux photoniques, un microscope électronique utilise des lentilles magnétiques pour dévier ou focaliser ses faisceaux électroniques. Ces lentilles sont constituées de plusieurs bobines de cuivres (dipôles) centrées sur l'axe optique et placées à différents intervalles le long de ce dernier. Ainsi, tout comme



leur équivalent de verre, ces lentilles possèdent un plan objet, un plan image, un plan focal ainsi qu'une distance focale  $f$ , définie par :

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{u} + \frac{1}{v} \quad (2.8)$$

où  $u$  est la distance objet-lentille et  $v$  la distance lentille-plan d'observation du plan image, comme illustré sur la Figure 2.5.

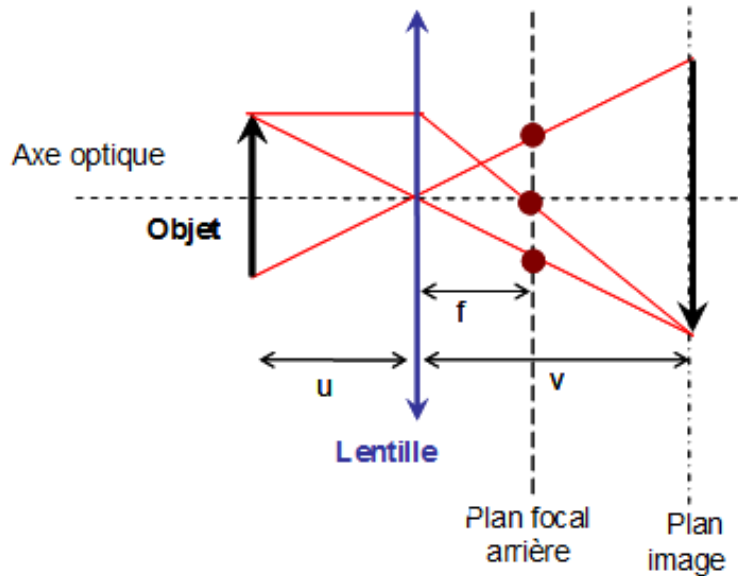


FIGURE 2.5 – Schéma du fonctionnement d'une lentille.

Le grandissement  $G$  de l'image formée est alors défini par :

$$G = \frac{v}{u} \quad (2.9)$$

Cependant, en modulant finement le courant dans ces électro-aimants, on peut agir sur la focale de ces lentilles et modifier la trajectoire des électrons incidents sans modifier l'optique du microscope. C'est une différence majeure avec la microscopie optique, où la focale des lentilles est fixe. La relation entre le courant circulant dans les bobines des lentilles et leur focale est donnée par :

$$\frac{1}{f} = \frac{e^2}{4mv^2} \int_{L_1}^{L_2} B^2(z) dz \quad (2.10)$$

où  $B$  est la valeur du champ magnétique,  $f$  est la distance focale,  $m$  la masse des électrons incidents,  $v$  leur vitesse,  $e$  leur charge et les bornes  $L_1$  et  $L_2$  dépendent de la position des bobines le long de l'axe  $z$  d'incidence du faisceau. On voit ainsi que plus  $B$  augmente (plus le champ magnétique est fort), plus la focale de la lentille diminue.

En fonction de leur emplacement le long de l'axe optique, les lentilles vont avoir différentes fonc-

tions et rôles. On distingue principalement trois groupes.

### Le système condenseur

Après sa sortie du canon, les électrons passent par trois lentilles, dites condenseurs, et un diaphragme (Figure 2.6). Elles permettent de contrôler la taille de sonde (spot size) ainsi que l'angle de convergence ( $2\alpha$ ) du faisceau sur l'échantillon. Le diaphragme permet d'augmenter la cohérence du faisceau en réduisant l'ouverture angulaire de la source d'électrons. L'ARM en possède 4, de différentes tailles, pouvant être interchangeables si nécessaire.

Le but de ce jeu de lentilles est d'obtenir un faisceau illuminant l'échantillon le plus parallèle possible ( $\alpha < 10^{-4}$  rad). En effet, en microscopie conventionnelle (mode TEM), ce parallélisme est fondamentale pour le contraste des images ainsi que pour les diffractions (selon la théorie de Bragg).

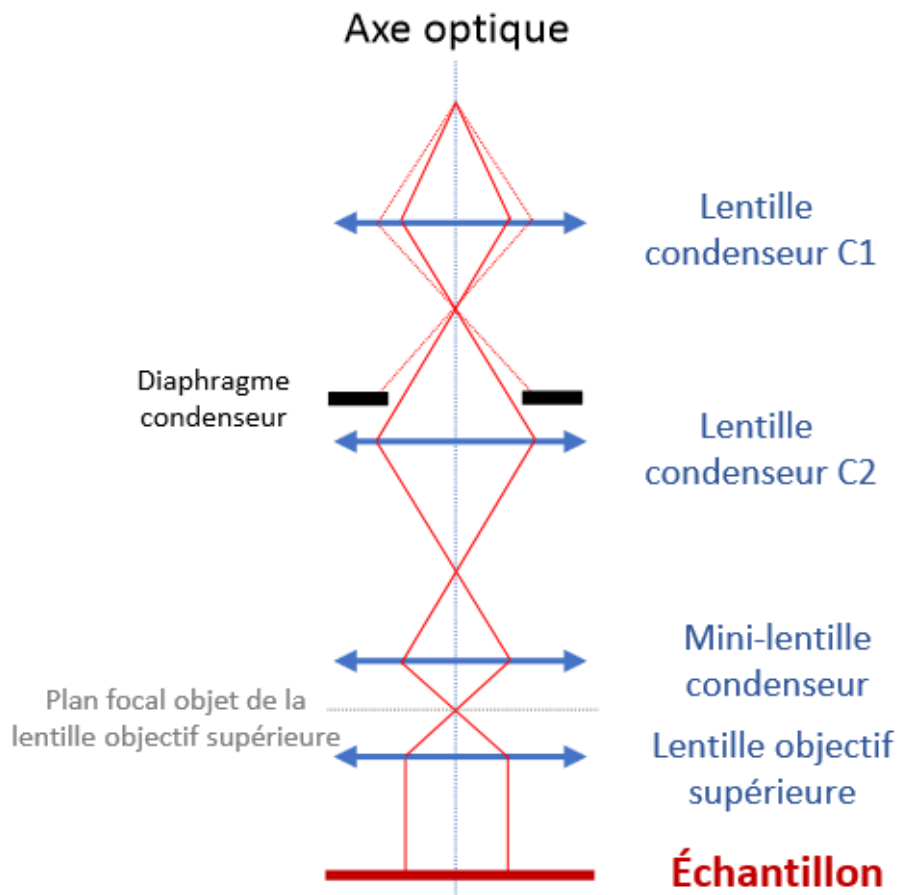


FIGURE 2.6 – Système condenseur d'un microscope électronique à transmission.

### Les lentilles objectives

Composé de deux lentilles situées juste avant (lentille objectif supérieure) et juste après (lentille objectif inférieure) l'échantillon, le système objectif est l'élément central du microscope. Étant positionnée avant l'échantillon, la lentille supérieure participe à son illumination et définit la taille

et la convergence du faisceau incident. La lentille inférieure, quant à elle, reçoit les électrons sortant de l'échantillon, et en donne une première image intermédiaire dans son plan image. Le pouvoir de résolution du microscope dépend de cette lentille et de ses aberrations (sphérique et chromatique).

C'est également au niveau de la lentille objectif inférieure que se forme les figures de diffraction.

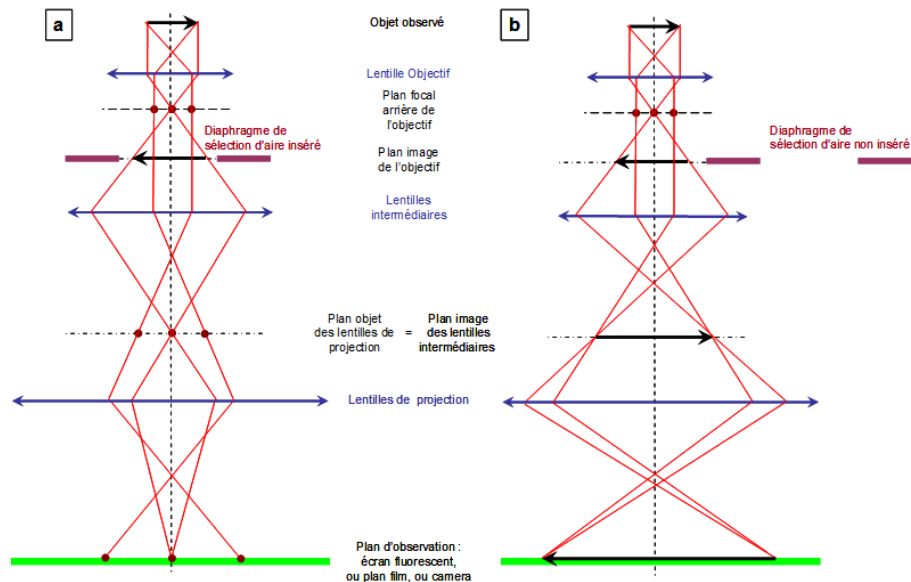


FIGURE 2.7 – Illustration des différences entre le mode diffraction (a) et le mode image (b).

En effet, pour une lentille convergente traversée par un faisceau provenant d'une source située à l'infini (conditions de Fraunhofer), la transformée de Fourier (la diffraction) se forme dans le plan focal de cette même lentille. Un diaphragme dit de sélection d'aire peut être inséré au niveau du plan image afin de sélectionner une zone à diffracter sur l'échantillon. Plusieurs diaphragmes allant de quelques microns à quelques dizaines de microns de diamètre sont disponibles, et permettent de sélectionner une zone allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres sur l'échantillon (en raison du grandissement induit par la lentille).

Un second diaphragme peut également être inséré au niveau du plan focal de la lentille objective cette fois. Il va influencer le contraste des images dites de champ clair et de champ sombre ainsi obtenues.

### Les lentilles intermédiaires et de projection

Enfin, avant d'atteindre un détecteur ou l'écran fluorescent, les électrons passent par un dernier bloc de lentilles. Il est composé des lentilles intermédiaires qui permettent de passer du mode image au mode diffraction et de la lentille de projection, qui agrandit l'image de l'objet et la projette sur un support (écran fluorescent, caméra, détecteurs). Ce grandissement peut aller jusqu'à 2.5 millions de fois la taille de l'objet. Le passage du mode image au mode diffraction se fait simplement en changeant le courant dans les lentilles intermédiaires, de façon à placer le plan focal

de la lentille objectif inférieure dans le plan objet des lentilles intermédiaires (Fig (2.7)).

En plus de ces trois jeux de lentilles, il existe, à plusieurs étages du microscope, des bobines dites défléctrices, permettant de modifier l'inclinaison du faisceau (beam tilt) ou de le déplacer (beam shift). Elles sont souvent utilisées lors de l'alignement du faisceau, avant chaque utilisation, ainsi que pour corriger l'astigmatisme résiduelle des lentilles objectifs et intermédiaires.

### Les correcteurs d'aberrations

Le pouvoir de résolution du microscope dépend des paramètres de la lentille objectif. Cependant, comme toute lentille, cette dernière possède des aberrations intrinsèques. Ces aberrations, au nombre de trois, vont dégrader la qualité de l'image intermédiaire ainsi que finale et limitent fortement la résolution. Alors qu'en microscopie optique, la longueur d'onde des photons incidents est le principal facteur limitant la résolution, en microscope électronique, ce sont les aberrations chromatique, sphériques, et l'astigmatisme qui définissent les limites du microscope. Ainsi, deux correcteurs d'aberrations ont été théorisés puis mis au point afin de pouvoir observer des objets de plus en plus petits.

### **L'aberration chromatique**

L'aberration dite chromatique ( $C_c$ ) est observée lorsqu'un faisceau composé de différentes longueurs d'ondes traverse une lentille. En effet, l'angle de réfraction d'une lentille change en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident, que cette lentille soit optique ou magnétique. Dit autrement, la distance focale d'une lentille dépend de la longueur d'onde qui la traverse. C'est ce phénomène qui cause la décomposition de la lumière du soleil en arc-en-ciel les jours de pluie, et que l'on retrouve également dans la célèbre expérience du prisme de Newton. Ainsi, comme l'illustre la Figure 2.8, les différents faisceaux vont converger vers des plans images différents, transformant un point en une tache floue et dégradant la résolution.

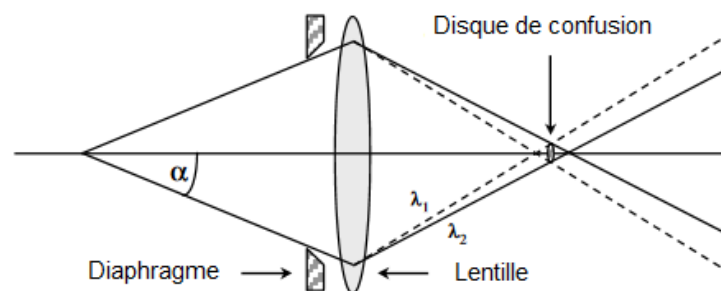


FIGURE 2.8 – Schéma de l'aberration chromatique d'une lentille

Les deux principales causes de la variation de la longueur d'onde dans un microscope sont les fluctuations de la haute tension (autour de  $10^{-5}$ V) et la dispersion en énergie des électrons.

Pour y remédier, il convient d'agir en amont des lentilles, en rendant le faisceau incident le plus monochromatique possible, c'est-à-dire, avoir des électrons le moins de dispersion en énergie possible en sortie de canon. Des monochromateurs (Figure 2.9) ont donc été ajoutée juste à la sortie du canon, avant le système condenseur, afin de sélectionner et de filtrer un spectre restreint et cohérent en énergie. Toutefois, cette technologie reste très récente et peu de microscope en sont équipé. En effet, sélectionner le faisceau en longueur d'onde sans dégrader trop fortement la quantité d'électron est une tâche extrêmement complexe ?? et n'est réalisable que depuis une quinzaine d'année. L'ARM 200F ne possède pas de monochromateur.

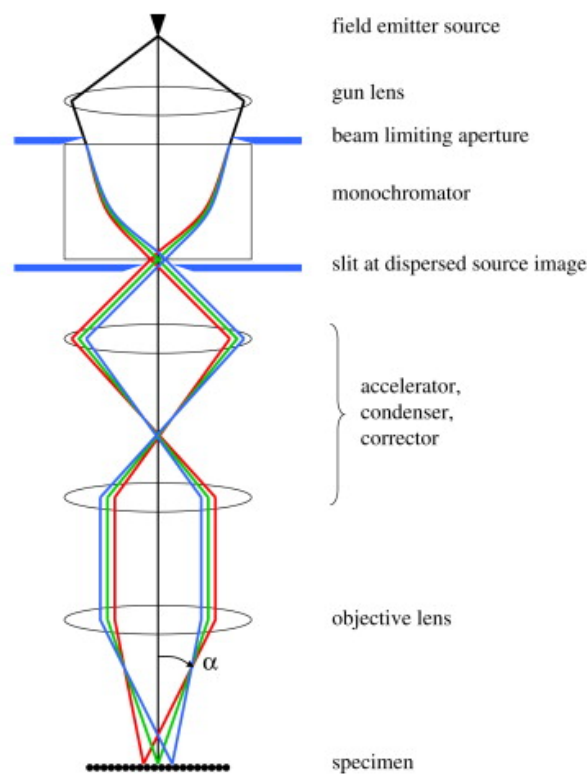


FIGURE 2.9 – Schéma d'un monochromateur de Teimeijer et al.

### L'aberration sphérique

Historiquement, pour la microscopie optique cette aberration venait d'un défaut de polissage des lentilles en verre, d'où le nom d'aberration de sphéricité ( $C_s$ ). Dans le cas des lentilles magnétiques on observe un défaut similaire. Les électrons passant près du centre de la lentille sont moins déviés de leurs trajectoires que des électrons passant près des bords de la lentille (Figure 2.10). Ainsi l'image d'un objet ponctuel devient une tache. Cette tache diffuse possède un diamètre minimum que l'on nomme le disque de moindre confusion.

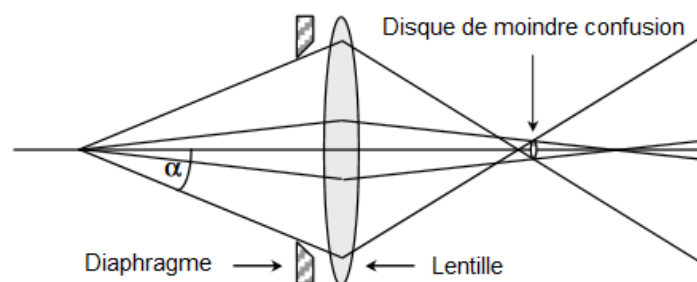


FIGURE 2.10 – Schéma de l'aberration sphérique d'une lentille

Afin de compenser le  $C_s$  positif induit par les lentilles convergentes, il faut créer un  $C_s$  négatif à l'aide d'une lentille "divergente". C'est le rôle des correcteurs d'aberrations sphériques implantés dans les microscopes corrigés. Un premier est nécessaire pour le mode en faisceau parallèle (TEM) et un second pour le mode balayage (STEM). Le premier est situé au niveau de la lentille objectif inférieure, après l'échantillon. Le second est placé au niveau de la lentille objectif supérieure, avant l'échantillon.

### L'astigmatisme

Enfin, l'astigmatisme intervient lorsqu'une lentille dévie différemment les faisceaux incidents selon l'axe X et l'axe Y. Au lieu de produire une image ponctuelle, un point produit une image allongée horizontale ou verticale suivant le plan focal considéré (Figure 2.11).

Pour cette aberration, aucun correcteur n'est disponible, si ce n'est l'utilisateur du microscope. Ce dernier peut corriger l'astigmatisme en équilibrant les courants passant dans les lentilles magnétiques multipolaires grâce au panneau de commande à sa disposition (déflectrices). Il doit le faire régulièrement et s'assurer avant chaque prise d'image qu'il soit correctement réglé. Il est à noter que l'astigmatisme d'une lentille n'est pas cantonné à son axe X ou Y. Il peut être présent dans l'ensemble du plan contenant la lentille.

Le Super TEM est doublement corrigé en aberrations. Le correcteur image (correcteur  $C_s$  CET-COR) est présent depuis l'installation du microscope en 2011. Le correcteur sonde (correcteur  $C_s$

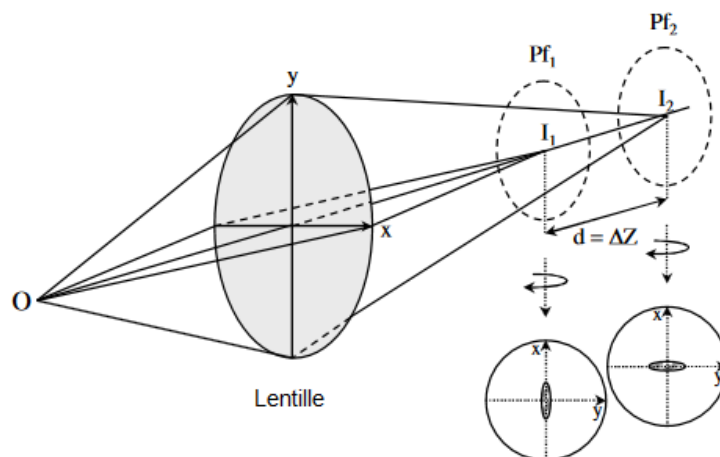


FIGURE 2.11 – Schéma de l'astigmatisme d'une lentille

ASCOR) a été ajouté en 2020 après arrêt du microscope entre septembre 2019 et aout 2020. La pièce polaire est de type UHR, ultra-haute résolution (résolution TEM : 0,48 Å et résolution STEM : 0,72 Å à 200 kV). La Figure 2.4 montre le Super TEM après installation du correcteur STEM. Toutes les caractérisations en TEM et STEM rapportées dans ce manuscrit ont été réalisées après installation du correcteur STEM.

Enfin, équipé de ses correcteurs, il nous est possible d'extraire différents types d'informations à l'aide de différentes classes d'imagerie et de différents détecteurs, le tout en haute résolution.

### Les imageries

L'analyse à l'échelle atomique d'un matériau est un exercice complexe. Afin d'appréhender sa morphologie, sa structure, sa composition et son évolution, différentes techniques produisant différents types d'imageries sont disponibles au sein d'un microscope électronique. Ces techniques utilisent différents signaux issus de l'interaction des électrons avec le matériau. Voici une description du fonctionnement des principales techniques utilisées au cours de cette thèse.

### **L'imagerie HRTEM**

L'imagerie TEM en haute résolution consiste en la formation d'une image d'interférences entre les différents faisceaux transmis et diffractés par l'échantillon. Le contraste de l'image obtenue dépend du déphasage entre les faisceaux incidents et diffractés. C'est pourquoi ce type d'imagerie est aussi appelé imagerie en contraste de phase. Ce déphasage provient des interactions entre les électrons incidents et diffractés mais également des aberrations optiques de la lentille objectif inférieure, située juste après l'échantillon. En effet, cette dernière transfère le plan d'onde du plan objet au plan image au travers d'une fonction de transfert  $T_M(u)$ , donnée par :

$$T_M(u) = T_{coh}(u) \cdot E_c(u) \cdot E_s(u) \quad (2.11)$$

où  $T_{coh}(u)$  est la fonction de transfert dite cohérente qui dépend principalement du coefficient d'aberration sphérique  $C_s$ ,  $E_c(u)$  est la cohérence temporelle liée à la chromaticité du faisceau et  $E_s(u)$  est la cohérence spatiale prenant en compte l'écart au parallélisme du faisceau incident ainsi que sa divergence. Les variations de  $E_c(u)$  proviennent principalement des fluctuations du courant dans la lentille objectif, de celles de la haute tension au niveau du canon et de la dispersion en énergie des électrons. Ainsi, en venant corriger ces différents facteurs (la sphéricité et la chromaticité), les correcteurs d'aberrations améliorent grandement l'information transmises par la lentille objectif et donc la qualité de l'image qui en résulte.

La Figure 2.12 présente les différences qu'apporte la microscopie corrigée sur la fonction de transfert au travers de simulation JEMS réalisées au cours des thèses de Hélène Prunier et d'Adrien Chmielewski. Les 3 composantes  $T_{coh}(u)$ ,  $E_c(u)$ ,  $E_s(u)$  y sont représentées ainsi que  $T_M(u)$ , la fonction totale. La figure 2.12 (a) illustre la fonction d'un microscope non corrigé muni d'une pointe de  $LaB_6$  tandis que la Figure 2.12 (b) concerne le JEOL ARM 200F corrigé du laboratoire MPQ. Sur l'axe des abscisses, les traits rouges indiquent les distances inter-réticulaires pour un système cubique à faces centrées résolues par le microscope. L'intérêt de la microscopie corrigée est ici clairement visible tant il permet une meilleure identification des plans cristallographiques déjà observable en microscopie classique (sans avoir recours à des simulations), mais permet également d'en observer une multitude d'autres.

### **L'imagerie STEM-HAADF**

Placer le microscope en mode faisceau convergent (STEM) permet d'avoir accès à de nouvelles approches en terme d'imageries. Parmi celles ci, le champ noir annulaire à grand angle (High Angle Annular Dark Field, HAADF) est particulièrement utile pour étudier des matériaux à l'échelle atomique. Une fois le faisceau focalisé en une sonde de l'ordre de l'Angstrom, cette dernière est balayée sur l'ensemble de la zone sélectionnée. Les électrons traversant l'échantillon avec un certain angle (supérieur à 50 mrad) sont alors recueilli par un détecteur annulaire, qui grâce à la collecte de leurs nombres, reconstruit une image de la zone de balayage (2.13). Ainsi, contrairement au mode en faisceau parallèle (TEM) qui repose sur des signaux cohérents et la diffraction de Bragg, l'image HAADF n'est pas une image d'interférence et se voit former par des faisceaux dits incohérents entre eux. L'angle solide formé par le détecteur et l'échantillon étant fixé, le contraste va alors dépendre seulement de la nature chimique des atomes constituant le matériau traversé. En effet, plus un atome est lourd, plus la déviation des électrons et l'angle de sortie seront grands. Pour des grands angles de collection, il sera récolté une plus grande quantité d'électrons déviés par des atomes lourds que pour des atomes légers, créant ainsi un contraste entre les différents éléments constitutifs de l'échantillon.



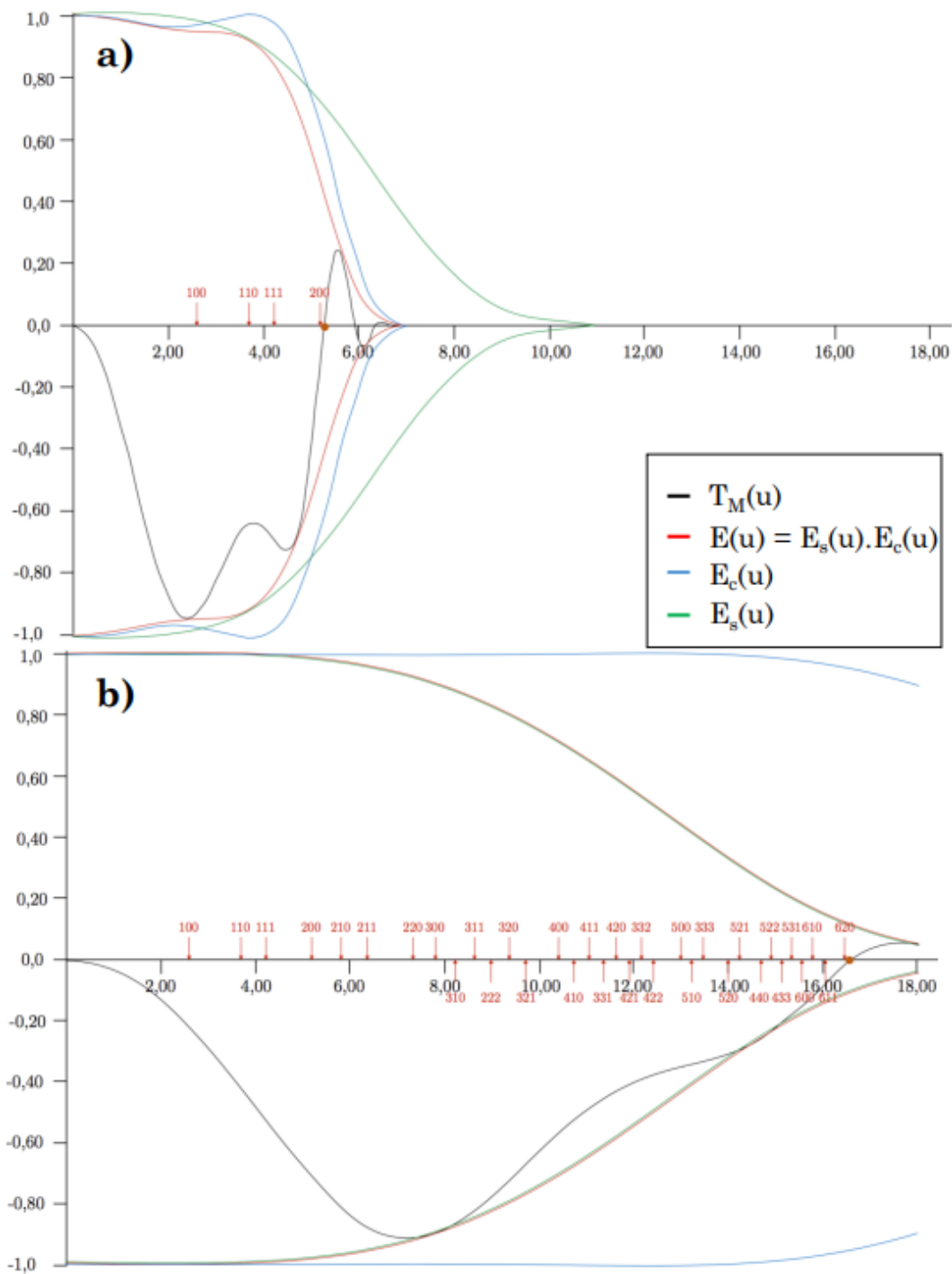


FIGURE 2.12 – Simulation JEMS de la fonction de totale transfert totale  $T_M(u)$  (noir) ainsi que de sa composante temporelle  $E_c(u)$  (bleu) et spatiale  $E_s(u)$  (vert). (a) Microscope sans correcteur,  $C_s = 0.5$  mm,  $\Delta f = -43.4$  nm (défocalisation de Scherzer). (b) Microscope corrigé muni d'un Cold FEG,  $C_s = 0.005$  mm,  $\Delta f = -0.5$  nm. Les traits rouges représentent les distances interréticulaires résolues par le microscope d'un échantillon AuCu (provenant des thèse d'Adrien Chmielewski et d'Hélène Prunier).

De plus, l'ARM 200F est également corrigé en aberration sphérique dans son mode STEM. Ainsi, avec une taille de sonde 8C et un diaphragme condenseur de 30  $\mu$ m, nous passons d'une résolution de l'ordre de 2 Å sans correcteur à 0.8 Å avec. Dans cette thèse, la majorité des images haute résolution en faisceau convergent ont été prises avec un grandissement allant de 5 à 20

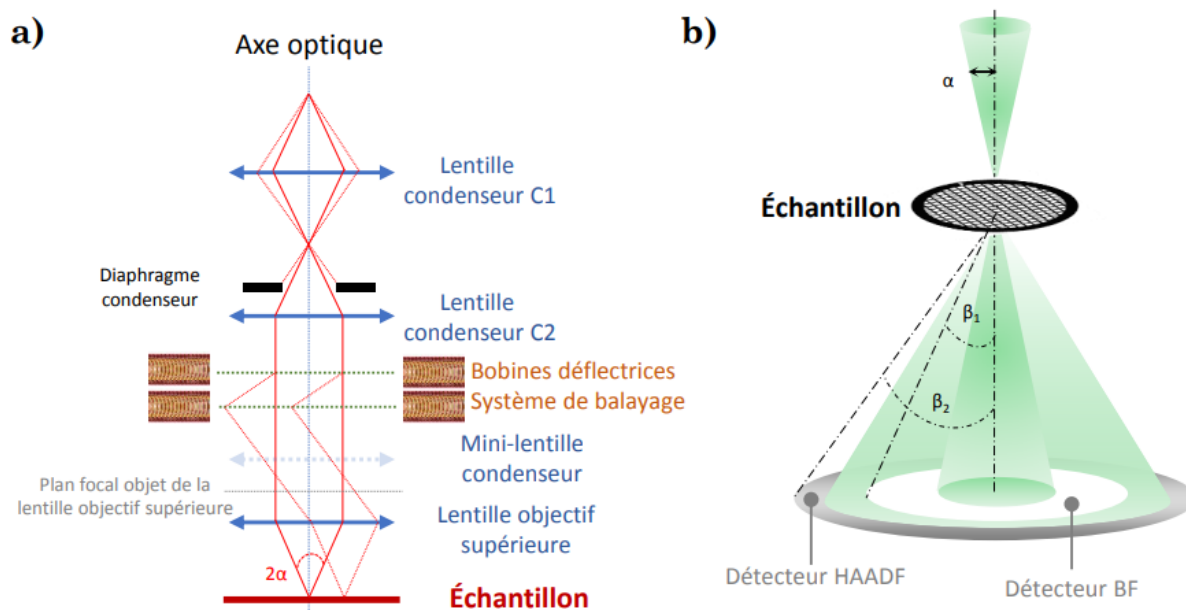


FIGURE 2.13 – Schéma illustrant le principe et le fonctionnement de l'imagerie HAADF. (a) Schéma optique du microscope en mode convergent ou balayage (STEM). (b) Illustration du détecteur annulaire HAADF, de l'angle de convergence  $\alpha$  et des demi angles de collection  $\beta_1$  et  $\beta_2$ .

millions en utilisant cette taille de sonde.

### La spectroscopie EDX

Au vu de notre travail, portant sur une compréhension et une analyse fine de la structure des alliages sous forme de nanoparticules, il est crucial de disposer d'une analyse chimique permettant de déterminer les différents éléments présents au sein des particules. Pour cela, l'ARM 200F est équipé d'un détecteur permettant la spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (Energy Dispersive X-ray spectrometry ou EDX). Le principe de la spectroscopie EDX repose sur la mesure de l'énergie des photons X émis par les atomes irradiés par le faisceau d'électrons incidents. Comme l'illustre la Figure 2.14 (b) certains électrons incidents, du fait de leurs grandes énergies, vont venir percuter puis éjecter des électrons situés sur les couches internes des atomes du matériau observé. Ce faisant, un électron d'une couche supérieure va venir combler cette place vacante en émettant un photon X dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux couches électroniques. Ce photon X est émis dans toutes les directions dans la demi-sphère au dessus de l'échantillon. La Figure 2.14 (a) montre le détecteur qui se trouve être une diode en silicium dopée au lithium avec une résolution en énergie de l'ordre de la centaine d'eV et dotée d'un angle solide de collection de 0.12 sr. Elle est placée au dessus de l'échantillon et a pour rôle de capter les photons créés par l'irradiation des atomes, puis de les convertir en signaux électroniques. Enfin, au fur et à mesure que les photons X sont collectés, un spectre comme celui présenté sur la Figure 2.14 (c) est construit en direct répertoriant le nombre de photons X mesurés pour chaque énergie.

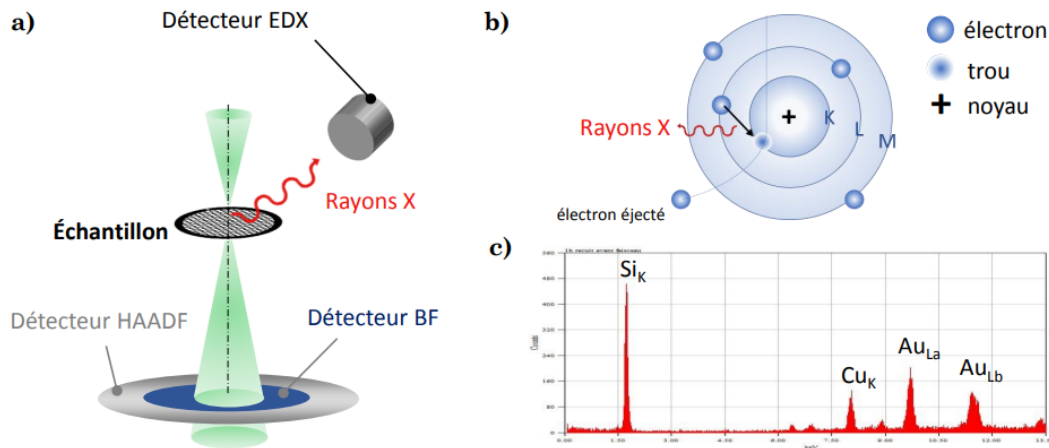


FIGURE 2.14 – (a) Fonctionnement et position au sein du microscope électronique du détecteur EDX. (b) illustration de la théorie sur laquelle repose la spectroscopie EDX. (c) exemple d'un spectre EDX en microscopie électronique.

Il est important de noter que chaque élément présent dans l'échantillon va émettre des photons dans une gamme d'énergie qui lui est propre. En fonction de leurs numéros atomiques, certains vont en émettre dans plusieurs gammes différentes. Les raies qui seront prises en compte lors de la quantification des spectres dépendent des éléments présents. Ainsi pour les plus légers (jusqu'au krypton), ce sont les photons émis lors des transitions des couches L vers la couches K (raies  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ) qui seront les plus pertinentes, tandis que pour les éléments plus lourd, ce sont les photons issues des transitions des couches M vers L (raies  $L_{\alpha}$ ) qui seront privilégiées. Le tableau 2.15 indique les énergies de ces raies pour tous les éléments du tableau périodique.

Toutefois, le choix de ces raies spécifiques pour l'or et le cuivre repose également sur d'autres raisons. Il a été motivé d'une part en raison de l'écart d'énergie conséquent entre ces deux raies ( $9.71 \text{ keV} < E_{L_{Au}} < 11.44 \text{ keV}$  et  $8.03 \text{ keV} < E_{K_{Cu}} < 8.31 \text{ keV}$ ) et d'autre part car aucune de ces raies ne possède de recouvrement total ou partiel avec celles d'autres éléments présent sur l'échantillon. Pour exemple, la raie M de l'or et la raie L du molybdène (Mo) se recouvrent partiellement (autour de 2.3 keV), faussant toute quantification à partir de cette raie. La composition de l'échantillon peut ensuite être calculée à partir de la relation de Cliff-Lorimer :

$$\frac{C_{mA}}{C_{mB}} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (2.12)$$

Cette dernière relie le rapport des concentrations massiques ( $C_{mA}$  et  $C_{mB}$  pour les éléments A et B) au rapport des intensités mesurées pour les raies de chaque élément ( $I_A$  et  $I_B$  pour les éléments A et B). Le facteur de proportionnalité  $k_{AB}$  quant à lui (qui dépend du détecteur et de la géométrie d'acquisition), doit être déterminé par la méthode de Van Capellen. Elle consiste en la comparaison entre la mesure de la composition d'un échantillon témoin dont on connaît la concentration avec celle mesurée par le microscope. Hélène Pruiner a réalisé cette calibration

Group IA		Key to Energy Values in KeV																Group VIIA										VIIIA
H 1		$K_{\alpha}, K_{\beta}, L_{\alpha}, L_{\beta}$																B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10					
0.052	0.110																	0.185	0.282	0.352	0.536	0.677	0.851					
Li 3	Be 4																	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18					
1.04 1.07	1.25 1.30																	1.49 1.55	1.74 1.83	2.02 2.14	2.31 2.46	2.62 2.82	2.96 3.19					
Na 11	Mg 12																	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36					
3.31 3.59	3.69 4.01	4.09 4.46	4.51 4.93	4.95 5.43	5.41 5.95	5.90 6.49	6.40 7.06	6.93 7.65	7.48 8.26	8.05 8.90	8.64 9.57	9.25 10.26	9.89 10.98	10.54 11.73	11.22 12.50	11.92 13.29	12.65 14.11											
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36											
13.39 14.96	14.16 15.83	14.96 16.74	15.77 17.67	16.61 18.62	17.46 19.61	18.41 19.61	19.38 21.66	20.21 22.72	21.13 23.82	22.16 24.84	23.17 26.09	24.21 27.27	25.27 28.48	26.36 29.72	27.47 30.99	28.61 32.29	29.60 33.64											
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54											
1.69 1.75	1.81 1.87	1.92 2.00	2.04 2.12	2.17 2.26	2.29 2.40	2.42 2.54	2.56 2.68	2.70 2.83	2.84 2.99	2.98 3.15	3.13 3.32	3.29 3.49	3.44 3.66	3.61 3.84	3.77 4.03	3.94 4.22	4.11 4.42											
30.87 34.98	32.19 36.38	55.76 53.21	57.52 55.21	59.31 57.23	61.13 59.30	62.99 71.40	64.88 73.55	66.82 75.74	68.79 77.57	70.82 80.26	72.86 82.58	74.90 84.92	77.10 87.34	79.30 89.81	81.53 92.32	83.80 94.88												
Cs 55	Ba 56	57-71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86											
4.29 4.62	4.47 4.83	7.90 9.02	8.15 9.34	8.40 9.67	8.65 10.01	8.91 10.35	9.19 10.71	9.44 11.07	9.71 11.44	9.99 11.82	10.27 12.21	10.55 12.61	10.84 13.02	11.13 13.44	11.42 13.87	11.72 14.32												
86.12 97.48	88.40 100.14	90.89 102.85	93.33 105.59	95.85 108.41	98.43 111.29	101.00 114.18	103.65 117.15	106.35 120.16	109.10 123.24	111.90 126.36	114.75 129.54	117.65 132.76	120.60 136.08															
Fr 87	Ra 88	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103	Actinides 90-103											
12.69 14.77	12.34 15.23	12.65 15.71	12.97 16.29	13.29 18.70	13.61 17.22	13.95 17.74	14.30 18.29	14.63 19.83	14.96 19.39	15.31 19.97	15.65 20.55	16.03 21.17	16.39 21.79															
Lanthanides 57-71	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71													
4.65 5.04	4.84 5.26	5.03 5.49	5.23 5.72	5.43 5.96	5.64 6.21	5.85 6.46	6.06 6.71	6.28 6.99	6.50 7.25	6.72 7.53	6.95 7.81	7.18 8.10	7.41 8.40	7.65 8.71														

FIGURE 2.15 – Récapitulatif de l'énergie des différents rayons X émis par l'ensemble de atomes lorsque irradiés par des électrons incidents.

pour Au-Cu lors de son travail de thèse ? et donne  $K_{Cu-Au} = 0.2546$ . Cependant, en raison des travaux réalisés sur le Super TEM en 2020 visant à ajouter le correcteur sonde, ce  $k_{AB}$  n'est plus valide. Le  $k_{AB}$  théorique calculé par le fabricant a donc été utilisé pour ces travaux.

## 2.2 Synthèse de nanoparticules par Dépôt par Laser Pulsé (PLD)

### 2.2.1 Historique

L'utilisation d'un laser pulsé dans le cadre de la croissance de matière remonte au origine même du laser, mise au point par Maiman en 1960. Cependant, malgré quelques résultats encourageants, cette technique a rapidement été mise de coté, privilégiant d'autre voies de synthèse. Ce n'est que 20 ans plus tard, dans les années 80, que la PLD fait un retour en force, avec notamment la croissance par épitaxie de films de  $YBa_2Cu_3O_7$ , supra-conducteurs à haute température. Depuis, cette technique s'est imposée dans de nombreux domaines et est utilisée pour la synthèse de métaux, de semi-conducteurs, de polymères, de nanotubes de carbone et de nanoparticules bimétallique pour la catalyse. C'est dans le cadre de cette dernière utilisation que nous avons décidé d'utiliser l'ablation par laser pulsé.

### 2.2.2 Montage expérimental

La PLD repose sur un montage expérimental complexe et précis, composé de plusieurs instruments. L'ensemble de ce montage a été réalisé et optimisé au laboratoire MPQ.

#### Le bâti de synthèse sous vide

Le bâti est le lieu où se passe la croissance des nanomatériaux. il est composé d'une chambre de synthèse, d'une volume de 85  $dm^3$ , et d'une sas permettant un contact avec l'extérieur afin d'introduire et de retirer les échantillons (2.16). La chambre est maintenue constamment sous un

vide poussé, indispensable pour la synthèse de matériaux dits propres. Ce vide est assuré par une pompe primaire Triscroll ( $10^{-2} Torr$ ) puis par une pompe turbo-moléculaire, atteignant un vide final de  $3.10^{-7} Torr$ . Le sas atteint un vide similaire lorsqu'un transfert doit être effectué grâce à deux pompes Triscroll et une pompe turbo-moléculaire. Les deux parties du bâti sont séparées par une vanne guillotine à ouverture manuelle. Ceci nous permet, à l'aide d'une canne de transfert d'1,20 m de long, d'amener le porte-échantillon du sas au lieu de synthèse situé la chambre sans exposer cette dernière à l'air ambiant.

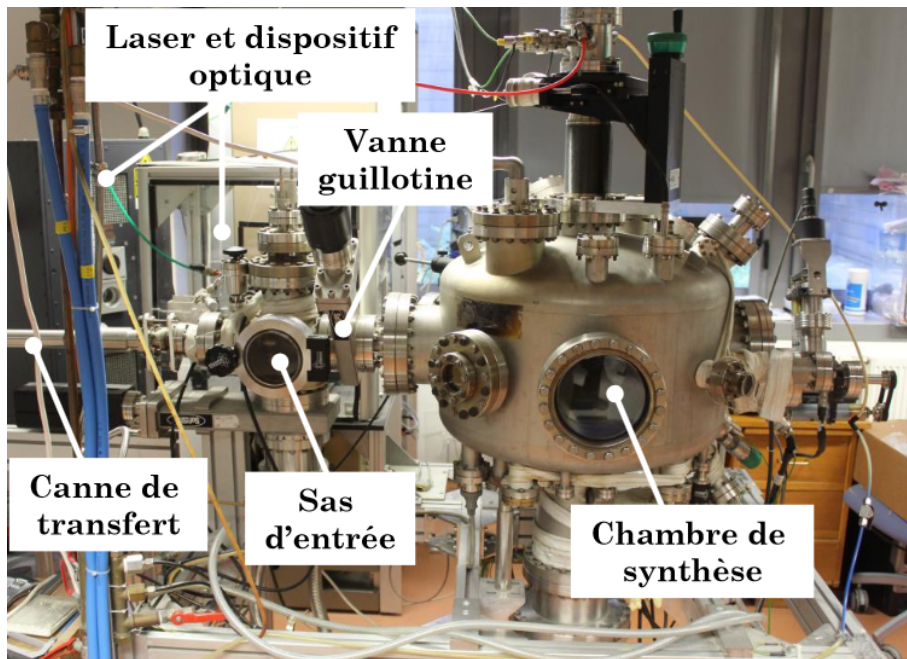


FIGURE 2.16 – Photo et description du bâti de synthèse.

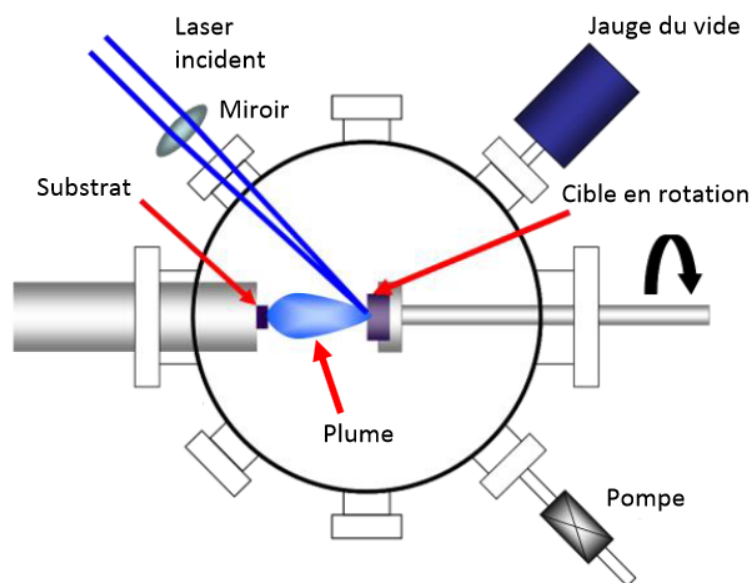


FIGURE 2.17 – Schéma et fonctionnement de la synthèse PLD.

### Les cibles

Dans la chambre de synthèse, faisant face au hublot par lequel pénètre le laser, se trouve un carrousel. Sur ce dernier, huit cibles de huit métaux différents sont disposées en cercle comme indiqué sur la Figure 2.18. Elles sont fixées sur un support métallique par une colle qui maintient ses propriétés sous vide poussé, qui ne "dégaze" pas et qui résiste jusqu'à des température allant jusqu'à 150 °C. En effet, après avoir été frappée en continu par le laser, la température des cibles peut augmenter, et par conduction, se propager à la colle.

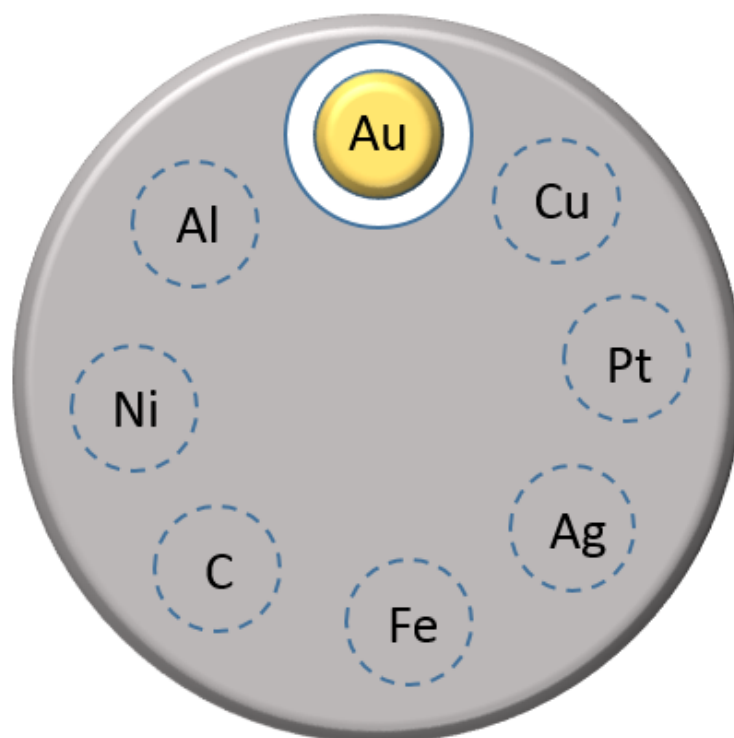


FIGURE 2.18 – Schéma du carrousel de cibles de métaux purs.

Les cibles utilisées lors de nos synthèses sont celles d'or (Au) et de cuivre (Cu), ainsi que celle de nickel (Ni) et d'aluminium (Al). Elles prennent la forme d'une palet de 2.54 cm de diamètre, de 3 mm d'épaisseur, et d'une très grande pureté (99.9999 %). Le carrousel est recouvert par un couvercle troué pour ne laisser apparaître qu'une seule cible à la fois lors de l'irradiation par le laser, évitant ainsi les contaminations par les autres cibles.

Deux moteurs assurent le déplacement des cibles. Le premier permet de positionner la cible composée du métal que l'on souhaite ablater sur la trajectoire du laser. Le second, piloté par un boîtier, met les cibles en rotation sur elles-mêmes. Cette rotation a été intégrée afin d'éviter que le laser n'ablate qu'une seule et unique zone sur la cible. Dans la suite, nous décrirons un autre moteur placé sur le chemin optique du laser qui vient accompagner et renforcer cette volonté d'augmenter la surface des cibles irradiée par le laser.

Enfin, les cibles sont régulièrement (4 à 6 mois) sorties pour être polies, suite aux dégradations des surfaces causées par les impacts du laser. La Figure 2.19 montre les effets du laser sur la surface d'une cible de nickel.



FIGURE 2.19 – Effet du laser sur la surface des cibles

### La balance à quartz

La croissance de films minces (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur), dont les nanoparticules font partie, repose sur le dépôt de très faible quantité de matière. Ainsi, et surtout dans le cas des alliages, il est fondamentale de pouvoir connaître, contrôler et piloter la quantité de matériaux que l'on dépose sur notre substrat. Pour ce faire, une microbalance à quartz de chez INFICON a été placée sur le même axe, 5 cm plus haut, que le porte échantillon. De cette façon, il suffit simplement de faire varier la hauteur du porte échantillon pour déposer de la matière sur le substrat ou sur la balance.

Cette balance est dite à quartz car, pour sa mesure, elle utilise la variation de la fréquence de résonance d'une fine lame de quartz connectée par deux électrodes. Une légère variation de la masse d'une des électrodes induit une légère baisse de la fréquence de vibration du quartz. Cette variation de fréquence est reliée à la variation de masse déposée par l'équation (2.13), mis en évidence en 1959 par Sauerbrey,

$$\Delta f = \frac{-2f^2}{A\rho c} \Delta m \quad (2.13)$$

où  $\rho=2650 \text{ kg.m}^{-3}$  est la masse volumique du quartz,  $c$  la célérité d'une onde acoustique dans le quartz,  $A$  l'aire de recouvrement des électrodes,  $\Delta m$ , la masse du métal déposé et  $f$ , la fréquence de résonance du quartz. En connaissant également la masse volumique et l'impédance du matériaux déposé, la balance nous permet de suivre en directe l'évolution de la quantité de matière déposée sur la balance avec une précision de  $0.1 \text{ \AA}$ .

La figure 2.20 nous montre cette évolution, appelée taux de dépôt, en fonction du temps. Toutefois, l'épaisseur nominale mesurée n'est effective que dans l'approximation d'un film continu et

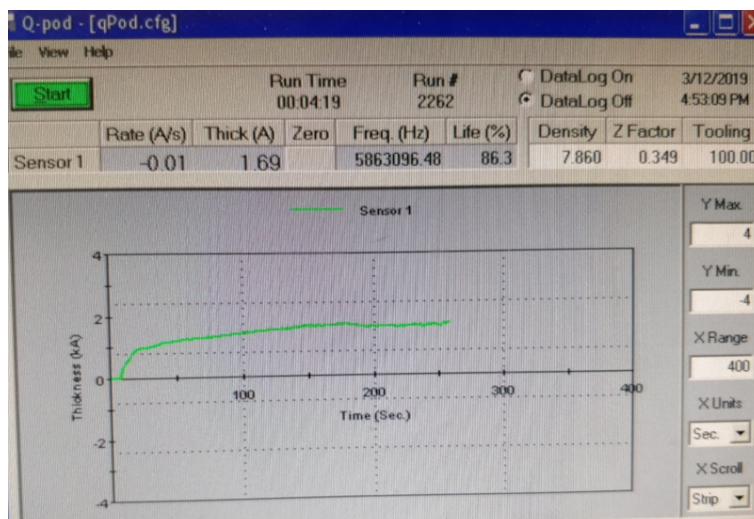


FIGURE 2.20 – Mesure de la quantité de matière ablatée en utilisant une balance à quartz.

uniforme sur le substrat. Il ne représente pas la taille effective des nanoparticules que nous synthétisons. Leurs tailles dépendent de plusieurs autres facteurs, tels la température du substrat lors du dépôt ou la fréquence de pulsation du laser.

### Le laser excimer et son système optique

Le dernier élément clef pour réaliser une synthèse par PLD est le laser. Un laser excimer COM-plex pro 102F à gaz KrF de chez COHERENT émettant un faisceau d'une longueur d'onde de 248 nm (UV), visible sur la Figure 2.21, a donc été utilisé. L'impulsion laser de sortie est générée par une tension électrique allant de 19 à 30kV venant exciter un mélange de krypton (3.03 %) et de fluor (0.12 %), avec du néon comme gaz de fond. Traversé par ce courant, le gaz forme des complexes excités KrF\* (exciplexes) qui émettent des photons UV de 248 nm avec une impulsion de 25 ns en retournant à leur état fondamental. L'énergie de chaque impulsion peut être pilotée (en modifiant la tension d'entrée) dans une gamme allant de 150 à 400 mJ. La fréquence de tir est également modulable et peut être fixée entre 1 et 20 Hz. Ainsi, en adaptant la fréquence et l'énergie en fonction du type de matériaux à ablater, nous obtenons un contrôle fin sur la quantité de métal déposé, sur la vitesse de dépôt, sur la taille comme sur la composition des nanoparticules.

Pour amener ce faisceau sur les cibles, un chemin optique a été monté. Il est composé d'un premier miroir (en sortie du laser), d'une lentille convergente et d'un second miroir fixé sur un moteur, redirigeant le faisceau sur la cible en passant par un hublot spécialement traité pour cette longueur d'onde (Figure 2.22). En effet, le faisceau a besoin d'être focalisé avant d'atteindre le matériau, passant d'un rectangle de 2x1 cm de côté en sortie à un point sur la cible. Comme évoqué précédemment, le second miroir est posé sur un rail, permettant à un moteur de le déplacer d'avant en arrière. De ce fait, le faisceau se déplace également sur la cible, répartissant l'ablation





FIGURE 2.21 – Laser eximer COMpex pro 102F utilisé pour la croissance des nanomatériaux.

de la surface. La Figure 2.23 illustre les différentes zones ablatées en fonction des systèmes mis en place. Ce moteur est piloté par un code écrit en Python permettant de moduler l'amplitude ainsi que la vitesse du déplacement. Dans le cadre de nos expériences, la vitesse de déplacement a été fixée à 0.4 mm/s pour une amplitude de 1.5 mm au niveau du moteur, ce qui se traduit par un balayage d'environ 1 cm sur la cible.

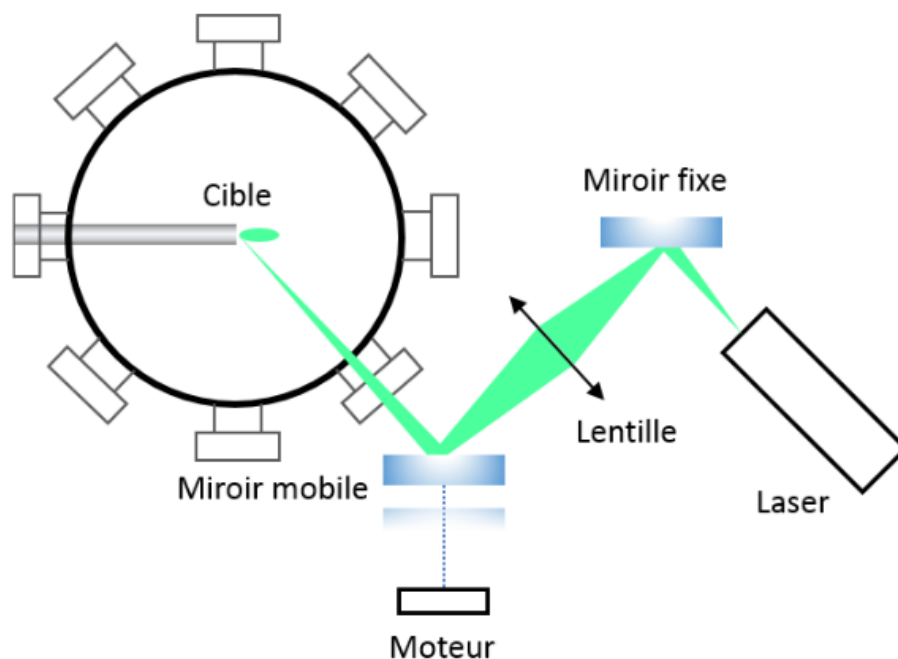


FIGURE 2.22 – Schéma du chemin optique reliant le faisceau aux cibles.

### Porte-échantillon

L'échantillon sur lequel la croissance va avoir lieu est disposé sur un support en acier inoxydable muni de trois branches permettant de le fixer sur le porte-échantillon (Figure (2.24)). Une

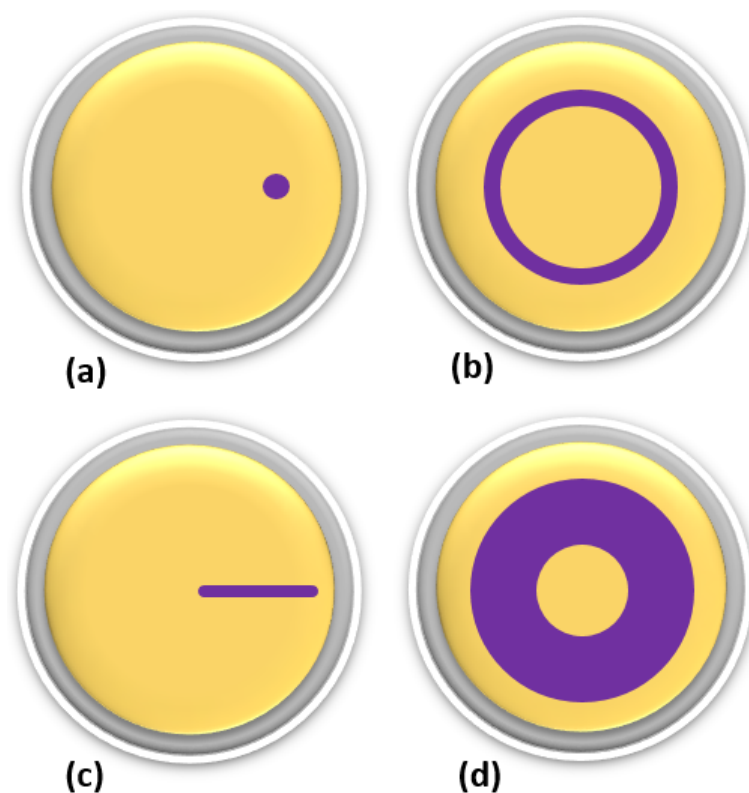


FIGURE 2.23 – Illustration de la surface de la cible ablatée par le laser avec aucun moteur (a), un seul moteur sur le carrousel (b), un seul moteur sur le second miroir du chemin optique (c), les 2 moteurs (d).

fois l'échantillon positionné sur le support, une plaque d'acier est vissée par dessus, maintenant l'échantillon par pression sur le support. Ce dernier est ensuite positionné sur la canne de transfert à travers le sas prévu à cet effet, puis est inséré sur un bras articulé rotatif dans le bâti de synthèse, à la même hauteur que les cibles et à une distance de 5 cm de celles-ci. Un thermocouple ainsi qu'une résistance en tungstène ont été placés sur la face arrière du porte-substrat, à quelques *mm* de l'échantillon, de manière à pouvoir le chauffer et mesurer sa température (Figure (2.24)). Le substrat de croissance étant positionné dans un trou sur le porte échantillon, sa température augmente par conduction thermique mais également par absorption du rayonnement émis par le filament lorsque celui-ci est traversé par un courant.

### 2.2.3 Synthèse de nanoparticules bimétalliques

#### Principe de la PLD

L'ablation laser pulsé est particulièrement adaptée lorsque l'on élabore des nanoparticules bimétalliques à partir de deux cibles métalliques différentes. Dans notre cas, elle se base sur une succession de dépôt alternés des phases vapeurs d'or et de cuivre (ou de nickel et aluminium), générées suite à une multitude d'interactions très courtes entre le laser et les cibles de métaux purs. L'énergie de chaque impulsion du faisceau est absorbée par la cible pour être successivement

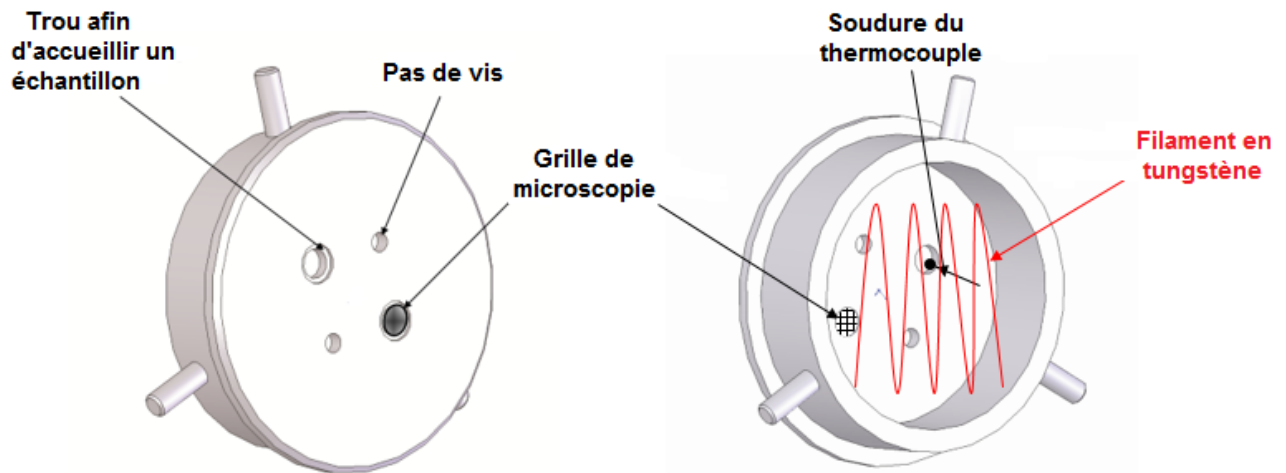


FIGURE 2.24 – Schéma du modyblock utilisé pour la synthèse. À gauche, face avant avec le positionnement de la grille de microscopie. À droite, face arrière, laissant apparaître le filament en tungstène utilisé pour chauffer l'échantillon ainsi que le thermocouple, permettant d'en mesurer la température.

convertie en excitation électronique puis en énergie thermique. Lorsque la température de surface de la cible dépasse la température de fusion, un film liquide se forme et est ensuite vaporisé.

Ces phases vapeurs sont appelées plasma afin de les différencier des phases vapeurs obtenues par évaporation thermique. En effet, ce plasma se compose d'espèces ionisées de haute énergie (de 10 à 100 eV) qui se sont principalement formées par thermo-ionisation et photo-ionisation. Les collisions générées au sein du plasma par les électrons libres participent au transfert de l'énergie thermique en énergie cinétique, menant à la formation d'un plasma quasi-isotherme. Ces différents processus mènent également à la formation et l'éjection de micro-gouttelettes de matériaux. Ces gouttelettes sont un problème bien connu de cette méthode de dépôt et se retrouvent parfois sur l'échantillon.

Une fois formée, le plasma prend la forme d'un panache, appelé plume, dont la caractéristique principale est sa propagation directionnelle (contrairement à l'évaporation thermique). Cette propagation se produit perpendiculairement à la cible lors d'une détente adiabatique formant un cône de faible ouverture angulaire et dont la couleur dépend du matériau ablaté (Figure 2.25). Enfin, le plasma généré par PLD se distingue également par sa vitesse de propagation dans le vide, estimé à  $10^6 \text{ cm/s}^{-1}$ .

Cependant la croissance de nanoparticules demande par PLD demande un contrôle fin et précis des différents paramètres de l'expérience. Pour ce faire, et avant chaque dépôt, un calibrage du taux de matière déposée est réalisé pour chaque matériau. Un nombre de tir de laser est défini (500 dans notre cas) à une fréquence de 5Hz et à une énergie donnée avant d'être envoyé sur la cible. Le plasma ainsi créé se dépose sur une balance à quartz qui mesure en temps réel les variations de quantité de matière déposée. On obtient ainsi une quantité de matière déposée par

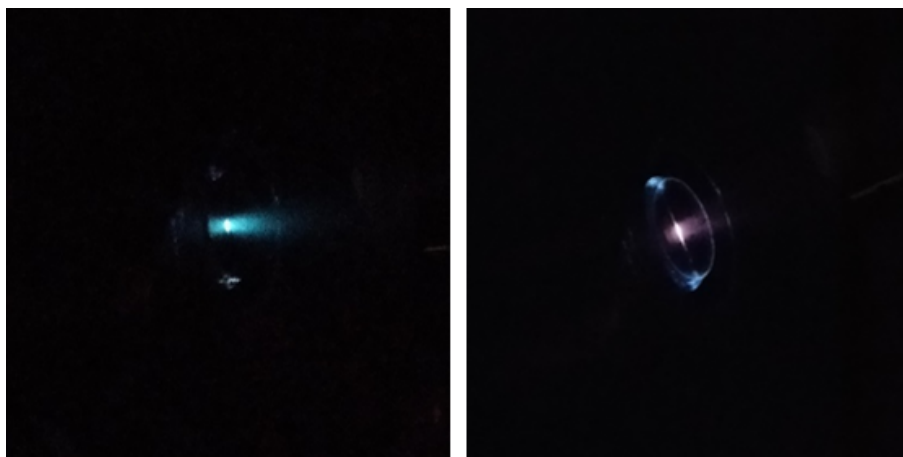


FIGURE 2.25 – Photo du plasma éjecté (plume) après un tir de laser sur une cible de nickel (gauche), d'aluminium (droite).

seconde ( $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ ). On définit un taux de dépôt moyen par seconde, sur les 500 tirs, que l'on multiplie par la durée de la séquence (100 secondes) pour obtenir la quantité totale déposée ( $\text{\AA}$ ). Enfin, on divise cette quantité par le nombre de tir total, pour obtenir avec une quantité de matière déposée par tir de laser ( $\text{\AA}/\text{tir}$ ). En faisant cela pour chaque métaux, il est possible de contrôler précisément la quantité déposée de chacun, simplement en ajustant le nombre de tir sur chaque cible. Ainsi, une séquence de synthèse s'expose comme suit :

Matériaux	Au	Cu	Au	Cu	Au	Cu	Au
Nb de tir	90	60	90	60	90	60	90

TABLEAU 2.2 – Exemple d'une séquence de dépôt pour la synthèse de nanoparticules AuCu de 0.7 nm.

Pour fabriquer des nanoparticules AuCu, on alterne donc X1 tirs sur une cible d'or puis X2 tirs sur une cible de cuivre. La quantité nominale totale déposée ne doit pas excéder 5 nm, sans quoi, les nanoparticules laisseront place à un film mince. La quantité déposée dans ce travail a été fixée à 0.7 nm. Afin d'obtenir des particules homogènes en concentration (sans coeur-coquille ou janus), il est important d'alterner des petites séquences de dépôt de chacun des deux éléments. Le Tableau 2.2 montre que le nombre de tirs fixé pour chaque éléments est proche. Or le taux d'ablation de l'or est bien plus élevé que celui du cuivre, soit qu'avec la même énergie, la quantité d'or déposée est environ dix fois supérieure à la quantité de cuivre déposée. par conséquent, moins de tirs sur la cible de cuivre sont nécessaires pour atteindre une concentration équivalente à celle de l'or. Pour remédier à cela, il a été décidé d'ablater les deux métaux à des énergies de laser différentes. L'or est ainsi ablaté à 150 mj, tandis que le cuivre l'est à 360 mj. de ce fait, le taux d'ablation de l'or est fortement réduit à un niveau proche de celui du cuivre, permettant de fixer des nombre de tirs proches pour les deux matériaux. Pour viser différentes concentrations telles que  $\text{Au}_3\text{Cu}$  et  $\text{AuCu}_3$ , il faut faire varier le nombre de tirs en respectant les stoechiométries des compositions visées. La

température du substrat idéale pour la croissance de nanoparticules or-cuivre a été établie à 400 °C. Ainsi, ce protocole nous permet d'obtenir des nanoparticules de la composition désirée et de tailles comprises entre 2 et 7 nm. Les particules ainsi formées sont polycristallines, maclées et de différentes formes.

# Chapitre 3

## Approche Théorique : Simulations Monte Carlo du système Au-Cu par un potentiel SMA semi-empirique

« »

---

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Modèle SMA</b> . . . . .	<b>70</b>
3.1.1	Description du modèle . . . . .	70
3.1.2	Énergies de surface des métaux purs . . . . .	74
3.1.3	Validation du potentiel pour Au-Cu . . . . .	76
<b>3.2</b>	<b>Etude des surfaces <math>Au_xCu_{1-x}</math></b> . . . . .	<b>80</b>
3.2.1	Détermination des $T_c$ de surface . . . . .	80
3.2.2	Cas inférieur à $T_c$ . . . . .	81
3.2.3	Cas supérieur à $T_c$ . . . . .	93
<b>3.3</b>	<b>Etudes de nanoparticules <math>Au_xCu_x</math></b> . . . . .	<b>95</b>
3.3.1	Cas inférieur à $T_c$ . . . . .	98
3.3.2	Cas supérieur à $T_c$ . . . . .	101
<b>3.4</b>	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>103</b>
<b>3.5</b>	<b>Références</b> . . . . .	<b>104</b>

---

### 3.1 Modèle SMA

Une partie importante de ce travail étant basée sur des calculs numériques, il convient de définir proprement les modèles et algorithmes que nous allons utiliser. Nous expliciterons les modèles et hypothèses physiques qui nous permettent de décrire les alliages, ainsi que l’algorithme Métropolis permettant de simuler leurs propriétés structurales à l’échelle atomique. Nous analyserons ensuite en détail les mécanismes pour les surfaces infinies. Enfin, nous finirons par la présentation de quelques résultats préliminaires sur les nanoparticules.

#### 3.1.1 Description du modèle

Dans le cadre de cette étude, l’interaction entre les atomes d’or et de cuivre est gouvernée par un potentiel interatomique à N corps tiré de l’Approximation au Second Moment (SMA) de la théorie des liaisons fortes (TB) [DUCASTELLE \[1970\]](#) [ROSATO et collab. \[1988\]](#). Cette théorie permet d’approximer la structure électronique d’un atome (notamment des métaux de transition), tout en gardant une physique correcte. Cette approche, couplée à un code de relaxation structurale développé par Jérôme Creuze, professeur à l’ICMMO à l’Université Paris Saclay, permet des calculs rapides et efficaces sur des systèmes comportant une grande quantité d’atomes (plusieurs milliers), ce qui rend possible des études thermodynamiques précises.

Le potentiel SMA quantifie l’énergie d’un atome à tout instant. Ainsi, l’énergie de cohésion, ou énergie totale, d’un atome  $n$  est donnée par la somme de deux termes tels que  $E_{coh}^n = E_{band}^n + E_{rep}^n$ . Le terme attractif,  $E_{band}^n$ , décrit l’énergie de bande lors d’une liaison entre deux atomes :

$$E_{band}^n = -\sqrt{\sum_{m \neq n} \xi_{ij}^2 \exp[-2q_{ij}(\frac{r_{nm}}{r_{ij}^0} - 1)]} \quad (3.1)$$

Le terme répulsif  $E_{rep}^n$  s’exprime comme :

$$E_{rep}^n = \sum_{m \neq n} A_{ij} \exp[-p_{ij}(\frac{r_{nm}}{r_{ij}^0} - 1)] \quad (3.2)$$

où  $r_{ij}^0 = \frac{r_{ii}^0 + r_{jj}^0}{2}$  avec  $r_{ii}^0$  et  $r_{jj}^0$  les distances d’équilibres entre les premiers voisins pour les métaux purs  $i$  et  $j$  et  $r_{nm}$  est la distance entre les sites  $n$  et  $m$  de chaque atome.  $\xi_{ij}$  est l’intégrale de saut effective entre  $i$  et  $j$ . Ce jeu de quatre paramètres ( $A_{ij}$ ,  $\xi_{ij}$ ,  $q_{ij}$  et  $p_{ij}$ ), est défini pour les deux métaux purs, ainsi que pour l’alliage. Pour les métaux purs (or et cuivre), ils sont ajustés par rapport à plusieurs propriétés propres à ces métaux dont les données expérimentales sont bien établies (Table 3.1).

Nous voyons ainsi dans la Table 3.2 que les paramètres du potentiel SMA reproduisent très bien les données expérimentales telles que le paramètre de maille ( $a$ ), l’énergie de cohésion ( $E_{coh}$ )

	$\xi_{ij}(eV)$	$A_{ij}(eV)$	$p_{ij}$	$q_{ij}$
Au-Au	1.80	0.21	10.30	4.02
Cu-Cu	1.29	0.09	11.06	2.46

TABEAU 3.1 – Valeurs des quatre paramètres du potentiels SMA pour l'or et le cuivre purs.

	a (Å)	$E_{coh}$ (eV)	B (Gpa)	$C_{11}$ (Gpa)	$C_{12}$ (Gpa)	$C_{44}$ (Gpa)
Au Exp	4.08	-3.81	166	190	161	45
Au SMA	4.08	-3.81	166	188	155	45
Cu Exp	3.62	-3.50	142	169	122	75
Cu SMA	3.62	-3.50	142	173	126	75

TABEAU 3.2 – Propriétés physiques de l'or et du cuivre sur lesquelles les paramètres SMA sont ajustés.

ou les constantes élastiques (B,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ), qui sont des quantités cruciales pour décrire les propriétés physiques des matériaux étudiés. Concernant l'alliage Au-Cu, il est extrêmement complexe de tenter d'en reproduire avec exactitude l'ensemble des propriétés physiques. Ainsi, il est habituel de se concentrer seulement sur certaines propriétés pertinentes nécessaires à l'étude que l'on souhaite mener et d'ajuster les paramètres sur ces dernières. Nous avons tout d'abord envisagé d'ajuster les paramètres SMA sur les enthalpies de formation ( $\Delta H_{Form}$ ) et les température de mise en ordre (ou températures critiques, noté  $T_c$ ) des trois principales phases (AuCu, AuCu<sub>3</sub>, Au<sub>3</sub>Cu) décrites dans la Figure (chapitre 1) 1.1. **CHMIELEWSKI et collab. [2018]** ont utilisé cette approche afin de déterminer les énergie de surface de l'or, du cuivre et d'alliages de ces deux atomes sous forme liquide. Cependant, il s'est avéré qu'en procédant de la sorte, les énergies de ségrégation n'étaient pas parfaitement reproduites. Les quatre paramètres ont alors été ajustés, non plus sur les  $\Delta H_{Form}$  et les  $T_c$ , mais sur les énergies de mise en solution,  $\Delta H_{sol}$  d'un atome B dans une matrice de n atomes A.

$$\Delta H_{sol} = E_{cfc}(nA + B) - nE_{cfc}(A) - E_{cfc}(B) \quad (3.3)$$

Cette équation décrit l'énergie de mise en solution, comme la différence entre l'énergie totale d'une matrice CFC composée de n élément A et d'un élément B,  $E_{cfc}(nA + B)$ , à laquelle on soustrait l'énergie d'une matrice CFC composée de n élément A,  $nE_{cfc}(A)$ , ainsi que l'énergie de l'élément B,  $E_{cfc}(B)$ , séparément.  $\Delta H_{sol}$  est alors négatif si l'ensemble matrice de A+B possède une énergie plus faible que la somme de ses parties. Ceci indique également que cette configuration (A+B) est énergiquement plus favorable que l'autre (A et B).

Ainsi, en ajustant les paramètres du potentiel SMA sur les valeurs expérimentales de la Table 3.3, on obtient les valeurs indiquées dans la Table 3.4 pour ces paramètres.

L'accord de notre modèle SMA avec les données expérimentales pour le calcul de  $\Delta H_{sol}$  s'avère



$\Delta H_{sol}$ (eV)	Au(Cu)	Cu(Au)
$\Delta H_{sol}$ SMA	-0.10	-0.21
$\Delta H_{sol}$ Exp	-0.12	-0.19

TABLEAU 3.3 – Valeurs des énergies de mise en solution SMA et expérimentale pour de l’or comportant un atome de cuivre Au(Cu) et du cuivre comportant un atome d’or Cu(Au). Les valeurs expérimentales proviennent de [HULTGREN et collab. \[1973\]](#).

	$\xi_{ij}$ (eV)	$A_{ij}$ (eV)	$p_{ij}$	$q_{ij}$
Au-Cu	1.61	0.14	10.68	3.24

TABLEAU 3.4 – Valeurs des quatre paramètres du potentiels SMA pour l’alliage or-cuivre.

être excellent comme le montre le Tableau 3.3.

La méthode de Monte Carlo utilisée dans cette thèse et qui repose sur des méthodes de mécanique statistique, permet d’évaluer certaines grandeurs physiques en effectuant une série de tirages aléatoires. En physique statistique, les propriétés stables à l’échelle macroscopique d’un système peuvent être reliées aux propriétés dynamiques qui apparaissent à l’échelle microscopique. Un état microscopique d’un système macroscopique de  $N$  particules est défini, à l’instant  $t$  donné, par  $6N$  degrés de liberté ( $3N$  positions et  $3N$  impulsions). Pour définir l’état microscopique d’un système, on introduit le concept d’espace des phases à  $6N$  dimensions où chaque point de cet espace représente, pour un système à  $N$  particules, un état défini par  $6N$  degrés de liberté. Pour un système isolé à l’équilibre macroscopique, tous les états microscopiques accessibles ont même probabilité (Postulat d’équiprobabilité en phase). Si on considère une grandeur  $A$  quelconque du système, sa valeur instantanée  $A(t)$  fluctue au cours du temps. Sa valeur macroscopique à l’équilibre thermodynamique est une moyenne de tous les microétats occupés par le système qui ne cesse de transiter d’un état microscopique à un autre. La moyenne temporelle d’une telle variable est définie de la façon suivante :

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T A(t) dt \quad (3.4)$$

Une autre façon de caractériser cette grandeur  $A$  repose non plus sur une moyenne temporelle mais sur une moyenne définie sur un nombre  $N$  de systèmes identiques qui constituent un ensemble. Ces  $N$  systèmes présentent des valeurs instantanées différentes de la grandeur  $A$  mais ont la même valeur moyenne dans le temps. La moyenne d’ensemble d’une variable  $A$  est donnée par la valeur  $A$  moyennée sur tous les systèmes de l’ensemble :

$$\bar{A} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N A_k \quad (3.5)$$

La mécanique statistique est fondée sur le principe ergodique qui postule l'équivalence entre moyenne temporelle et moyenne d'ensemble. Soit  $i$  un état microscopique d'énergie  $E_i$  d'un système  $S$  étudié. Dans un ensemble canonique, ( $N, V, T$  constants), la probabilité  $p_i$  que le système  $S$  se trouve dans l'état microscopique  $i$  ne dépend que de l'énergie  $E_i$  de cet état et est donnée par :

$$p_i(N, V, T) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(N, V, T)} \quad (3.6)$$

où  $\beta = 1/kT$  avec  $T$  la température,  $k$  la constante de Boltzmann et  $Z(N, V, T)$  la fonction de partition canonique du système donnée par :

$$Z(N, V, T) = \sum_{j=1}^N e^{-\beta E_j} \quad (3.7)$$

La valeur moyenne d'une grandeur  $A$  se calcule sur l'ensemble des configurations possibles. Mais le nombre important d'états microscopiques occupés par le système rend impossible le calcul direct de cette moyenne. Il est donc nécessaire de réduire considérablement le nombre de configurations qui seront choisies parmi l'espace des phases total, suivant la méthode de Monte Carlo. Dans cette approche, une solution donnée consiste à évaluer les moyennes seulement sur les microétats qui contribuent le plus à la valeur de cette moyenne. Les configurations ne sont donc pas choisies de manière uniforme. Par définition, l'énergie moyenne dans l'ensemble canonique d'un système classique s'écrit :

$$\langle E \rangle = \sum_i p_i E_i = \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(N, V, T)} E_i \quad (3.8)$$

La méthode Monte Carlo a donc pour objectif de calculer ce type de moyenne. Toutefois il est nécessaire d'imposer une technique d'échantillonnage biaisé de l'espace des phases pour éviter une convergence vers le résultat exact trop lente. En effet, le facteur de Boltzmann rend le poids, d'un grand nombre de ces configurations, négligeable. Dans la pratique, l'idée consiste à générer une distribution dont les différentes configurations apparaissent avec la probabilité,  $P_i$  :

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$$

La valeur moyenne de la quantité  $\langle E \rangle$  devient donc :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N_C} \sum_i E_i.$$

Le problème est que la connaissance de cette grandeur dépend du calcul de la fonction de partition que l'on ne sait pas calculer. La solution consiste donc à établir une chaîne dite de Markov de configurations à partir d'une configuration initiale arbitraire. Pour engendrer une telle suite, nous utilisons dans notre étude l'algorithme de Metropolis. En pratique l'algorithme de Metropolis se présente de la manière suivante : soit  $E_i$  l'énergie d'une configuration initiale et  $E_j$  l'énergie de la configuration testée. Si  $E_j$  est inférieure à  $E_i$ , la nouvelle configuration est toujours acceptée. Si  $E_j$  est supérieure à  $E_i$ , la nouvelle configuration est acceptée avec une probabilité  $e^{-(E_j-E_i)}$ . Plus le nombre de configurations générées est important, plus la valeur moyenne de  $A$  sera proche de la valeur réelle. Le passage de la configuration  $i$  à  $j$  est obtenu en effectuant au hasard le déplacement d'une particule. Le choix du déplacement caractérise la qualité de l'échantillonnage de l'espace des phases.

### 3.1.2 Énergies de surface des métaux purs

Une fois les paramètres du potentiel fixés, il convient de calculer certaines valeurs importantes mais non prises en compte lors de l'optimisation du potentiel, afin d'établir le domaine de transférabilité du potentiel. On calcule ainsi les énergies de surface des deux métaux purs, Au et Cu pour les trois surfaces de plus bas indices d'une structure cubique à faces centrées : (111), (100) et (110).

Énergie (J/m <sup>2</sup> )	(111)	(100)	(110)
$\gamma_{Au}$ SMA	0.51	0.59	0.63
$\gamma_{Au}$ Exp	1.28	1.63	1.70
$\gamma_{Cu}$ SMA	1.10	1.18	1.32
$\gamma_{Cu}$ Exp	1.95	2.17	2.24

TABLEAU 3.5 – Énergies de surface pour les métaux purs Au et Cu pour différentes orientations. Les valeurs expérimentales sont tirées de [L.VITOS et collab. \[1998\]](#).

D'après notre modèle SMA, le cuivre a toujours une énergie de surface bien supérieure à celle de l'or, en accord avec les données expérimentales (Table 3.5). Toutefois, on peut observer que les valeurs absolues des énergies de surface pour l'or et le cuivre sont deux fois plus faibles que les valeurs expérimentales [L.VITOS et collab. \[1998\]](#). Il est intéressant de noter que des travaux, comme ceux de [GOYHENEX \[2012\]](#) ont développé des potentiels SMA modifiés afin de corriger cet écart. Cependant, le rapport de proportion entre les deux métaux est conservé ( $\frac{\gamma_{Cu}}{\gamma_{Au}} \approx 2$ ) et correspond bien à ce que l'on trouve dans l'article de [L.VITOS et collab. \[1998\]](#). On retrouve aussi l'ordre  $\gamma_{(111)} < \gamma_{(100)} < \gamma_{(110)}$  qui s'explique par la coordinence des atomes pour les différentes surfaces

considérées, à savoir neuf pour les surfaces (111), huit pour les (100) et sept pour les (110) contre douze pour un atome de volume au sein d'une structure CFC. Par ailleurs, une autre information pertinente peut être calculée à partir de ces énergies, le rapport des énergies des surfaces orientées selon (100) et (110) qui pilotent la forme d'équilibre de la NP. On obtient

Pour l'or

$$\frac{\gamma_{(100)}}{\gamma_{(110)}} = 0.93 \quad (3.9)$$

Pour le cuivre

$$\frac{\gamma_{(100)}}{\gamma_{(110)}} = 0.90 \quad (3.10)$$

Ces valeurs sont également en accord avec ce que l'on peut trouver dans la littérature [L.VITOS et collab. \[1998\]](#). Ces rapports d'énergie de surface permettent donc de décrire la forme d'équilibre que prennent les NPs. En effet, à l'équilibre thermodynamique, les NPs adoptent une forme basée sur la construction dite de Wulff schématisée par la Figure 3.1 (a), où  $h_i$  et  $h_j$  sont les distances séparant le centre des NPs des surfaces respectives  $i$  et  $j$ , et les  $\gamma$  sont les énergies de surface des surfaces  $i$  et  $j$ . A titre d'exemple, on constate que la NP d'or observée par microscopie électronique à haute résolution (Fig 3.1(b)) possède une forme très similaire à la construction de Wulff.

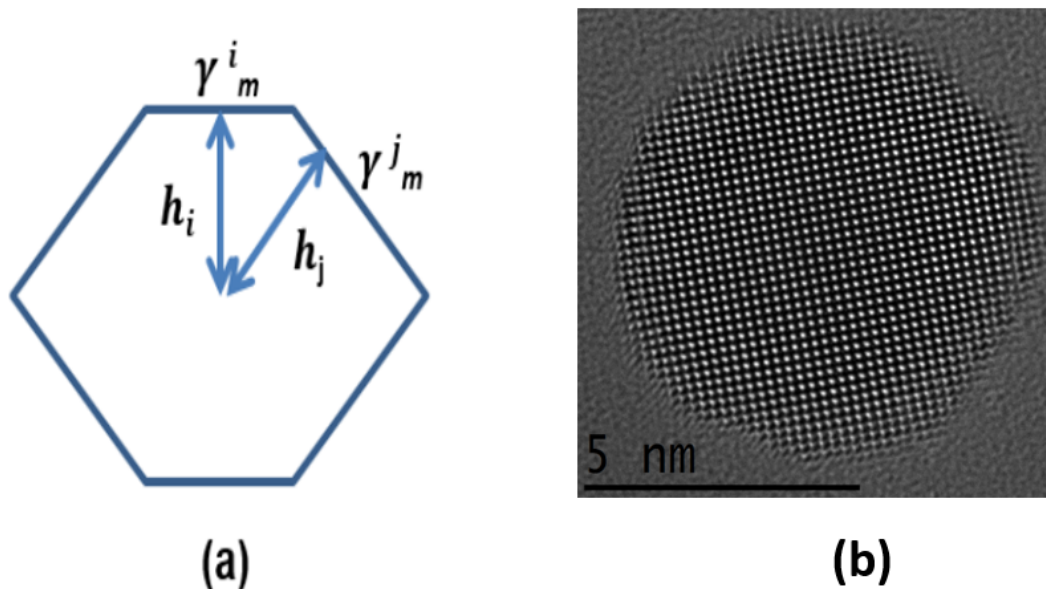


FIGURE 3.1 – (a) Forme théorique de Wulff pour une NP à l'équilibre thermodynamique. (b) Image haute résolution au microscope électronique d'une NP d'or pure produite par voie physique.

Ainsi, bien que les valeurs en elles-mêmes des énergies de surfaces des métaux purs diffèrent des références en la matière, il semble que la physique derrière ces mécanismes soit tout de même respectée et décrite convenablement pour aborder l'étude des propriétés structurales des NPs Au-Cu.

### 3.1.3 Validation du potentiel pour Au-Cu

Suite aux calculs sur les métaux purs qui avaient pour but de vérifier certaines propriétés émergentes du potentiel SMA, une approche similaire a été utilisée afin de tester la physique des alliages. Ainsi, nous avons voulu vérifier principalement deux propriétés ayant un impact significatif sur notre étude, la température de mise en ordre et l'énergie de ségrégation. La température de mise en ordre ( $T_c$ ) est un paramètre fondamental qui influe sur la structure de l'alliage, comme nous l'avons vu avec les diagrammes de phase. L'énergie de ségrégation et particulièrement celle d'un atome d'or dans un environnement de cuivre occupe une place centrale dans notre analyse en raison de l'importance des propriétés de surface des NPs évoquées dans l'état de l'art.

#### Température de mise en ordre du système

Nous avons donc commencé par calculer la température de mise en ordre dans un alliage Au-Cu massif pour différentes concentrations. Pour ce faire, on effectue une montée puis une descente en température. On parle alors de rampe en température. En calculant l'énergie totale de l'alliage pour chaque température, on obtient une courbe d'hystérésis comme celle présentée par la Figure 3.2 pour un système  $\text{Au}_3\text{Cu}$ .

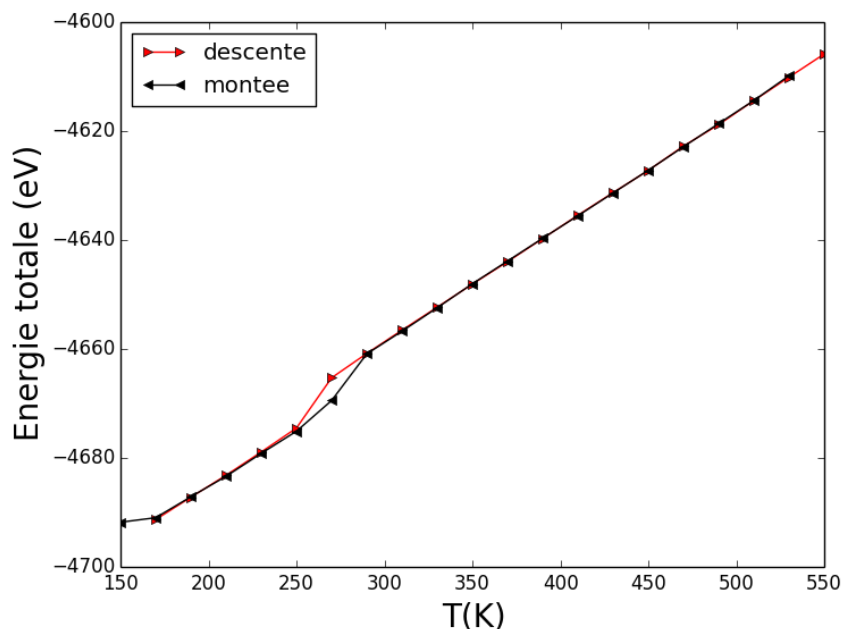


FIGURE 3.2 – Montée (rouge) et descente (noir) en température d'un cristal CFC d' $\text{Au}_3\text{Cu}$  composé de 700 atomes à l'état massif.

La variation d'énergie que l'on constate aussi bien lors de la montée que de la descente marque le passage de la phase ordonnée à la phase désordonnée pour la montée (et de la phase désordonnée à la phase ordonnée pour la descente). En prenant la température moyenne entre ces deux va-

riations on obtient la température de transition ordre-désordre,  $T_c$ . En appliquant cette méthode pour les trois concentrations principales, on obtient le tableau 3.6 :

	AuCu	AuCu <sub>3</sub>	Au <sub>3</sub> Cu
T <sub>c</sub> (K) Exp	700	680	470
T <sub>c</sub> (K) SMA	330	280	190

TABLEAU 3.6 – Températures de transition ordre-désordre pour différentes concentrations Au-Cu massif.

Contrairement au premier paramétrage décrit plus haut, qui était indexé sur ces températures de mise en ordre expérimentales, les températures obtenues sont nettement plus faibles que les valeurs expérimentales (Table 3.6). Cependant, l'ordre et l'écart entre les températures de transition des différentes concentrations restent cohérents avec les données expérimentales. Ainsi on retrouve bien  $T_c^{AuCu} > T_c^{AuCu_3} > T_c^{Au_3Cu}$ , comme décrit par le diagramme de phase établie par OKAMOTO et collab. [1987] ( Chapitre 1 Fig 1.1). En pratique, l'écart existant entre les valeurs des températures de mise en ordre issues du potentiel et celles de la littérature, déplace simplement numériquement la limite de température marquant le passage d'une phase ordonnée ( $T < T_c$ ) à une phase désordonnée ( $T > T_c$ ).

### Energie de ségrégation

Par la suite, nous nous sommes penchés sur les énergies de ségrégation. Ce phénomène étant une propriété de surface, nous avons construit un empilement de plans constitués d'un certain nombre d'atomes de type A et d'un atome de type B. L'atome B est positionné à différentes positions au sein de la structure.

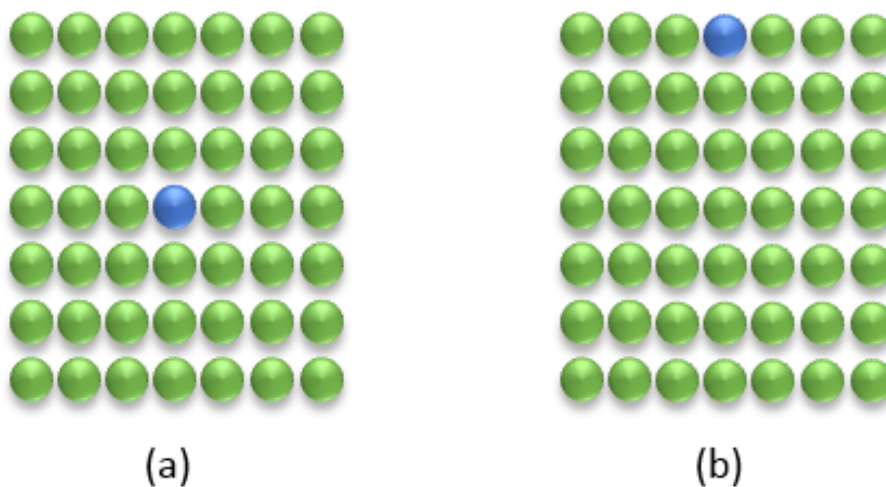


FIGURE 3.3 – Représentation de la ségrégation d'un atome B (bleu) dans une matrice d'un élément A (vert). (a) Matrice de A avec un atome de B sur le plan central. (b) Matrice de A avec un atome de B à sa surface.

Ainsi, en se référant à la Figure 3.3, l'énergie de ségrégation d'un atome B sur un plan p donné

d'une matrice A, se calcule selon la formule suivante :

$$E_{seg}^p = E_B^x - E_A^y \quad (3.11)$$

où  $E_A^p$  est l'énergie totale de l'empilement de plans d'atomes A possédant un atome B sur son plan central, et  $E_B^p$ , l'énergie totale de l'empilement de plans possédant un atome B sur un plan  $p$  quelconque. Lorsque  $E_{seg}^p < 0$ , l'atome préfère ségréger vers le plan  $p$ , et si  $E_{seg}^p > 0$ , l'atome reste en volume. En répétant ce calcul pour chaque plan intermédiaire  $p$ , on peut évaluer l'énergie de ségrégation pour un atome d'or en dilution extrême dans une matrice de cuivre, et d'un atome de cuivre dans une matrice d'or.

Ces calculs d'énergies de ségrégation ont été réalisés avec un empilement de 11 plans de 36 atomes, ce qui est avéré suffisant pour converger et éviter les artefacts susceptibles d'apparaître en cas de boîte de simulation trop petite. Des conditions aux limites périodiques ont été appliquées dans les deux directions parallèles aux plans de sorte que les impuretés B n'aient aucune interactions directe entre elles. Une température de 5 K a été fixée pour tenir compte de la relaxation locale. En parallèle de ces calculs, Hazar Guesmi, chargée de recherche au CNRS à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) a réalisé des simulations similaires en passant par la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT), nous permettant une comparaison de nos résultats avec des calculs dit exacts.

La Figure 3.4a montre l'évolution de l'énergie de ségrégation pour un atome d'or dans une matrice de cuivre en fonction du plan atomique (le plan 1 étant la surface, et le plan 5 étant considéré comme le plan central) pour les trois orientations définies précédemment. La Figure 3.4b représente l'énergie de ségrégation pour un atome de cuivre dans une matrice d'or. Pour cette dernière, on constate que, plus on s'éloigne du coeur de la structure, plus l'énergie est élevée, quelque soit l'orientation. Cela implique que les configurations qui mettent l'atome de cuivre en surface dans un empilement de plan d'or ne sont pas favorables énergiquement. La configuration la plus basse en énergie et donc la plus stable est celle où l'atome de cuivre est au centre de la structure d'or. On en conclut qu'il n'y a pas de ségrégation du cuivre à la surface, quand ce dernier est en dilution extrême dans l'or.

En s'intéressant à la Figure 3.4a, on constate qu'à partir du troisième plan (quatrième plan pour l'orientation (110)), l'énergie de ségrégation est nulle, ce qui signifie que ces plans sont assimilables à du massif. On note également que plus on s'éloigne de ces plans, plus l'énergie diminue, jusqu'à atteindre son minimum à la surface. Cela suggère que la configuration privilégiée, la plus stable (celle qui minimise l'énergie totale du système), est celle où l'atome d'or se trouve à la surface. Il est toutefois à noter que l'orientation (110) a un comportement légèrement différent, En effet, contrairement aux deux autres orientations, l'énergie de ségrégation de la sous-surface est très proche de celle de sa surface. Cela s'explique par la configuration particulière de cette orienta-

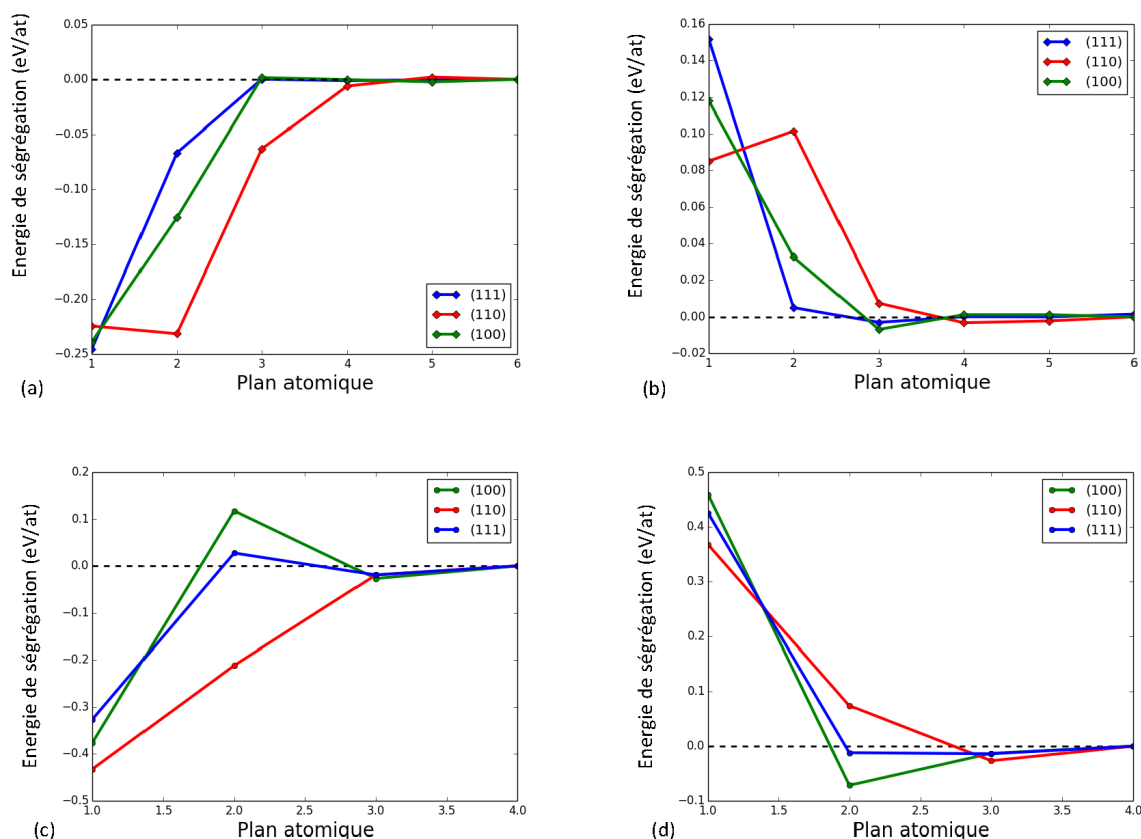


FIGURE 3.4 – Calculs des énergies de ségrégation d'un atome d'or dans une matrice de cuivre (a et b), d'un atome de cuivre dans un empilement d'or (b et d) pour trois empilements de surface (111), (110) et (100), par SMA (a et b) et DFT (c et d). Les calculs DFT proviennent du travail de Hazar Guesmi (ICGM, CNRS).

tion qui possède une surface peu dense et ouverte. Ce point sera détaillé lorsque nous aborderons les surfaces plus en détails dans les parties suivantes.

Les Figures 3.4c et 3.4d quant à elles, représentent l'évolution de ces mêmes quantités physiques, mais calculées par DFT. Ces résultats sont issus directement de la résolution de l'équation de Schrödinger, en posant le moins d'hypothèses possibles. Ils décrivent souvent la physique à l'échelle atomique avec une grande précision, mais sont limités à des systèmes contenant quelques dizaines (voir centaines) d'atomes et nécessitent des temps de calculs conséquents. Lorsque l'on compare les deux approches, on constate que les calculs SMA rejoignent bien les prédictions de la DFT, avec des tendances similaires pour les trois surfaces. En effet, les résultats pour Au(Cu) (3.4b 3.4d) sont très proches dans les deux modèles. Pour Cu(Au), le comportement général est également similaire. On constate cependant quelques différences notamment au niveau du deuxième plan, où les énergies deviennent positives dans les calculs DFT. Toutefois, la différence avec les calculs SMA, qui est de l'ordre de 0.1 eV, est bien trop petite pour que l'on puisse lui donner une signification particulière. Ces résultats suggèrent donc que, dans un alliage Au-Cu en dilution extrême, l'or aura tendance à ségréger à la surface. Les différents mécanismes responsables de ce



phénomène seront abordés plus en détails dans les parties suivantes.

La conformité de ces données, qui découlent du potentiel SMA, avec des valeurs expérimentales et théoriques (issues de calculs DFT) de références (Table 3.6 et Table 3.5) confirme que ce modèle est robuste et adéquat pour décrire le comportement des atomes dans un alliage. Il convient maintenant de l'éprouver en le confrontant à des situations physiques plus communes.

## 3.2 Etude des surfaces $\text{Au}_x\text{Cu}_{1-x}$

Comme nous l'avons longuement évoqué précédemment, les modifications des propriétés des métaux dans les NPs, dues notamment à leurs tailles (moins de 5 nm), émanent principalement des effets de surface. Ainsi, avant de les étudier en tant que tels, nous avons commencé par une analyse détaillée des surfaces infinies, déjà utilisée dans la section précédente, afin de calculer certaines propriétés physiques. Le but de ce travail étant d'étudier la ségrégation dans des structures ordonnées et désordonnées, il est important de contrôler la température à laquelle les simulations sont effectuées. Les trois orientations de plus bas indices des structures cubiques à faces centrées, à savoir [111], [110] et [100] seront décrites.

### 3.2.1 Détermination des $T_c$ de surface

Les atomes de surface possédant moins de premiers voisins que les atomes en volume, leurs températures de transition ordre-désordre ( $T_c$ ) sont plus basses que celles du volume décrites dans la section précédente. Il convient donc de calculer de nouveau les  $T_c$  pour les trois concentrations étudiées auparavant et pour les orientations (111) et (100). Pour ce faire, on effectue des rampes en température pour ces différents cas. Les résultats sont compilés dans le tableau 3.7.

Orientation	AuCu	Au <sub>3</sub> Cu	AuCu <sub>3</sub>
(100)	270	190	210
(111)	250	190	250

TABLEAU 3.7 – Températures de transition ordre-désordre (en K) pour différentes orientations et compositions Au-Cu.

Nous retrouvons bien des  $T_c$  plus faibles pour AuCu et AuCu<sub>3</sub> par rapport aux  $T_c$  calculées précédemment pour le volume. Pour Au<sub>3</sub>Cu cependant, on trouve des  $T_c$  similaires. Cette différence avec les résultats provient probablement de la méthode utilisée pour déterminer cette transition ordre-désordre. En effet, la variation d'énergie totale est une observation indirecte de ce phénomène. Une détermination plus précise passerait par une observation directe de l'ordre au sein des objets, en définissant des sous réseaux au niveau des sites atomiques des structures ordonnées

comme présenté par FRONT et collab. [2019] FRONT et MOTTET [2021]. Toutefois, nous avons établi qu'une telle méthode n'était pas nécessaire dans notre cas. En effet, ce qui nous intéresse ici c'est de se placer en dessous (pour être dans une phase ordonnée) ou au dessus de la  $T_c$  (dans une phase désordonnée), pas de déterminer cette dernière avec précision. A noter que cette méthode ne nous a pas permis de déterminer précisément une  $T_c$  pour l'orientation [110]. Toutefois, par la suite, nous montrerons qu'il nous est tout de même possible de présenter des structures ordonnées et désordonnées pour cette orientation.

Les  $T_c$  étant maintenant déterminées pour chaque phase et différentes orientations, il nous est possible d'étudier l'arrangement et la répartition des atomes dans une phase ordonnée, soit à une température inférieure à  $T_c$  soit dans une phase A1, au dessus de  $T_c$ .

### 3.2.2 Cas inférieur à $T_c$

Étudier la répartition des différents éléments au sein d'une structure est fondamentale pour déterminer et quantifier les effets de ségrégation. A une température de 150 K, inférieure à toutes les  $T_c$  calculées quelque soit la concentration et l'orientation, on se propose d'explorer cette répartition au travers de deux approches distinctes et complémentaires : une montée en concentration en or à partir d'une matrice de cuivre et une analyse de la répartition des atomes à concentration fixée. Nous commencerons par observer de quelle façon se répartissent les atomes d'or dans un empilement de plan atomique de cuivre lorsque l'on fait varier sa teneur en or. Puis nous nous concentrerons sur trois concentrations précises ( $\text{Au}_3\text{Cu}$ ,  $\text{AuCu}$  et  $\text{AuCu}_3$ ), afin d'observer la répartition des différents éléments.

#### Ségrégation de l'or

Dans un empilement de 704 atomes de cuivre, répartis sur 11 plans de 64 atomes chacun (empilement 1), on effectue à la fois des essais de déplacements d'atomes et de permutation entre atomes de natures différentes. On augmente alors la concentration en or du système à chaque pas. Entre chaque pas, le système atteint un état d'équilibre en répartissant les différents atomes d'or et de cuivre au sein de la structure. On représente par la suite l'évolution de la concentration en or pour les quatre premiers plans constitutifs (ce qu'on appelle la concentration effective) en fonction de la concentration nominale imposée à chaque pas, pour les trois orientations privilégiées. Le même procédé a été appliqué à un empilement de 2240 atomes répartis sur 35 plans de 64 atomes (empilement 2). Ces deux tailles d'empilements ont été réalisés afin d'anticiper un potentiel effet de taille.

La Figure 3.5 montre les différents comportements que l'on observe sur chacun des plans. La courbe noire correspond à un plan fictif dont la concentration effective en or est toujours égale à

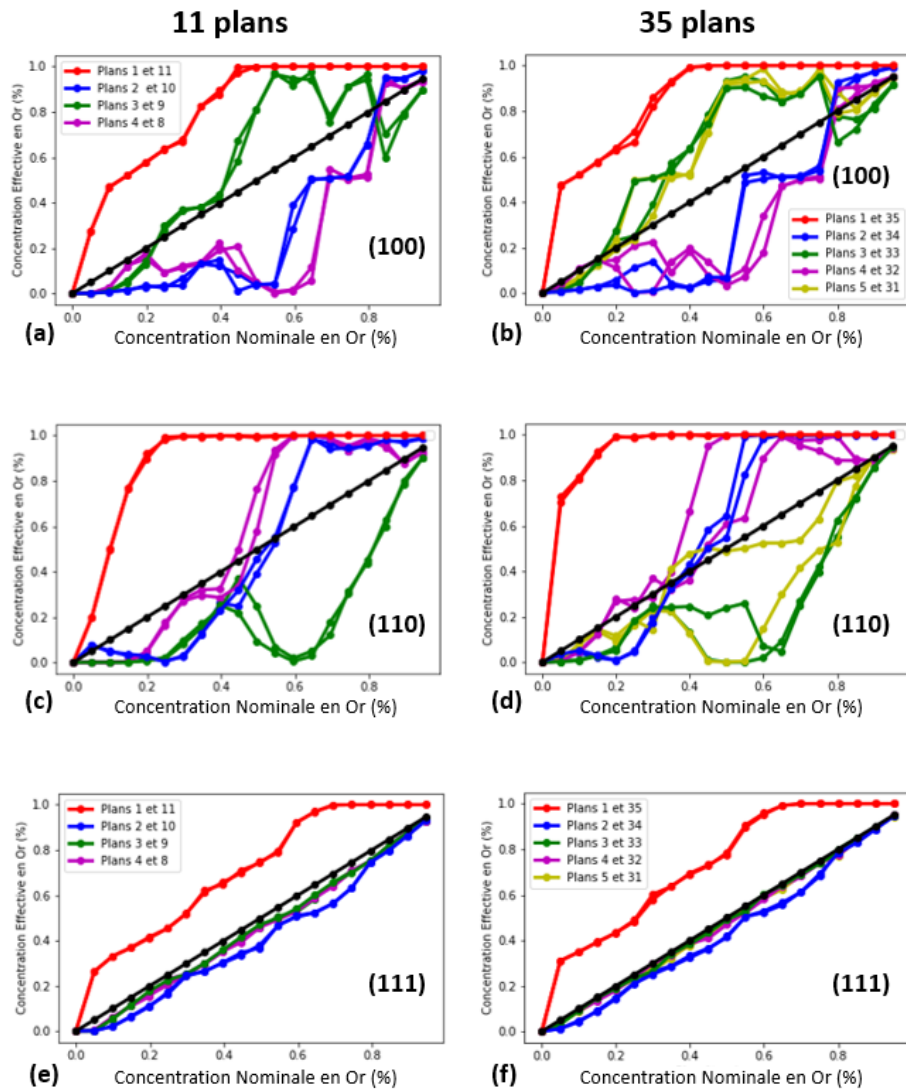


FIGURE 3.5 – Evolution de la concentration en or pour des empilements de 11 et 35 plans en dessous de la température critique, 150 K, pour (a et b) (100), (c et d) (110) et (e et f) (111).

la concentration nominale. Elle sert de repère et représente l'évolution de la répartition de l'or au sein des différents plans dans l'hypothèse d'une répartition homogène de l'or (la concentration effective par plan est égale à la concentration nominale). La zone au dessus de cette courbe indique donc un enrichissement en or pour le plan considéré, tandis que la zone en dessous implique un appauvrissement en or. De plus, un empilement étant composé de deux extrémités, nous avons choisi pour chaque cas, de les représenter toutes les deux. Ainsi, pour l'empilement de 11 plans, les surfaces (en rouge) correspondent aux plans 1 et 11, les sous-surfaces (en bleu) aux plans 2 et 10 tandis que les plans 3 et 9 (en vert) et 4 et 8 (en magenta) renvoient respectivement au troisième et quatrième plan sous la surface. Une logique identique est appliquée pour les empilements de 35 plans.

Tout d'abord, le fait le plus marquant est la présence d'une ségrégation de l'or en surface (courbes rouges) pour toutes les configurations étudiées. Cet effet varie en intensité et en comportement en fonction de l'orientation considérée, mais la taille de l'empilement ne semble qu'un effet négligeable. En effet, pour les plans (111) (Fig 3.5 e et f), les surfaces atteignent 100 % d'or pour une concentration nominale en or de 70% dans la structure composée de 11 plans (Fig 3.5 e) alors qu'un tel effet est obtenu pour 65% d'or nominale dans l'empilement de 35 plans (Fig 3.5 f). Nous observons le même phénomène pour les plans (110) avec une saturation des surfaces à 25% d'or nominale à 11 plans (Fig 3.5 c) contre 20% à 35 plans (Fig 3.5 d) ainsi que pour les plans (100) (saturation des surfaces à 45% pour 11 plans et 40% pour 35 plans). Pour comprendre cette différence, il faut s'intéresser à l'origine du procédé. Lorsque les premiers atomes d'or apparaissent dans les empilements (5% d'or nominal), la concentration sur les plans de surface est significativement plus élevée sur l'empilement 2 (31%, 73% et 48% respectivement pour (111), (110) et (100)) que sur l'empilement 1 (26%, 20% et 27% respectivement pour (111), (110) et (100)). Cet écart s'explique par le fait que dans les deux cas, bien que le même pourcentage d'atome est ajouté (5%), cela correspond à beaucoup plus d'atomes d'or pour l'empilement 2 ( $5\% \times 2240 = 112$ ) que pour l'empilement 1 ( $5\% \times 704 = 35$ ). Les plans étant de tailles égales dans les deux empilements (64 atomes), une bien plus grande quantité d'atomes d'or est disponibles dès le début pour ségréger au niveau des surfaces dans le cas de l'empilement 2. Cette "avance" se conserve tout au long de la montée en concentration et explique la saturation en or des surfaces plus précoce de cet empilement. Par ailleurs, en réaction à cette forte accumulation de l'or en surface, une réaction des plans inférieurs est constatée dans tous les cas étudiés.

### Surface (111)

Pour les empilements de plans (111) (Fig 3.5 (e), (f)), les plans en dehors de la surface ont un comportement très proche de la courbe d'équiconcentration (en noir) où l'or semble réparti de manière homogène à l'intérieur de la structure. L'évolution de la quantité d'or en surface suit un rythme de progression plutôt constant avec toutefois deux changements de régime au niveau des phases AuCu<sub>3</sub> (25% d'or) et AuCu (50% d'or). Ces changements sont d'autant plus visibles sur les sous-surfaces (en bleu) où nous pouvons voir que la concentration en or se rapproche de la concentration nominale seulement à ces concentrations précises, avant de chuter de nouveau. Sur ces plans, le même phénomène est également visible au niveau de la phase Au<sub>3</sub>Cu (75% d'or), bien qu'il soit masqué sur les plans de surface en raison de leur saturation en or à cette concentration. Ainsi, les Figures 3.6 (c), (d) représentent la répartition de l'or au sein de ces trois phases.

L'exact même schéma est observé quelque soit la concentration ou l'empilement. Il consiste en une forte ségrégation d'or en surface (45% pour AuCu<sub>3</sub>, 75% pour AuCu et 100% pour Au<sub>3</sub>Cu), un dépeuplement d'or en sous surface (16% pour AuCu<sub>3</sub>, 37% pour AuCu et 63% pour Au<sub>3</sub>Cu), puis une concentration identique pour tous les autres plans légèrement inférieure à la concentration nominale (20% pour AuCu<sub>3</sub>, 45% pour AuCu et 70% pour Au<sub>3</sub>Cu). Le comportement que l'on retrouve au coeur des empilements 1 et 2, correspond à celui des plans (111) au sein d'une phase L1<sub>0</sub> et L1<sub>2</sub>.

Les Figures 3.6 (e), (f) et (g) schématisent la structure cristallographique des trois phases des alliages Au-Cu. Les atomes entourés en verts sont ceux compris dans les plans perpendiculaires à la direction [111], représentée en violet. Pour AuCu<sub>3</sub>, nous avons 75% de cuivre et 25% d'or, 50-50 pour AuCu, 25-75 pour Au<sub>3</sub>Cu. Dans chaque cas, il n'existe qu'un seul type de plan (111) dont la composition correspond toujours à la composition nominale de l'alliage. Nous comprenons alors pourquoi les plans internes aux empilements 1 et 2 possèdent tous la même concentration en or qui tend vers la concentration nominale. A titre d'exemple, les 45% d'or en surface observés pour AuCu<sub>3</sub> correspondent donc bien à un effet de ségrégation, effet qui vient perturber la phase ordonnée en dépeuplant fortement les plans de sous-surfaces (qui devraient être à 25% sans ségrégation) et légèrement les plans internes (20% d'or au lieu de 25%).

### **Surface (100)**

La seconde famille de plans auquel nous nous sommes intéressés est celle composée de plans (100) dont les résultats sont présentés sur les Figures 3.7 (c) et (d) ainsi que 3.6 (a) et (b). Nous constatons en premier lieu deux types de comportements : celui des plans impairs (1 et 3) qui s'enrichissent en or, et celui des plans pairs (2 et 4) qui vont quant à eux s'en retrouver dépourvu, jusqu'à la saturation des premiers. De plus, ces deux comportements semblent symétriques. Quand

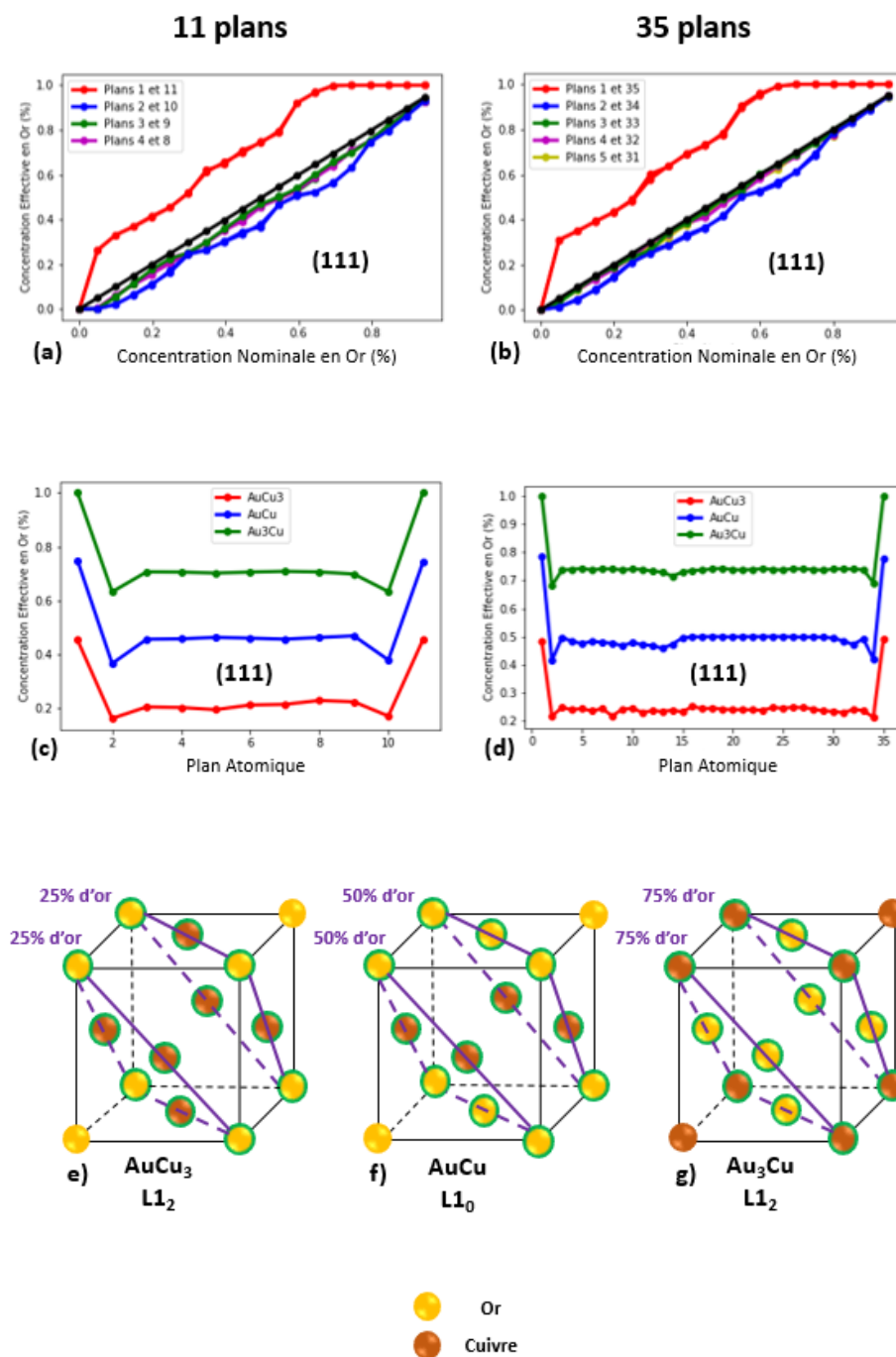


FIGURE 3.6 – Composition effective en or des quatre premiers plans pour un empilement de 11 (a) et 35 plans (b). Répartition de l'or au sein des trois structures AuCu<sub>3</sub> (rouge), AuCu (bleu) et Au<sub>3</sub>Cu (vert) à 150K pour les de empilements pour des empilements de 11 (c) et 35 plans (d). (e), (f) et (g) : Schéma des phases L<sub>10</sub> et L<sub>12</sub> ainsi que de la composition chimique associée pour les plans (111).

le plan 3 se remplit d'or, les plans 2 et 4 s'en vident ou stagnent. Nous remarquons également trois points d'inflexion, notamment sur les plans autres que ceux de surfaces, qui coïncident avec les phases ordonnées d'or-cuivre.

Parmi les plans impairs, nous retrouvons le plan de surface, dont la saturation s'observe autour de 50% d'or nominal. Bien moins monotone que dans les empilements (111), l'enrichissement de ces plans subit cependant la même inflexion au niveau de la phase AuCu<sub>3</sub>. On peut également

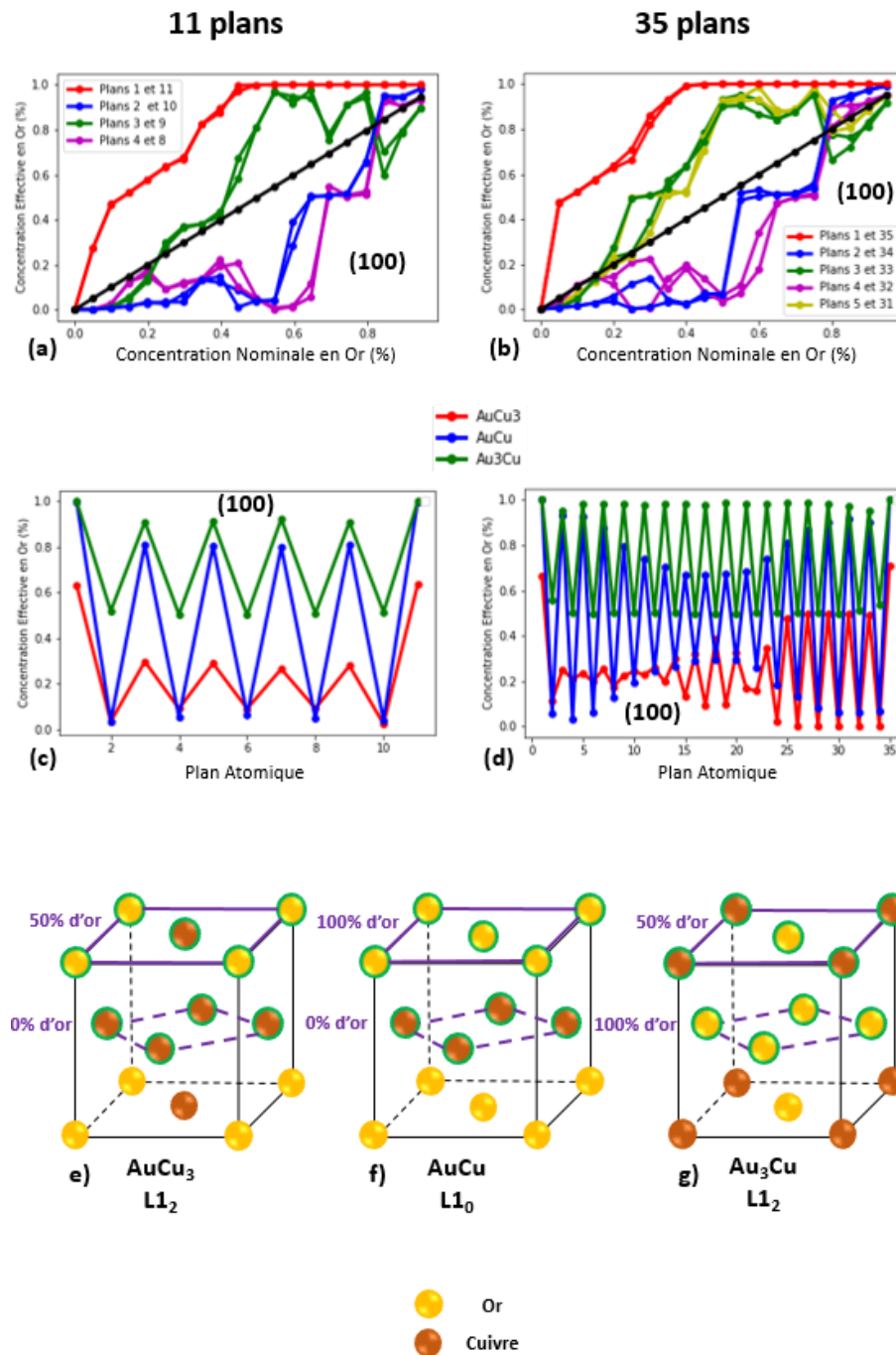


FIGURE 3.7 – Evolution de la concentration en or pour les différents plans d’une couche mince de 11 plans (a) et 35 plans (b) selon [100]. Répartition de l’or au sein de couche mince de 11 plans (c) et 35 plans (d) orientée selon [100] pour trois compositions fixées à 150 K. Représentation des plans (100) au sein des trois phases cubiques (e) AuCu<sub>3</sub>, (f) AuCu et (g) Au<sub>3</sub>Cu.

noter que ces surfaces (100) atteignent 50% d’or effectif très rapidement, la quasi intégralité des premiers atomes d’or introduits y migrant dès le départ. Un parcours similaire va être suivi par les plans 3 et 9 à partir de 15% d’or nominal. L’entrée dans la phase AuCu semble fortement favoriser la concentration d’or sur ce plan, le faisant passer de 50% d’or effectif à près de 100% entre 40 et 50% d’or nominal. La phase Au<sub>3</sub>Cu (présente à 75% d’or nominal) semble également impacter fortement ces plans. Une réduction de l’or sur ces plans autour de 70% d’or nominal est brusquement

interrompue lors de la formation de cette phase, pour reprendre une fois sortie de cette phase  $L1_2$ . Ces plans connaissent alors un dépeuplement en or, au profit des plans pairs.

Du côté des plans pairs, leurs concentrations en or restent très faibles au début de la montée en concentration. Ils ne sont pas les plans prioritaires pour les atomes d'or en raison de la préférence pour les liaisons Au-Cu du système. Nous assistons à une contre-réaction de ces plans suite à l'enrichissement des plans impairs. Un début d'enrichissement au sortir de la phase  $AuCu_3$  est rapidement stoppé par l'entrée dans la phase  $AuCu$  (autour de 45% d'or nominal), les forçant à retourner à 0% d'or effectif. Leurs compositions montent ensuite rapidement à 50% d'or (les plans impairs étant saturés) et restent comme telle pendant toute la phase  $Au_3Cu$  avant d'atteindre la saturation vers 95% d'or nominal. Les phases ordonnées de Au-Cu ont un impact bien plus important pour les plans (100) que (111).

Pour mieux comprendre ces mécanismes, il est nécessaire dans un premier temps de rappeler les caractéristiques cristallographiques propres aux surfaces (100) dans les phases ordonnées du système  $Au_xCu_{1-x}$ . De manière générale, les figures 3.7 (e),(f) et (g) montrent la composition des plans (100) successifs (en violet) pour les phases  $AuCu_3$ ,  $AuCu$  et  $Au_3Cu$ . Les atomes appartenant à ces plans sont entourés en vert. Pour les deux phases  $L1_2$ , nous observons un alternance entre plan pur et plan mixte alors que dans le cas de la phase  $L1_0$ , c'est une alternance de plan pur qui est constatée. Cet ordre est retrouvé dans nos simulations MC. Les Figures 3.7 (c) et (d) représentent justement la répartition de l'or au sein de ces trois phases. Des oscillations, correspondant à l'alternance des deux types de plans présent dans chaque phase, sont retrouvées dans tous les cas. Ces oscillations sont bien connues dans le système Au-Cu et ont été longuement analysées dans la littérature (cf Chapitre 1). C'est pour la phase  $AuCu_3$  que la ségrégation en surface est la plus apparente, avec près de 70% d'or sur les plans 1 et 11, pour seulement 25% d'or dans le système total. Cette forte concentration se fait au détriment des autres plans. En effet, pour l'empilement 1, les plans censés être composés de 50% d'or (Fig 3.7 (e).) se voient limités à 30% d'or effectif, l'or manquant étant sur les surfaces. Dans le cas d'un empilement de plans plus conséquent (Fig 3.7 (d).), il semble que la phase  $AuCu_3$  (en rouge) ait du mal à se former à certains endroits. Si une alternance de plans mixtes or-cuivre et pur cuivre est bien constatée des plans 34 à 24, leur amplitude diminue jusqu'à former des plans homogènes en concentration composés de 20% d'or. L'excès d'or en surface semble fortement affecter l'ordre au sein de cette phase.

En revanche, les phases plus riches en or, sont quant à elles correctement reproduites. Comme expliqué précédemment avec les Figures 3.7 (a) et (b), ces phases apparaissent à des concentrations nominales d'or où les surfaces sont déjà saturées en or. Or, ces deux phases possèdent naturellement des plans pur d'or dans leur structure comme le montrent les Figures 3.7 (f) et (g). Ainsi,



à ces concentrations, le système va préférer se structurer de façon à placer un plan riche en or en terminaison, tout en gardant ses alternances caractéristiques.

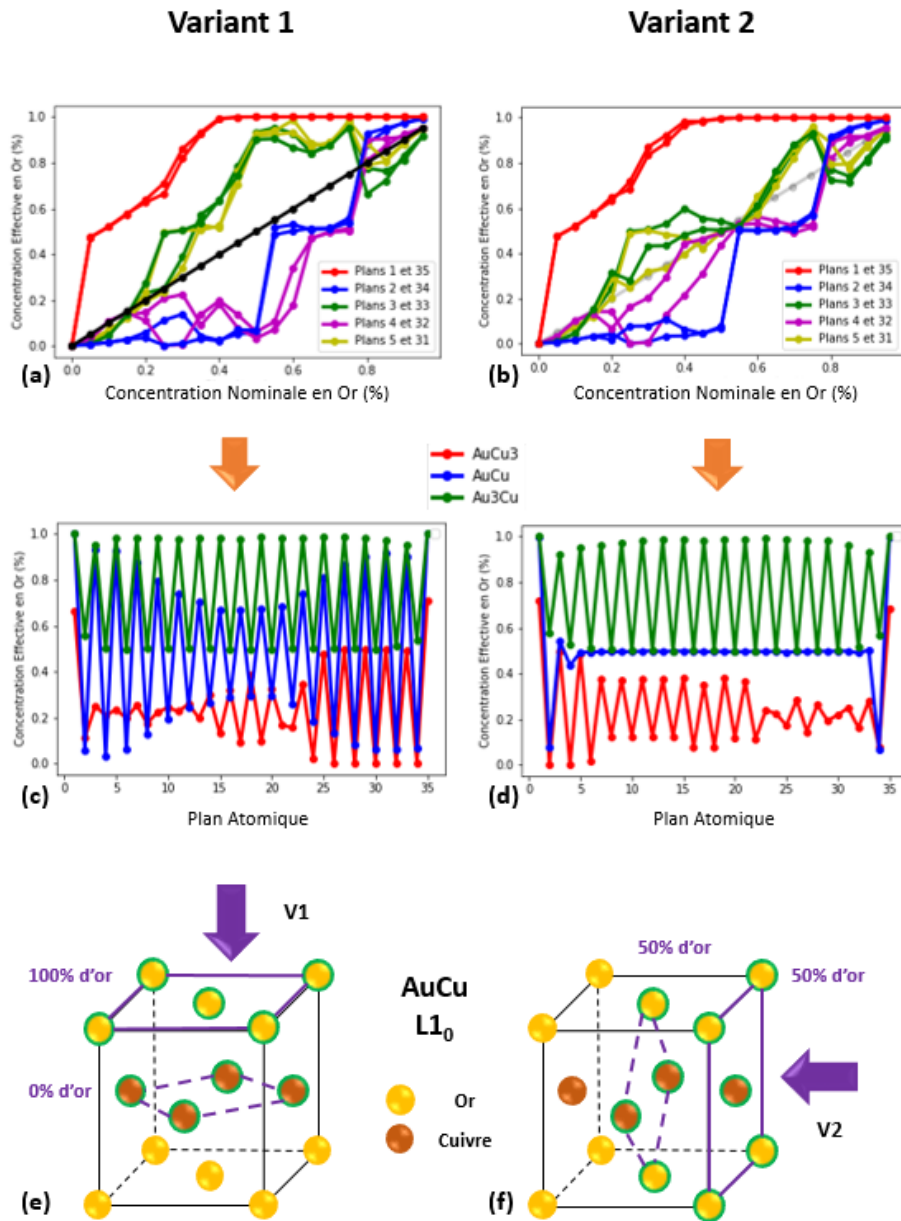


FIGURE 3.8 – Mise en évidence de l'influence des variants de la phase  $L1_0$  selon  $[100]$ . Evolution de la concentration en or pour les cinq premiers plans d'une couche mince de 35 plans construite selon le variant V1 (a) et selon le variant V2 (b). Répartition de l'or au sein de couche mince de 35 plans orientée selon  $[100]$  pour trois compositions fixées ( $AuCu_3$  rouge),  $AuCu$  (bleu) et  $Au_3Cu$  (vert)) et en fonction du variant V1 (c) et V2 (d), à 150 K. Représentation des deux variants possibles pour la phase  $L1_0$   $AuCu$ , V1 (e) et V2 (f).

Le cas de la phase  $L1_0$   $AuCu$  est en réalité plus complexe. Cette phase, contrairement à la phase  $L1_2$ , n'est pas isotrope. Elle peut être construite par deux empilements différents de plans que l'on appelle variants d'orientation. Les Figures 3.8 (e) et (f) explicitent les deux variants possibles de cette phase. Lors de la génération de ces empilements, Pour le variant V1 (Fig. 3.8 (e)), nous retrouvons l'alternance de plans purs décrit précédemment. Mais, en raison de la différence de nature

chimique entre les six atomes positionnés sur les faces du cube, cette phase peut également être construite par un empilement de plans mixtes d'or et de cuivre ((Fig. 3.8 (f))), appelé ici V2. Ainsi les résultats des simulations MC présentés sur les Figures 3.8 a et c correspondent aux Figures 3.7 b et d, soit un empilement de 35 plans (100) selon V1. En faisant de nouvelles simulations, il est possible d'obtenir un empilement ordonné selon le variant V2 lors de la formation de la phase AuCu comme le montrent les Figures 3.8 b et d. Ces deux configurations sont évidemment égales sur le plan énergétique. Nous constatons que l'enrichissement en or des différents plans de cet empilement est bien différent de ceux du variant V1. Bien que les comportements soient identiques pour les phases  $L1_2$  AuCu<sub>3</sub> et Au<sub>3</sub>Cu, la Figure 3.8 b met en évidence une convergence de la concentration de tous les plans à 50% d'or. Une telle singularité correspond à un empilement de plan 50% or-50% cuivre comme nous pouvons le voir sur la courbe bleue de la figure 3.8 d, reproduisant ainsi l'alternance de plans mixtes du variant V2. Seuls deux types de plans dérogent à cette convergence : les surfaces et sous-surfaces. Les premières gardent leur saturation en or, saturation presque entièrement résorbée par les secondes qui se retrouvent à seulement 10% d'or. Les atomes d'or nécessaires à l'enrichissement en surface proviennent dans ce cas du plan adjacent et ne sont pas répartis sur l'ensemble de la structure contrairement au variant V1. Ce dépeuplement des plans 2 et 34 est rapidement compensé dès que la concentration nominale en or augmente légèrement, rejoignant la concentration de 50% d'or effective des autres plans de l'empilement, dès 55% d'or nominal (A noter que le variant V2 de la phase AuCu semble être un cas idéal pour mettre en évidence expérimentalement la ségrégation de l'or en surface).

### Surface (110)

La Figure 3.9 présente la dernière famille de plan étudiée selon (110). De façon spectaculaire, une très forte ségrégation en surface est constatée avec une saturation à seulement 25% d'or nominal. De 0 à 25% d'or nominal, les autres plans restent fortement sous dotés en or, rendant la formation d'une phase AuCu<sub>3</sub> très compliquée. Les Figures 3.9 (c) et (d) qui présentent les profils de concentration de la surface vers le coeur du matériau montrent en effet quelques faibles oscillations sur les plans de cette phase (en rouge) mais la majorité des plans comporte une concentration de 20% d'or, bien loin de l'alternance de plans mixtes et de plans purs de cuivre présents sur la Figure 3.9 (e). Les surfaces ayant été rapidement saturées en or, ce sont les sous-surfaces qui agissent comme telles. En effet, la structure des empilements (110) est quelque peu particulière. Contrairement aux deux autres orientations, les plans (110) sont des plans dits ouverts. La Figure 3.10 montre les différentes surfaces (100), (111) et (110) en rouge, et un plan de sous-surface en bleu pour la surface (110). Dans le cas des plans (110) (Fig 3.10 c et d.), les atomes du plan de

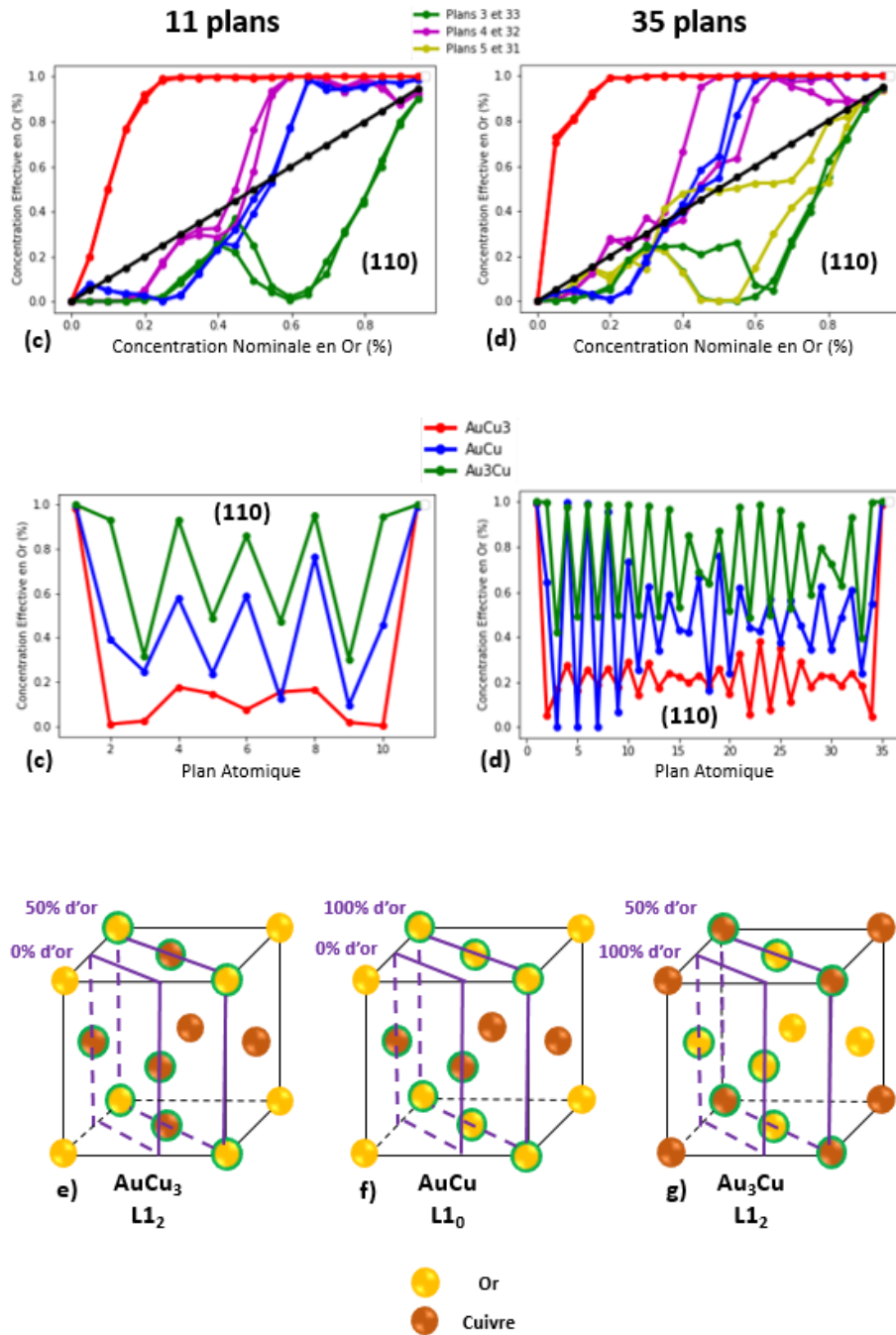


FIGURE 3.9 – Evolution de la concentration en or pour les différents plans d’une couche mince de 11 plans (a) et 35 plans (b) orientée selon (110). Répartition de l’or au sein de couche mince de 11 plans (c) et 35 plans (d) selon (110) pour trois compositions fixées à 150K. Représentation des plans selon (110) et de leur concentration en or au sein des trois phases cubiques (e) AuCu<sub>3</sub>, (f) AuCu et (g) Au<sub>3</sub>Cu.

sous-surface se situent entre les atomes du plans de surface et sont partiellement exposés en surface. Pour cette raison, la coordinence de ces atomes est de onze alors qu’elle est de douze pour des atomes appartenant à une structure CFC (ainsi que pour les sous-surfaces des deux autres orientations). Ceci explique pourquoi ce sont les plans pairs (ici 2 et 4) qui s’enrichissent en or, et les plans impairs (3) qui s’en appauvrissent. Ainsi, la concentration pour les deux types de plans (mixtes et purs) étant la même que pour (100) pour les trois phases (Fig 3.7 e f et g), nous retrou-

vons des oscillations semblables à celles visibles dans (100) avec les sous-surfaces comme point de départ. Ces plans vont d'ailleurs saturer en or à la même concentration nominale que les surfaces (100). Enfin, la phase AuCu, semble avoir quelques difficultés à se former complètement. Par endroit, les oscillations ne se produisent que tous les deux plans (Fig 3.9 d, courbe bleue) indiquant que la structure particulière de cette orientation impacte également la concentration des plans internes.

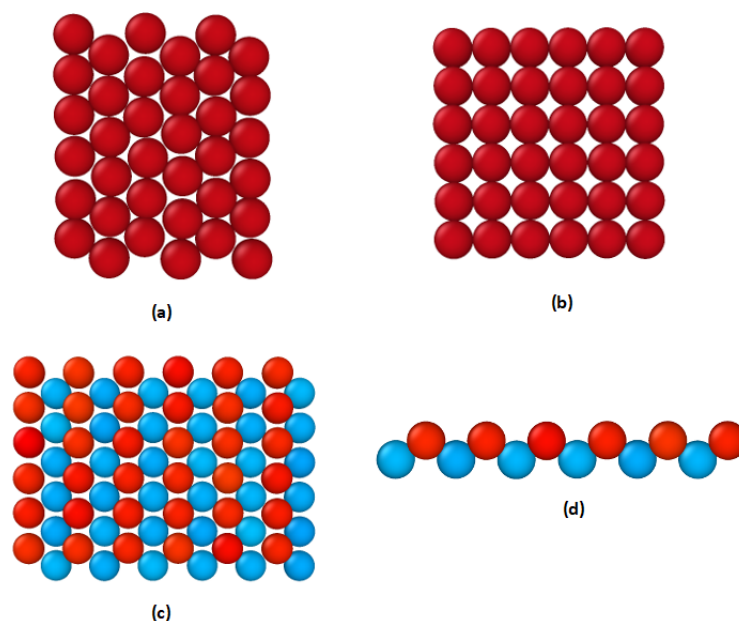


FIGURE 3.10 – Arrangement des atomes au sein de plans orientés selon (a) (111), (b) (100) et (c et d) (110).

Enfin, comme ce fut le cas pour (100), la phase  $L1_0$  possède également un variant dans cette orientation. Les compositions des plans pour les deux variants sont également les mêmes que pour (100) (Fig. 3.11). Toutefois, comme nous le verrons dans la partie suivante, cette orientation n'apparaît pas dans les facettes des nanoparticules que nous avons étudiées et ne sera par conséquent pas approfondie d'avantage dans ce manuscrit.

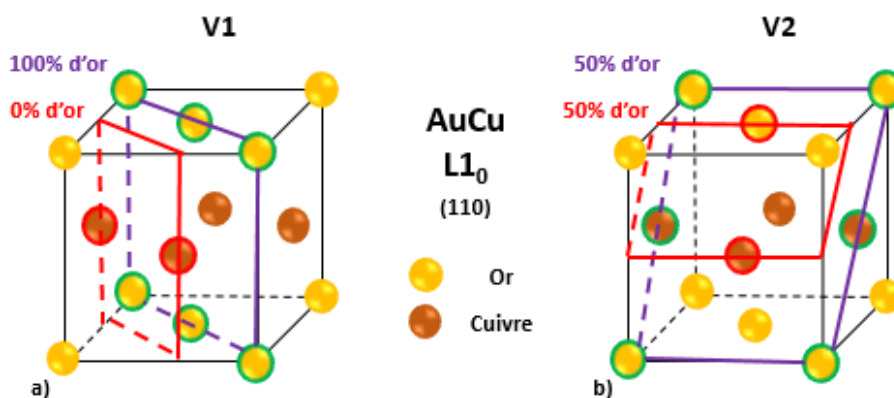


FIGURE 3.11 – Représentation des deux variants possibles pour la phase  $L1_0$  AuCu selon (110).

Ces résultats montrent que les structures cristallines des phases ordonnées de Au-Cu ont un

impact sur le phénomène de ségrégation de l'or et inversement. Ceci peut créer des situations où il devient compliqué de distinguer l'effet de l'un ou de l'autre. Ainsi, il devient intéressant d'étudier ce qu'il se passe lorsque l'on sort des structures ordonnées.

### 3.2.3 Cas supérieur à $T_c$

En effectuant des simulations au-dessus des températures critiques pour les différentes orientations, il nous est alors possible de simuler des empilements qui ne formeront pas les phases ordonnées caractéristiques des alliages Au-Cu. Nous allons pouvoir étudier le comportement des atomes d'or sans que ces derniers n'entrent en conflit avec des comportements imposés par l'ordre. La Figure 3.12 représente le même protocole de montée en concentration d'or dans une couche

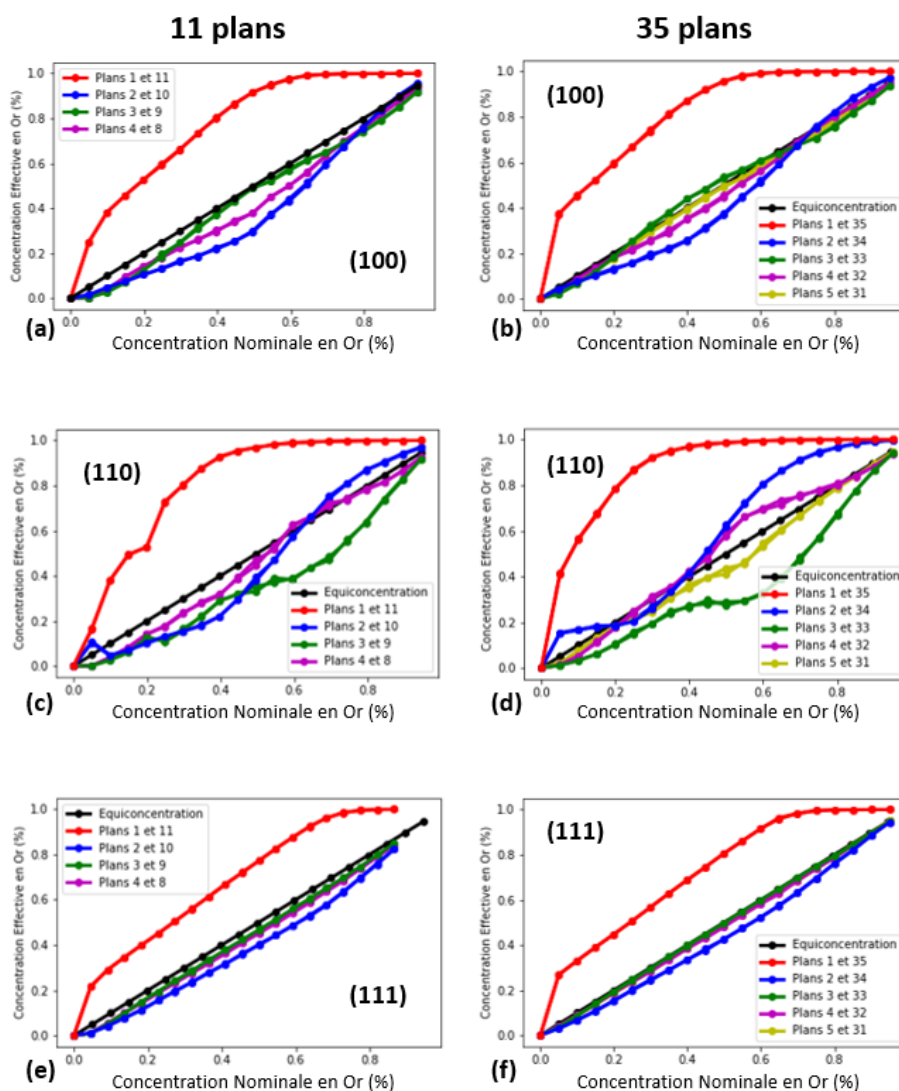


FIGURE 3.12 – Evolution de la répartition de l'or au sein d'empilements de 11 et 35 plans pour les quatre premiers plans orientés selon (100) (a et b), (110) (c et d) et (111) (e et f), au dessus de la température critique (350K).

mince de cuivre selon les mêmes directions cristallographiques que précédemment, mais à  $T > T_c$  (ici 350 K). En comparant ces résultats à ceux obtenus à  $T < T_c$  (Fig. 3.6), nous constatons de fortes différences. Là encore, deux types d'empilements ont été considérés, contenant 11 et 35 plans. Bien que les plans de surfaces soient toujours enrichis en or, on ne constate plus d'inflexion aux concentrations correspondant à la stoechiométrie des phases ordonnées. Leur pente est linéaire jusqu'à atteindre la saturation. Cette saturation se produit à des concentrations nominales d'or

plus élevées que précédemment : 65% contre 60 % pour (111), 40% contre 20% pour (110) et 55% contre 40% pour des empilements de 35 plans (100). Ceci tend à montrer que les phases ordonnées ont bien un effet sur les mouvements de l'or, amplifiant sa migration en surface. Le fait que cet effet soit plus important sur les empilements orientés selon les directions (100) et (110) (15% et 20% d'écart contre seulement 5% pour (111)), qui sont les plus impactés par l'ordre des phases, appuie d'autant plus cette explication. L'augmentation de la température a également tendance à réduire les effets de ségrégation.

Le comportement des autres plans est également modifié. Pour (111), seuls les plans de sous-surfaces subissent un très léger dépeuplement. Pour (100), la réaction à la ségrégation se retrouve sur les plans pairs 2 et 4 mais reste beaucoup moins importante que dans les cas inférieurs à  $T_c$ . Les plans impairs quant à eux, restent à la concentration nominale. Dans le cas des empilements selon (110), nous retrouvons un dépeuplement sur les plans impairs, et un enrichissement des sous-surfaces une fois les surfaces saturées.

Pour aller plus loin, la Figure 3.13 représente la concentration en or de chaque plan pour les empilements 1 et 2 à 25% (rouge) 50% (bleu) et 75% (vert) d'or nominal. En se plaçant aux concentrations où sont censées se former les trois phases Au-Cu, nous ne retrouvons pas les alternances de plans caractéristiques des phases  $L1_2$  et  $L1_0$ . Seul un fort effet d'enrichissement en or est visible sur les surfaces, ainsi qu'un dépeuplement sur les plans adjacents. Les plans de coeur ont tous une concentration homogène correspondant à la concentration nominale de l'empilement. Ces conditions semblent idéales pour observer une ségrégation d'or sur un seul plan de surface.

Nous avons vu que le phénomène de ségrégation dans les surfaces était multiple, et dépendait de l'orientation cristallographique des surfaces considérées mais également des phases du matériau observé. Ainsi il devient pertinent de se demander quelle forme prendrait cette ségrégation lorsqu'elle se produit au sein d'objet arborant des morphologies multi-facettées et d'orientations différentes.

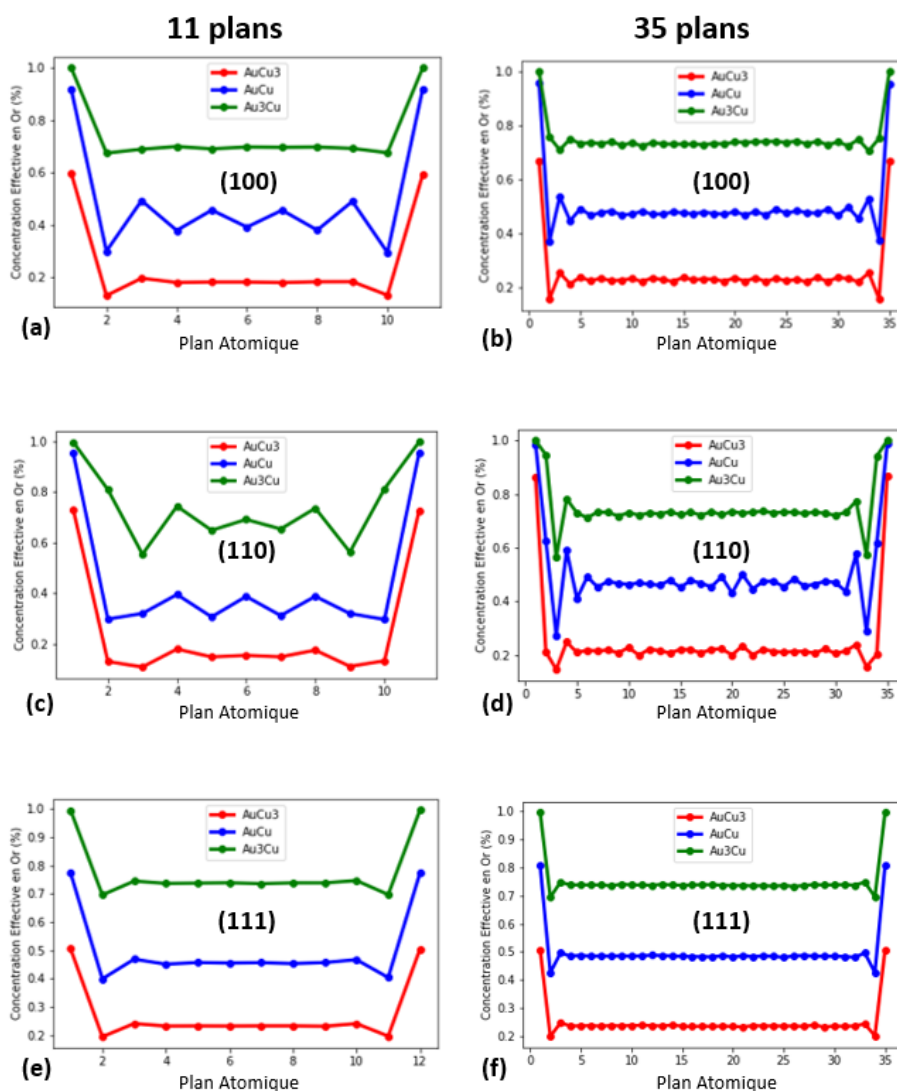


FIGURE 3.13 – Répartition de l’or au sein d’empilement de plans (100) (a et b), (110) (c et d) et (111) (e et f) pour AuCu, AuCu<sub>3</sub> et Au<sub>3</sub>Cu au dessus de la température critique à 350 K.

### 3.3 Etudes de nanoparticules Au<sub>x</sub>Cu<sub>x</sub>

Nous avons poursuivi notre étude théorique en nous intéressant à des nanoparticules facettées (NPs). Pour ce faire, nous avons choisi de travailler avec des NPs prenant la forme d’octaèdre tronqué. Le choix de cette forme s’explique par la forme de Wulff mentionnée sur la Figure 3.1. En effet, pour les nano-cristaux, les formes de Wulff correspondent aux morphologies les plus stables minimisant l’énergie de surface. Pour une structure cubique à faces centrées, la forme de Wulff est l’octaèdre tronqué, soit un polyèdre formé de 6 carrés (orientés selon la direction [100]) et huit hexagones (orientés selon la direction [111]). Par conséquent, ce sont les NPs les plus pertinentes à étudier si nous voulons observer et comprendre les effets de ségrégation mis en avant lors de notre étude sur les surfaces infinies.

Une NP octaérique se construit en oignon, par un empilement de couche les une sur les autres. Ainsi toutes les tailles ne sont pas accessibles. Trois tailles de NPs (405, 1289 et 4033 atomes) ont



été étudiées afin d'identifier un potentiel effet de taille. Ces NPs ont des diamètres respectifs de 2, 3 et 5 nm. La plus grande (4033 atomes) possède une taille proche de celle que nous synthétiserons dans la suite de ce travail. Les nanoparticules sont connues pour présenter des propriétés différentes de leur équivalent massifs comme évoqué dans l'état de l'art. Ainsi, en premier lieu, nous avons entrepris de déterminer certaines de leurs propriétés telles que les températures de fusion (afin de tester le potentiel) et les températures critiques pour pouvoir se placer dans des phases ordonnées et désordonnées.

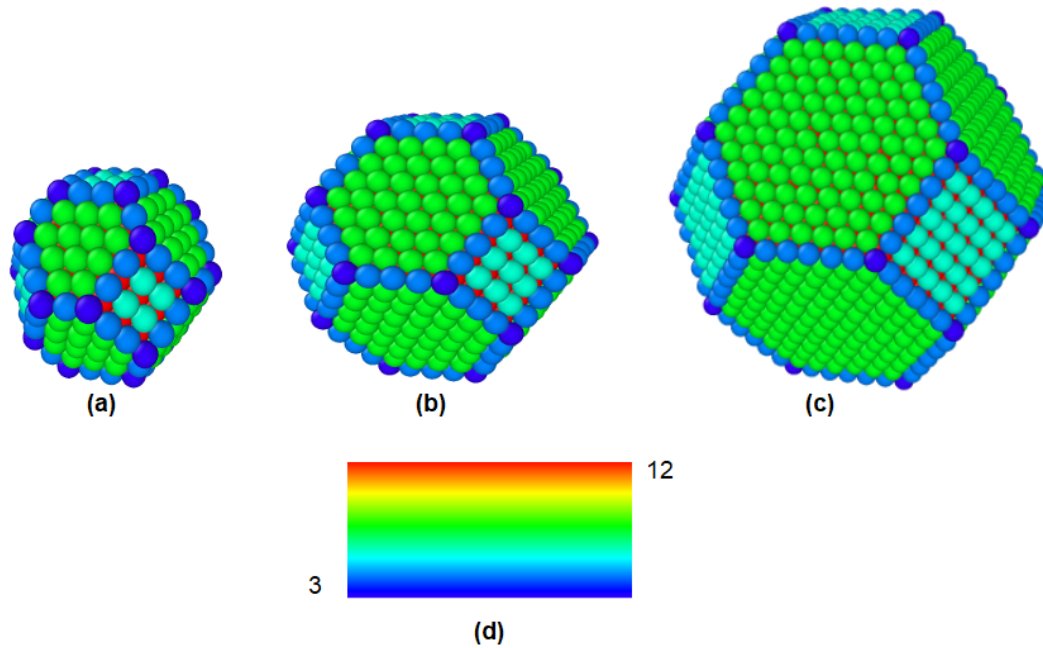


FIGURE 3.14 – Modélisation de nanoparticules octaédriques de (a) 405, (b) 1289 et (c) 4033 atomes. La colorisation des atomes est faite en fonction de la coordinaence de ces derniers selon l'échelle donnée par (d).

### Température de fusion

La Figure 3.15 représente l'évolution de l'énergie totale de NPs de 405, 1289 et 4033 atomes et pour trois compositions,  $\text{AuCu}_3$ ,  $\text{AuCu}$  et  $\text{Au}_3\text{Cu}$ . Nous constatons un saut en énergie à des températures différentes, signe d'un changement de structure des NPs. Ce changement correspond à la transition solide-liquide de la particule. Nous constatons que la température à laquelle se produit cette transition varie en fonction de la taille et également de la composition des NPs.

Le Tableau 3.8 récapitule la température de fusion pour chaque taille et composition. Nous pouvons en sortir deux tendances principales : plus la NPs est petite, plus la température de fusion est faible en accord avec ce qu'avait montré [BUFFAT et BOREL \[1976\]](#) sur des NPs d'or pur. Par ailleurs, plus la teneur en cuivre est élevée, plus la température de fusion sera élevée. Ces résultats sont cohérents avec le diagramme de phases à l'échelle nanométriques calculé par [G.GUISBIERS et collab. \[2014\]](#) (Fig. 2 (g)) pour des octaèdres tronqués. Nous trouvons même des valeurs de tem-

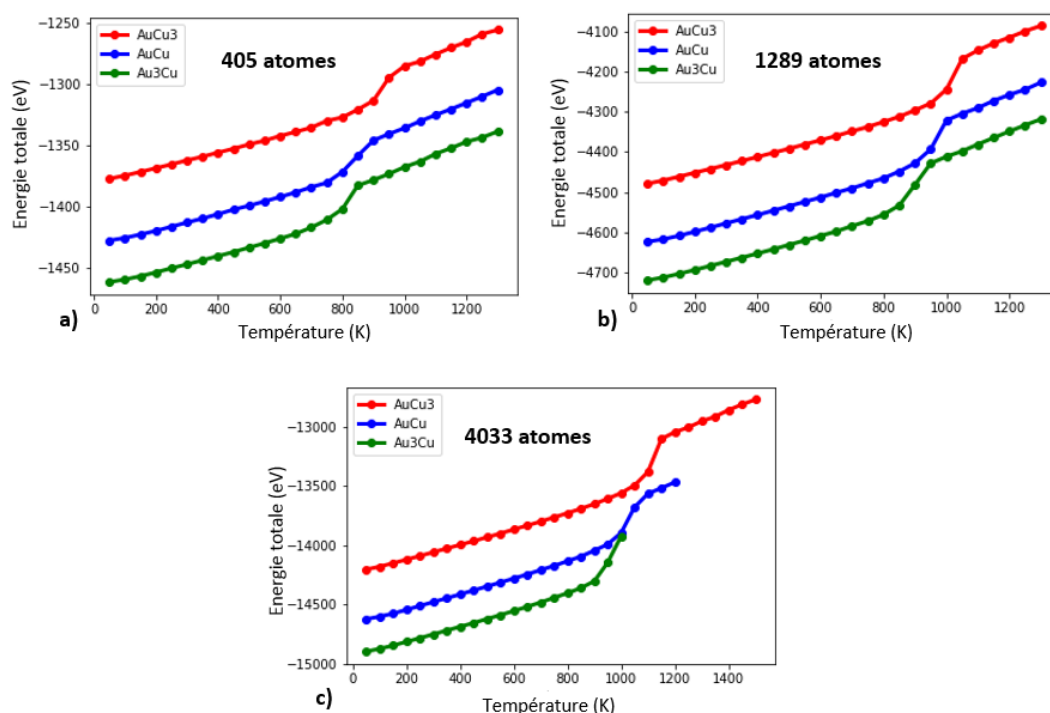


FIGURE 3.15 – Détermination des températures de fusion des NPs octaédriques pour différentes compositions.

pertures très proches entre leurs NPs de 4 nm et notre NP de 4033 atomes (qui sont de taille similaire). Avec la diminution de la taille, une plus grande proportion des atomes sont des atomes de surface, possédant moins de liaisons que ceux présents au coeur, ce qui entraîne une baisse de l'énergie nécessaire pour faire fondre la structure.

	405 atomes	1289 atomes	4033 atomes
AuCu <sub>3</sub>	900 K	1000 K	1100 K
AuCu	850 K	950 K	1000 K
Au <sub>3</sub> Cu	800 K	850 K	950 K

TABEAU 3.8 – Compilation des températures de fusion de nanoparticules de 405, 1289 et 4033 atomes pour trois compositions AuCu<sub>3</sub>, AuCu et Au<sub>3</sub>Cu.

### Température critique

La température critique quant à elle, est plus délicate à estimer. Pour ce faire, nous avons cherché à identifier le nombre d'atomes appartenant à une structure ordonnée au sein des NPs. Grâce au logiciel OVITO, il est en effet possible de définir si un atome appartient à une phase ordonnée en fonction de ses liaisons ainsi que de la nature de ses voisins. La Figure 3.16 montre l'évolution des différentes populations d'atomes ( $L1_0$  et  $L1_2$ ) en fonction de la température.

Bien qu'une bonne partie des atomes ne semblent pas intégrés dans ces phases (en retirant les 1000 atomes composant la surface globale dans le cas de la NP à 4033 atomes, les 3000 restant

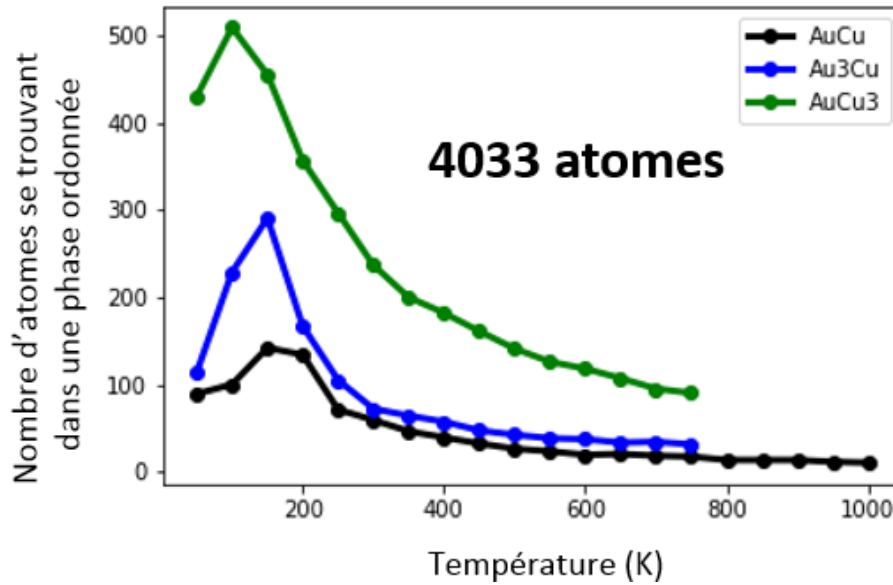


FIGURE 3.16 – Détermination des températures critiques une NP octaédrique pour 4033 atomes.

devraient apparaître comme appartenant à une phase  $L1_0$  ou  $L1_2$  en dessous d'une certaine température), nous constatons tout de même un maximum autour de 150 K suivi d'une décroissance rapide. Ce comportement ressemble fortement à celui d'une transition de phase, faisant passer la structure de l'objet d'une phase  $L1_0$  ou  $L1_2$  à une phase CFC. Ainsi, avec le même objectif que pour les empilements de plans, nous avons défini une température critique de 150 K, à laquelle les NPs sont ordonnées et au dessus de laquelle les NPs sont dans la phase désordonnée.

### 3.3.1 Cas inférieur à $T_c$

De façon analogue aux empilements de plans infinis, les Figures 3.17 présentent l'évolution de la concentration en or en fonction de la concentration nominale pour chaque couche successive constituant des NP octaédriques de différentes tailles à 150 K. Nous retrouvons une forte ségrégation sur la couche de surface (en rouge), un fort dépeuplement sur la seconde couche (en bleu) et un dépeuplement en or plus faible et similaire sur les couches internes (en vert, magenta et jaune). Ce comportement rappelle fortement celui des empilements de plans selon (111) à 150 K (Fig 3.5 (e) et (f)). Cela s'explique par le fait que les facette orientés (111) sont plus grandes et plus nombreuses que celles selon (100). A titre d'exemple, pour des NPs de 405, 1289 et 4033 atomes, respectivement 24, 54 et 150 atomes constituent l'ensemble des six facettes (100). C'est cinq fois plus pour les huit facettes (111) (96, 296 et 728 atomes respectivement). La ségrégation en surface semble donc très proches de celles observées sur les surfaces infinies (111).

La saturation de la surface en or intervient à une concentration nominale très proche (autour de 70 %) dans les deux cas, contre 45% dans le cas des surfaces infinies (100). Une inflexion de la

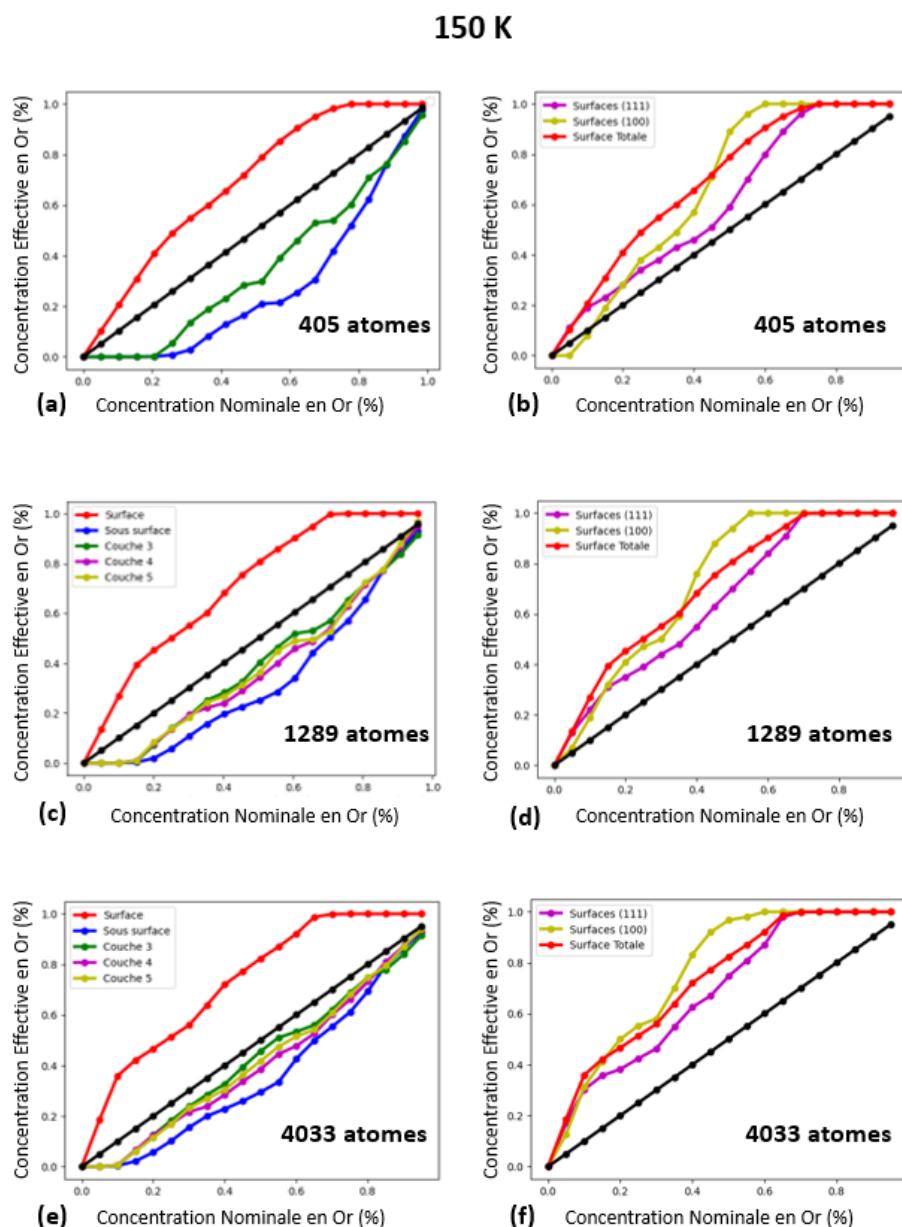


FIGURE 3.17 – Evolution de la répartition de l’or au sein de nanoparticules octaédriques de (a) 405, (c) 1289 et (e) 4033 atomes à 150 K. Evolution de la composition en or des facettes (111) (violet) et (100) (jaune) pour des NPs de (b) 405, (d) 1289 et (f) 4033 atomes.

ségrégation en surface et de déplétion sur les couches inférieures est également retrouvée autour de la phase  $L1_2$   $AuCu_3$ . Des inflexions au niveau des concentrations des deux autres phases  $AuCu$  et  $Au_3Cu$  sont également observées autour de leurs compositions respectives. Ces dernières ne sont toutefois visibles que sur les couches inférieures, et pas sur la couche de surface. Bien que similaire, le déficit en or sur les couches internes est bien plus important que sur leurs équivalents au coeur des surfaces infinies (111). Enfin, un léger effet de taille peut être observé, avec une saturation de la couche de surface se produisant à une concentration nominale plus faible pour les particules de tailles plus importantes (saturation de la surface à 65% d’or nominale pour la NPs 4033 atomes, à 70% pour celle de 1289 atomes et à 75% pour celle de 405 atomes). De plus,

plus la taille de la NP augmente, plus la concentration d'or sur les plans internes augmente. Pour exemple, à 60% d'or nominale, la sous-surface se trouve à 20% d'or pour la NP 405, 30% d'or pour la 1289 et 40% pour la 4033. Il en va de même avec toutes les couches internes. Nous constatons qu'elles se rapprochent de la courbe de concentration homogène avec l'augmentation de taille. Ceci s'explique par le rapport surface sur volume des NPs. Pour la NP 405, la couche de surface représente 50% du nombre d'atomes total de la particule. C'est 25% pour la NP 4033. Ainsi, plus les atomes de volume sont nombreux, plus le déficit en or pourra se répartir sur les différentes couches de manière plus homogène.

Bien que pertinente, l'analyse par couche que nous venons de mener rencontre des limites. En effet, elle englobe deux types de surface au comportement et aux proportions différentes. Par conséquent, une analyse plus fine a été réalisée afin d'observer et de quantifier les comportements des facettes (100) et (111) face à la ségrégation de l'or. Les Figures 3.17 (b), (d) et (f) nous montrent les résultats de cette analyse.

En premier lieu, nous retrouvons bien une différence de ségrégation entre les deux types de facettes. Celle selon (100) (en jaune) est plus bien forte que celle selon (111) (en violet) avec une saturation en or autour de 50% d'or nominale, ce qui est similaire à ce que l'on pouvait obtenir avec les plans orientés dans cette même direction. Ainsi, l'effet de ségrégation est d'autant plus fort pour la surface (100) (les facettes (100) se remplissent plus rapidement en or que les (111)). Comme évoqué précédemment, plus la concentration d'or augmente, plus le comportement de la surface totale (en rouge) se rapproche de celui des facettes (111), beaucoup plus nombreuses. Ainsi, la saturation de la surface au complet est très proche de celles des seules facettes (111).

Dans un second temps, nous remarquons que pour de faibles concentrations nominales en or, la ségrégation globale (en rouge) semble plus élevée que celle des deux types facettes (en jaune et violet), alors qu'elle ne devrait, en toute logique n'en être qu'une moyenne (pondérée par le poids de chacune). Cet étrange phénomène s'explique par la présence de deux autres types d'atomes à la surface des NPs : les sommets et les arêtes. Ces deux types d'atomes, qui possèdent un nombre de coordinence plus faible que les atomes des facettes, sont des sites de prédilection pour une multitude de phénomènes physique et chimique, et notamment pour les réactions de catalyse. La ségrégation n'y fait pas exception. Ainsi, les sommets, suivis par les arêtes, sont en réalité les premiers à s'enrichir d'or, bien avant les facettes (100). A faible concentration nominale en or, la majorité des atomes d'or en surface se trouve sur ces sites.

Enfin, à faible concentration également, nous pouvons voir que les surfaces (100) sont moins riches en or que les (111). Ce phénomène est purement un effet lié à la différence de taille des deux types de facettes. Il est d'ailleurs bien plus marqué sur les petites NPs comme celle de 405 atomes,

où la facette (100) n'est composée que de quatre atomes, contre 24 atomes pour une facette (111).

Ces différentes analyses nous ont permis de mettre en évidence la ségrégation d'or à la surface des nanoparticules pour différentes compositions d'or et de cuivre à une température permettant l'apparition de phases ordonnées. Toutefois, à l'instar du travail qui a été mené sur les empilements de plans infinis, nous allons maintenant conduire une étude similaire sur des NPs désordonnées à 400K.

### 3.3.2 Cas supérieur à $T_c$

Comme le montre les Figures 3.18 (a), (c) et (e), l'augmentation de la température au-delà de la température critique a fait disparaître les différentes inflexions présentes sur leurs équivalents à 150 K (Fig. 3.17 (a), (c) et (e)). Les courbes ont toutes été lissées, de manière analogue à ce qu'il s'était produit avec les empilements de plans infinis (Fig 3.13). Nous constatons ici de façon encore plus flagrante que précédemment, que seuls trois comportements sont possibles pour l'ensemble des couches : un enrichissement pour la surface, un dépeuplement pour la sous-surface, et une répartition strictement identique pour tous les plans inférieurs, exactement comme pour les empilements infinis (111). Nous voyons également grâce aux Figures 3.18 (b), (d) et (f), que la différence de ségrégation entre les deux types de facettes a également diminué. Les effets liés à la taille des NPs sont quant à eux conservés.

Finalement, et afin de compléter notre étude, nous avons également cherché à comprendre comment évolue la ségrégation en surface des NPs en fonction de la température. La Figure 3.19 montre l'évolution de la quantité d'or en surface et en sous-surface pour les trois tailles de NPs étudiées et pour les trois compositions correspondant à des phases de l'alliage or-cuivre. Pour les trois compositions, les effets de la ségrégation diminuent avec la température. Nous constatons tout d'abord deux régimes distincts. Le premier consistant en une diminution lente, constante et linéaire de la quantité d'or en surface (ainsi que d'une augmentation de même nature pour les sous-surfaces) d'environ 150 k à une plage allant de 800 K à 1100 K en fonction des tailles et composition. Et un second caractérisé par un effondrement brutal (ainsi que d'une augmentation de même nature pour les sous-surfaces) de la quantité d'or en surface pour atteindre la concentration nominale de la NP.

Ce changement brutal de trajectoire qui se produit à haute température correspond à la fusion des NPs, ce qui explique la convergence de la concentration des différents plans vers la concentration nominale ainsi que la disparition de la ségrégation. Les températures de fusion pour chaque taille sont retrouvées ici, et nous retrouvons également les points de fusion différents pour chaque

400 K

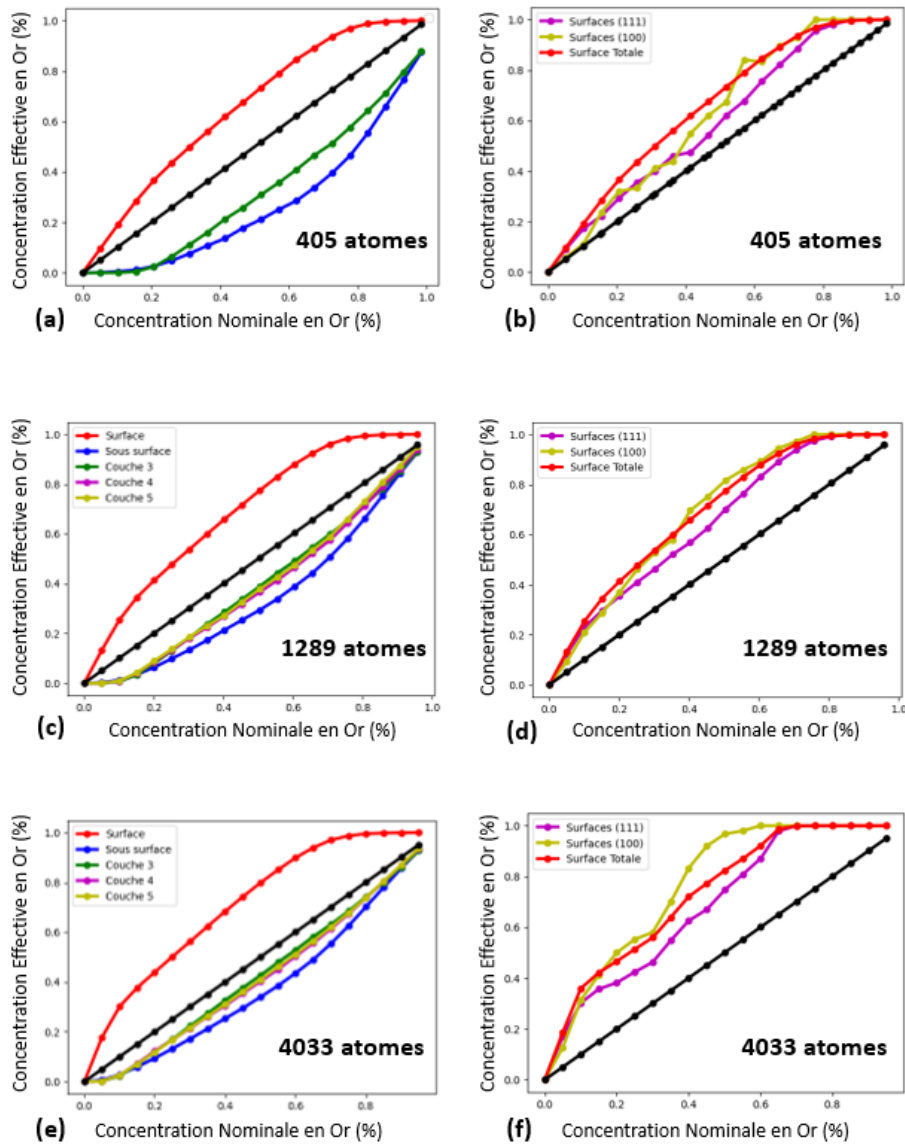


FIGURE 3.18 – Evolution de la répartition de l'or au sein de nanoparticules octaédriques de (a) 405, (c) 1289 et (e) 4033 atomes à 400 K.

phase explicitées précédemment dans ce chapitre. Le premier régime reste néanmoins la partie la plus intéressante. La ségrégation en surface varie peu avec la température. Elle diminue de 10% sur une plage d'environ 800 K.

Ces résultats sont en parfait accord avec les différents travaux portant sur les surfaces et présents dans la littérature. Nous retrouvons également les différences de ségrégation en fonction de la taille des NPs, avec toutefois une différence bien moins marquée pour la composition  $Au_3Cu$ , qui s'explique par le surplus d'or à disposition.

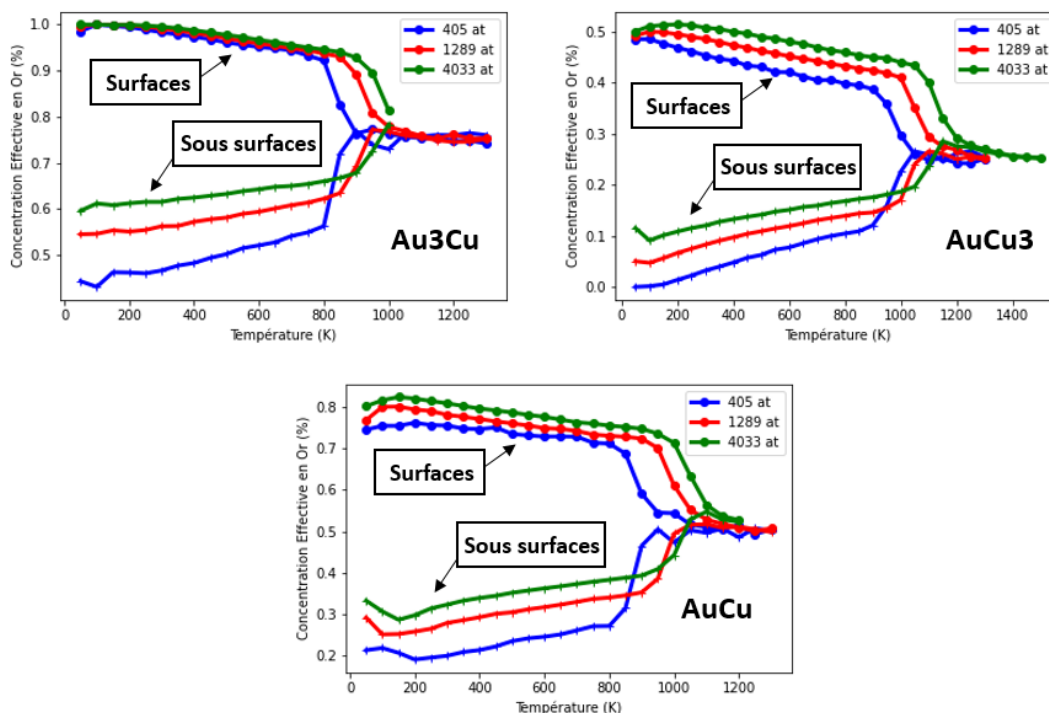


FIGURE 3.19 – Evolution de la quantité d'or en surface et en sous surface de NPs octaédriques pour différentes compositions

### 3.4 Conclusion

Notre analyse des surfaces nous a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes. Tout d'abord, la ségrégation de l'or en surface est présente dans tous les cas étudiés. Son intensité varie en fonction des orientations cristallographiques des plans considérés. Elle est la plus forte pour les (110) et la moins forte pour les (111). Ensuite, nous montrons que l'ordre imposé par les phases AuCu<sub>3</sub>, AuCu et Au<sub>3</sub>Cu joue un rôle et impacte cet effet de ségrégation de l'or. Si bien que pour les deux dernière phases, il devient impossible de dissocier les deux phénomènes pour l'orientation (100). En effet, la présence de plans pur d'or dans la structure de ces phases entourage le système à se terminer par ces plans 100% or tout en reproduisant l'alternance de plans caractéristiques de ces phases dans la suite de l'empilement.

Dans les structures ordonnées selon (100), seule la phase AuCu<sub>3</sub> ne possède pas de plans d'or pur, ce qui explique en partie sa sur-représentation dans la littérature sur le sujet. Le variant V2 de la phase L1<sub>0</sub> AuCu est également un bon candidat pour observer une ségrégation suivant cette orientation en raison de la très forte concentration des atomes d'or sur le seul plan de surface, sa forte concentration en cuivre sur ses sous-surfaces, et ses plans de concentration homogène au coeur. Pour les orientations (110), les phases AuCu<sub>3</sub> et Au<sub>3</sub>Cu semblent également être des candidats adéquats en raison de leur très forte ségrégation en surface pour le premier, et de la forte ségrégation sur les deux premiers plans pour le second. Ces comportements se démarquent fortement de la structure classique de leurs phases massives respectives. Toutefois, en chauffant le matériau au



delà de sa température critique, il est possible de s'affranchir de ses phases ordonnées, et d'entrer dans une phase CFC désordonnée. Au sein de celle-ci, la composition de tous les plans, dans toutes les directions est identique. Nos calculs mettent en évidence une forte ségrégation de l'or sur le seul plan de surface, le reste des plans restant à la composition nominal du matériau.

Les plans (111), de part leur homogénéité dans n'importe quelle phase, sont les meilleurs candidats pour observer ces phénomènes dans n'importe quelles conditions.

Notre étude sur les nanoparticules nous a permis de montrer qu'une forte ségrégation était également à l'oeuvre à cette échelle. Se rapprochant fortement de celle observée sur les plans (111) en raison de la prédominance de ces derniers à la surface des NPs octaédriques tronquées, nous avons tout de même noté un léger effet de taille, favorisant la ségrégation en surface sur les particules plus grosses. Une différence est également bien visible entre les différentes facettes au sein d'une même NP. Cependant, des analyses plus fines à une échelle atomique sont nécessaires afin de pouvoir établir avec précision les différences profondes entre les différentes facettes, non seulement en surface mais également dans les couche internes. Pour cela, nous avons dû développer une nouvelle technique d'analyse à l'échelle atomique, aussi bien théoriquement qu'expérimentalement.

### 3.5 Références

BUFFAT et BOREL. 1976, «Size effect on the melting temperature of gold particles», *Physical Review A*, vol. 13, p. 2287–2298. [96](#)

CHMIELEWSKI, A., J. NELAYAH, H. AMARA, J. CREUZE, D. ALLOYEAU, G. WANG et C. RICOLLEAU. 2018, «Direct measurement of the surface energy of bimetallic nanoparticles : Evidence of Vegard's rule-like dependence», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 120, p. 025 901. [71](#)

DUCASTELLE, F. 1970, «Modules élastiques des métaux de transition», *J. Phys. France*, vol. 31, p. 1055–1062. [70](#)

FRONT, A., B. LEGRAND, G. TRÉGLIA et C. MOTTET. 2019, «Bidimensional phases in co-pt surface alloys : A theoretical study of ordering and surface segregation», *Surface Science*, vol. 679, p. 128–138. [81](#)

FRONT, A. et C. MOTTET. 2021, «Ordering frustration in large-scale co-pt nanoalloys», *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, p. 16 358–16 365. [81](#)

G. GUISBIERS, S. MEJIA-ROSALES, S. KHANAL, F. RUIZ-ZEPEDA, R. L. WHETTEN, et M. JOSÉ-

- YACAMAN. 2014, «Gold–copper nano-alloy, “tumbaga”, in the era of nano : Phase diagram and segregation», *Nano Letters*, vol. 14, p. 6718–6726. [96](#)
- GOYHENEX, C. 2012, «Revised tight-binding second moment potential for transition metal surfaces», *Surface Science*, vol. 606, p. 325–328. [74](#)
- HULTGREN, RALPH, DESAI, P. D, GLEISER, MOLLY, HAWKINS et D. T. 1973, «Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys», *American Society for Testing and Materials*, p. 645. [xv](#), [72](#)
- L.VITOS, A.V.RUBAN, H.L.SKRIVER et J.KOLLÁR. 1998, «The surface energy of metals», *Surface Science*, vol. 411, p. 186–202. [xv](#), [74](#), [75](#)
- OKAMOTO, H., D. J. CHAKRABARTI, D. E. LAUGHLIN et T. B. MASSALSKI. 1987, «The AuCu (gold-copper) system», *Journal Of Phase Equilibria*, vol. 8, p. 454. [77](#)
- ROSATO, V., M. GUILLOPE et B. LEGRAND. 1988, «Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model», *Philosophical Magazine A*, vol. 59, p. 321–336. [70](#)



## Chapitre 4

# Etude de la ségrégation de l'or au sein de nanoparticules octaédriques par microscopie électronique

« »

---

### Sommaire

---

<b>4.1 Synthèse de nanoparticules facettées</b> . . . . .	<b>108</b>
<b>4.2 Méthodologie des mesures</b> . . . . .	<b>116</b>
<b>4.3 Résultats Expérimentaux</b> . . . . .	<b>118</b>
4.3.1 Particules désordonnées . . . . .	118
4.3.2 Particules ordonnées . . . . .	122
<b>4.4 Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux</b> . . . . .	<b>128</b>
4.4.1 Particules désordonnées . . . . .	130
4.4.2 Particules ordonnées . . . . .	132
<b>4.5 Le cas particulier AuCu</b> . . . . .	<b>135</b>
<b>4.6 Conclusion</b> . . . . .	<b>146</b>

---

## 4.1 Synthèse de nanoparticules facettées

Dans le cadre de notre étude, nous avons vu qu'il était crucial de contrôler la forme et la structure des nanoparticules étudiées. Cependant, lorsque ces dernières sont synthétisées par PLD (cf chapitre 2), elles présentent des morphologies quelconques. La Figure 4.1 montre des images STEM HAADF d'un échantillon composé de nanoparticules Au-Cu déposées sur du carbone amorphe. Nous pouvons y voir des particules de toutes formes et structures certaines mâclées. Or, ces particules ne sont pas propices à des analyses fines de composition à l'échelle atomique pourtant nécessaire à notre étude. Nous avons besoin de particules arborant des facettes bien définies, dans des directions contrôlées. Pour atteindre cet objectif, nous avons décidé d'ajouter une étape supplémentaire dans ce processus, l'épitaxie.

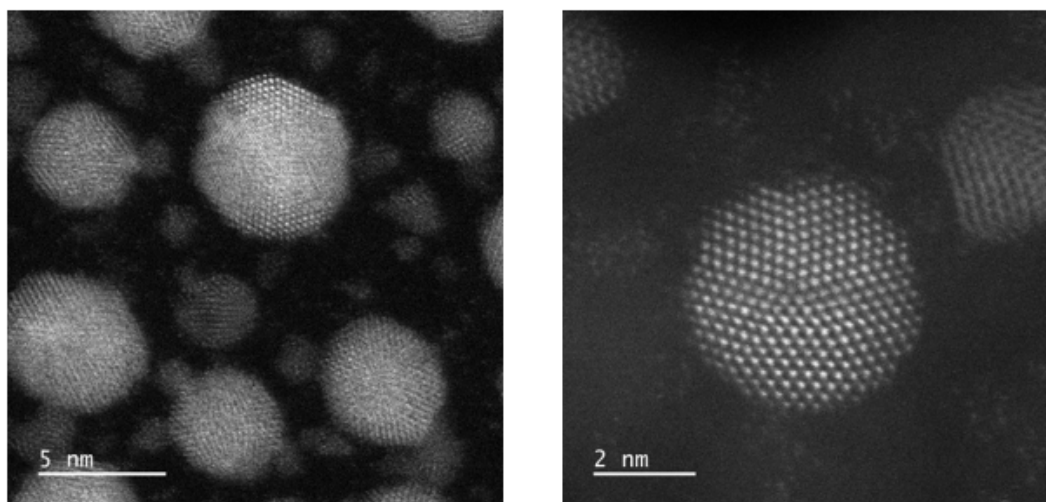


FIGURE 4.1 – (a) Image STEM HAADF Haute Résolution de nanoparticules Au-Cu lors d'une croissance sur un film amorphe de carbone. (b) Nanoparticule maclée présente sur cet échantillon.

### La croissance par épitaxie

L'épitaxie se caractérise par la croissance d'un cristal sur un autre cristal orienté selon une direction particulière. Dans notre cas, il s'agit d'hétéro-épitaxie, car le cristal que l'on souhaite faire croître (Au-Cu) est de nature chimique différente du cristal servant de substrat (ici NaCl). Toutefois, cette méthode de croissance n'est pas possible avec toutes les combinaisons de cristaux et requiert des paramètres particuliers. Il faut que les deux cristaux aient des familles de plans de  $d_{hkl}$  proches. Le cas idéal étant qu'ils aient, en plus des structures cristallographiques similaires, ainsi que des paramètres de mailles proches. Plus l'écart entre les plans des deux matériaux est important, plus le cristal synthétisé pourra présenter des défauts (défaut d'empilement, dislocation, macle, etc). Tout d'abord, les premiers atomes déposés s'accordent à la structure cristalline du substrat, déformant la structure originelle du cristal. Mais au fur et à mesure que la taille du cristal augmente, les mailles successivement formées s'éloignent du substrat et de son influence. Ainsi,

les propriétés chimiques et caractéristiques structurales des éléments déposés l'emportent sur le substrat. Les atomes composant ces mailles choisissent la structure du matériau pur du cristal, ce qui déforme ce dernier et entraîne la création de dislocations à l'interface.

Ce sont principalement pour ces deux raisons que nous avons choisi d'utiliser un substrat NaCl orienté selon [100]. Ce matériau possède une structure cubique à faces centrées (tout comme le cuivre et l'or) ainsi qu'un paramètre de maille de 5.64 Å (contre 3.80 Å pour AuCu). Ainsi, comme le montre la Figure 4.2, les sites de nucléation pour Au-Cu font se faire au niveau de la demi-diagonale du cristal NaCl. En effet, cette demi-diagonale mesure 3.99 Å (plan (110)), soit une distance proche du paramètre de maille des différentes phases et stoechiométries des alliages Au-Cu.

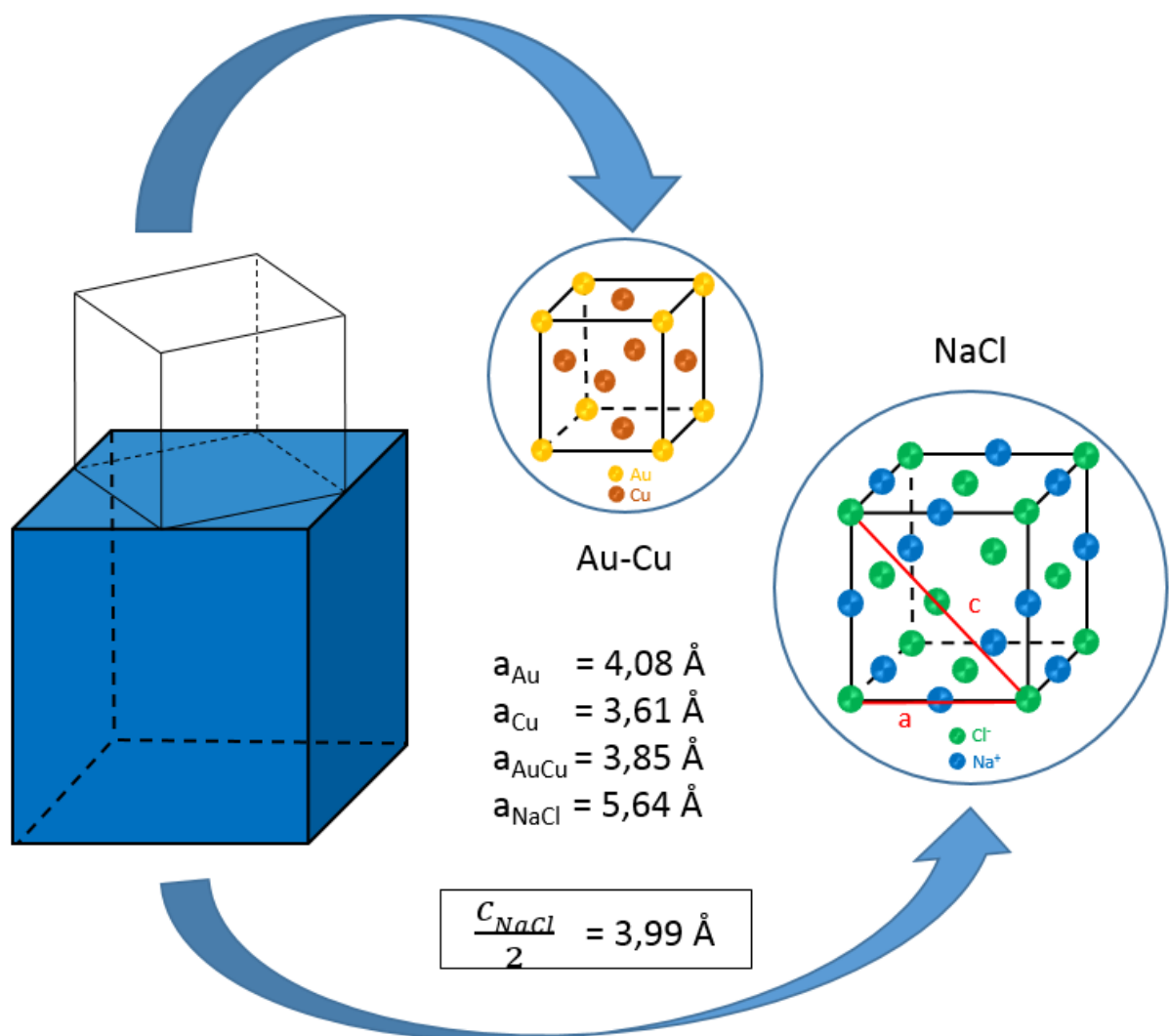


FIGURE 4.2 – Schéma de la croissance d'une maille AuCu sur une maille NaCl.

En pratique, à partir d'un monocristal de NaCl prenant la forme d'un parallélépipède rectangle (5 cm de long et 1 cm de coté, on découpe à l'aide d'un scalpel un échantillon de 1 cm de côté et de 1 mm d'épaisseur). Ce monocristal, servant de support de croissance pour les particules, est fixé sur un porte-échantillon prévu à cet effet, venant se substituer à la grille recouverte de car-

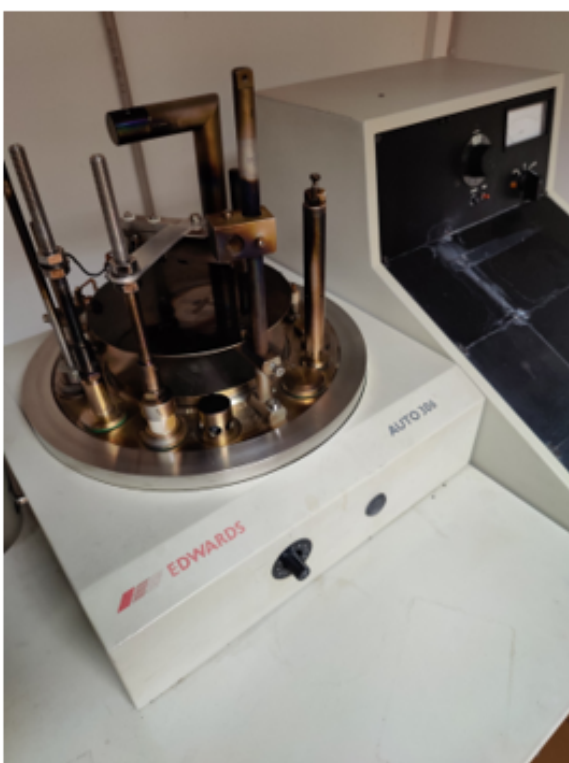
bone amorphe utilisée jusqu'alors. Il est ensuite placé dans le bâti de synthèse et y restera toute une nuit, chauffé à 200 °C, afin d'obtenir une surface de croissance la plus propre possible. Sa température est ensuite montée à 400 °C lors de la synthèse afin de permettre aux atomes entrant en contact avec la surface de diffuser pour former des particules. Une fois le dépôt terminé, nous disposons de nanoparticules sur un morceau de sel. Par conséquent, afin de pouvoir l'observer au TEM, il convient de les transférer sur une grille de microscopie. Pour ce faire, on vient tout d'abord déposer un film de carbone par évaporation thermique d'un crayon de graphite au sein d'un évaporateur thermique. Sur la Figure 4.3 (a), (b) et (c), on peut voir l'évaporateur thermique Edward Auto 306 qui a servi à réaliser cette étape. La Figure 4.3 (d) montre un cristal de NaCl sur lequel des NPs AuCu ont été déposées et positionné sous un bâtonnet de graphite dans l'enceinte sous vide de l'évaporateur. Le contrôle de la quantité de carbone déposée est un facteur important de cette étape. Cette couche augmente l'épaisseur de l'échantillon ce qui, en microscopie à transmission, signifie plus de matière à traverser pour les électrons incidents. Ainsi, une couche trop épaisse dégraderait la qualité des images obtenues. Toutefois, une couche trop fine n'est également pas souhaitable, car elle se désagrégerait au moment du transfert sur une grille de microscopie, ou pire, sous le faisceau électronique du microscope. La méthode de dépôt consiste en le passage d'un fort courant (7 A) dans un crayon de graphite taillé pour l'occasion. Il est important que le crayon utilisé soit le plus propre possible et qu'il soit conservé à l'abri de l'air ambiant. Aucun capteur n'est présent afin de mesurer précisément la quantité déposée. Pour contourner ce problème, nous disposons l'échantillon sur un papier filtre circulaire et blanc. Ainsi, du carbone va également être déposé sur ce papier, l'assombrissant de plus en plus au fur et à mesure que l'épaisseur augmente. Les Figures 4.4 (a), (b) et (c) montrent la différence de contraste avant et après la dépôt de carbone, ainsi que la couleur idéale pour obtenir un film ni trop fin ni trop épais. Après avoir laissé relaxer le film de carbone sur les particules une nuit entière, vient l'étape du transfert sur une grille de molybdène (matériau non présent dans les particules étudiées et non magnétique). Le monocristal est déposé côté particules sur plusieurs grilles, puis de l'eau distillée est utilisée pour dissoudre le NaCl. A la fin de la dissolution du sel, il ne reste qu'une grille de molybdène, recouverte d'un film de carbone amorphe dans lequel figurent les particules épitaxiées. La Figure 4.5 met en évidence les différents éléments de ce montage. Les Figures 4.5 (a) et (b) montrent la coupelle remplie d'eau distillée. En dessous, un bûcher est disposé de façon à recueillir l'eau s'évacuant goutte à goutte par un trou situé au fond de la coupelle. En effet, le but du dispositif n'est pas seulement de dissoudre le NaCl, mais également de l'évacuer, de façon à ce qu'il ne reste pas sur l'échantillon. Un flux est alors créé par une vanne, située sous la coupelle et permettant de vider cette dernière à débit contrôlé. De l'eau est rajoutée régulièrement pour que sa hauteur reste au niveau du morceau de sel.



(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURE 4.3 – Edward Auto 306 thermal evaporator utilisé pour déposer une fine couche de carbone sur les particules fraîchement synthétisées. (a) Vue de face de l'appareil. (b) Vue du dessus de l'appareil. (c) Chambre de dépôt du carbone. (d) Placement de la tranche de NaCl comportant les NPs dans le chambre de dépôt.



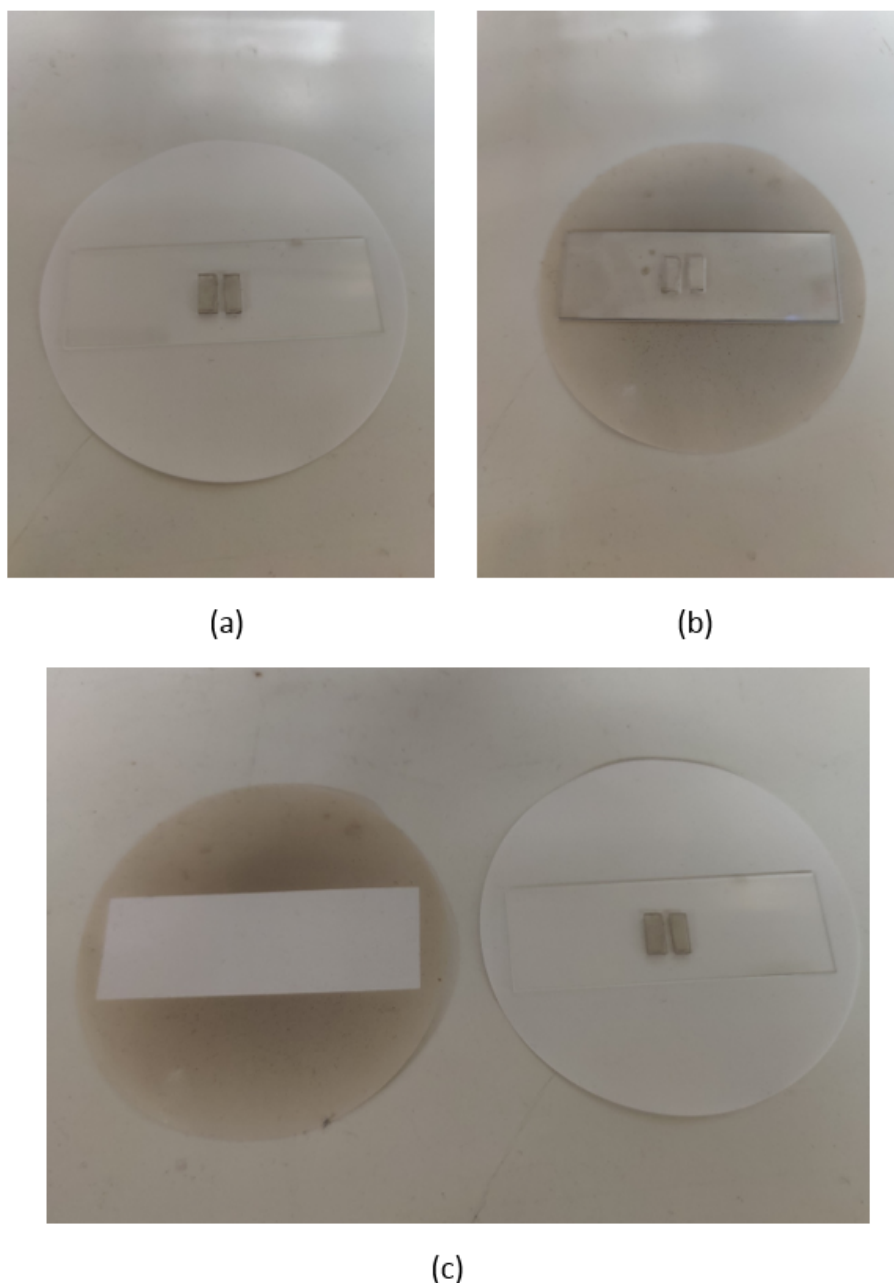
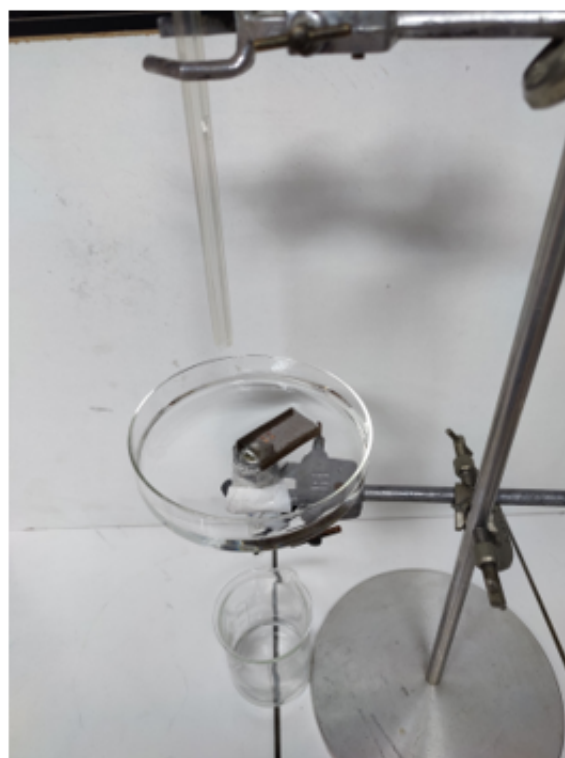


FIGURE 4.4 – Morceau de NaCl clivé. (a) Directement après synthèse, (b) après dépôt d'un film de carbone et (c) comparaison avant et après le dépôt de carbone. L'assombrissement du papier filtre nous renseigne sur la quantité de carbone déposée.

Ce dernier est disposé sur une grille de métal, rendue la plus plate possible. La multitude de trous composant le grillage permet à l'eau de s'évacuer de façon homogène et l'empêche de stagner autour de l'échantillon ( Fig. 4.5 (c) et (d)). Enfin, pour éviter aux grilles de microscopie et au sel de bouger (en flottant à cause de l'eau notamment), nous utilisons une canne qui va venir exercer une pression sur l'échantillon afin de l'immobiliser et ainsi assurer que le film de carbone bouge le moins possible pendant la dissolution du sel (Fig. 4.5 (c)). L'ensemble des étapes de cette procédure de synthèse est résumée sur le schéma de la Figure 4.6. Ce protocole a déjà été mis en place avec succès à MPQ depuis de nombreuses années.



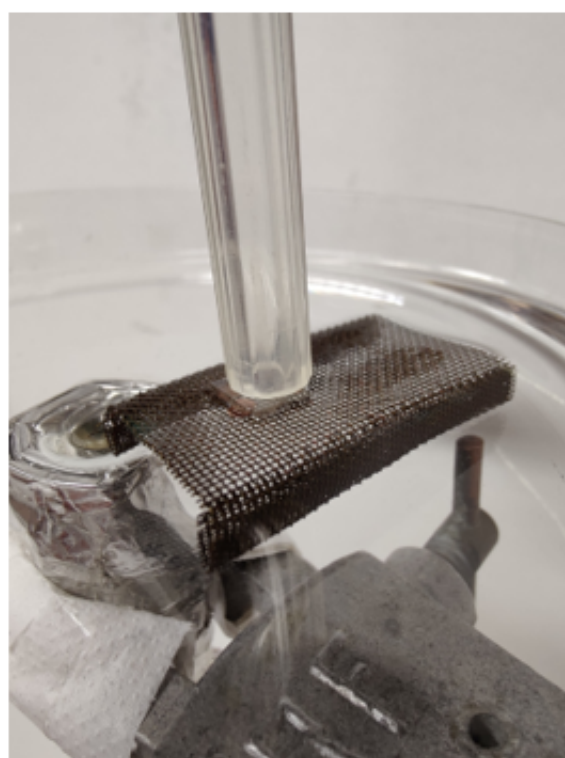
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURE 4.5 – Dispositif expérimental permettant le transfert des particules du NaCl à la grille de microscopie en molybdène. Les Figures (a) et (b) montrent la potence servant à fixer la coupelle remplie d'eau distillée. La Figure (c) zoom sur le support sur lequel reposent les grilles en molybdène et le sel. La Figure (d) met en avant la canne servant à immobiliser le tout.

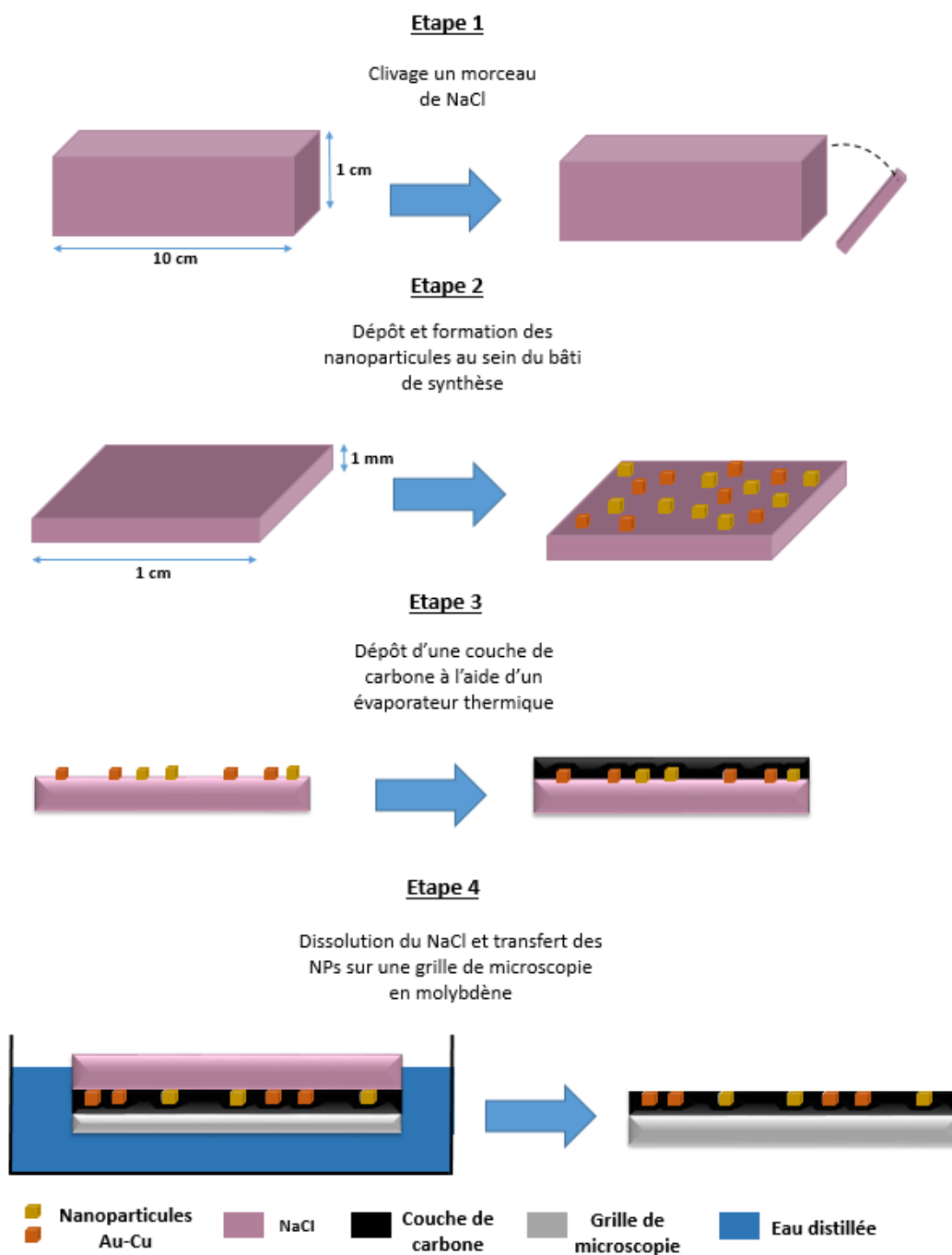


FIGURE 4.6 – Schématisation du transfert des NPs présentes sur un morceau de NaCl à une grille de microscopie recouverte d'un film de carbone amorphe.

Les particules ainsi obtenues sont monocristallines, prennent la forme d'octaèdres tronqués orientés selon la direction [110] comme le montre les figure 4.7. Cette direction est idéale pour nos mesures car elles nous permet d'avoir accès aux surfaces et aux plans (100) et (111) des NPs. Des particules selon l'axe de zone [100] ont également pu être observées (Fig. 4.7) Les tailles observées sont similaires à celles obtenues sur carbone amorphe, soit autour de 5nm.

De plus, des recuits ont été effectués afin de permettent aux particules d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Ces recuits ont été réalisés dans un bâti sous vide poussé identique à celui

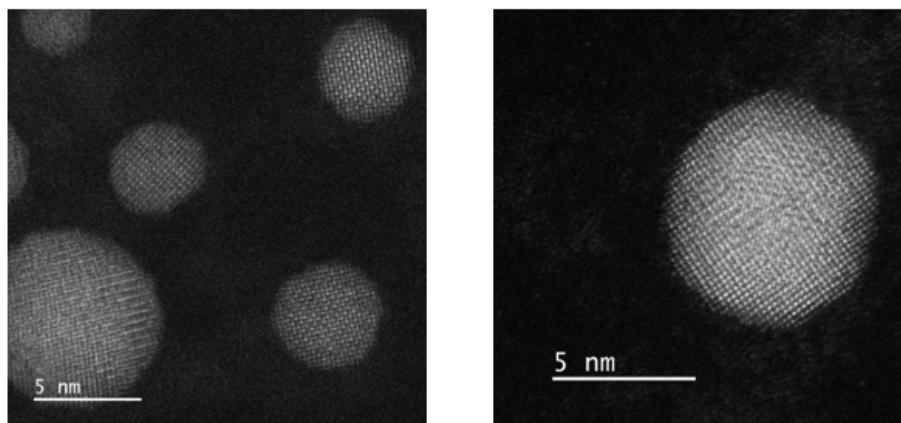


FIGURE 4.7 – Nanoparticules synthétisées par PLD et épitaxiées sur un monocristal de NaCl chauffé à 400°C.

utilisé lors de la synthèse. La température de 400°C a été fixée pour permettre aux particules de s'ordonner et se devait par conséquent d'être en deçà des températures des transitions de phases des phases existantes au sein des alliages Au-Cu (425 °C).

Les histogrammes des Figures 4.8(c) et (d) montrent une évolution de la distribution de la taille des NPs avec le recuit, passant de 4.5 nm à 6 nm pour un recuit de 15 heures.

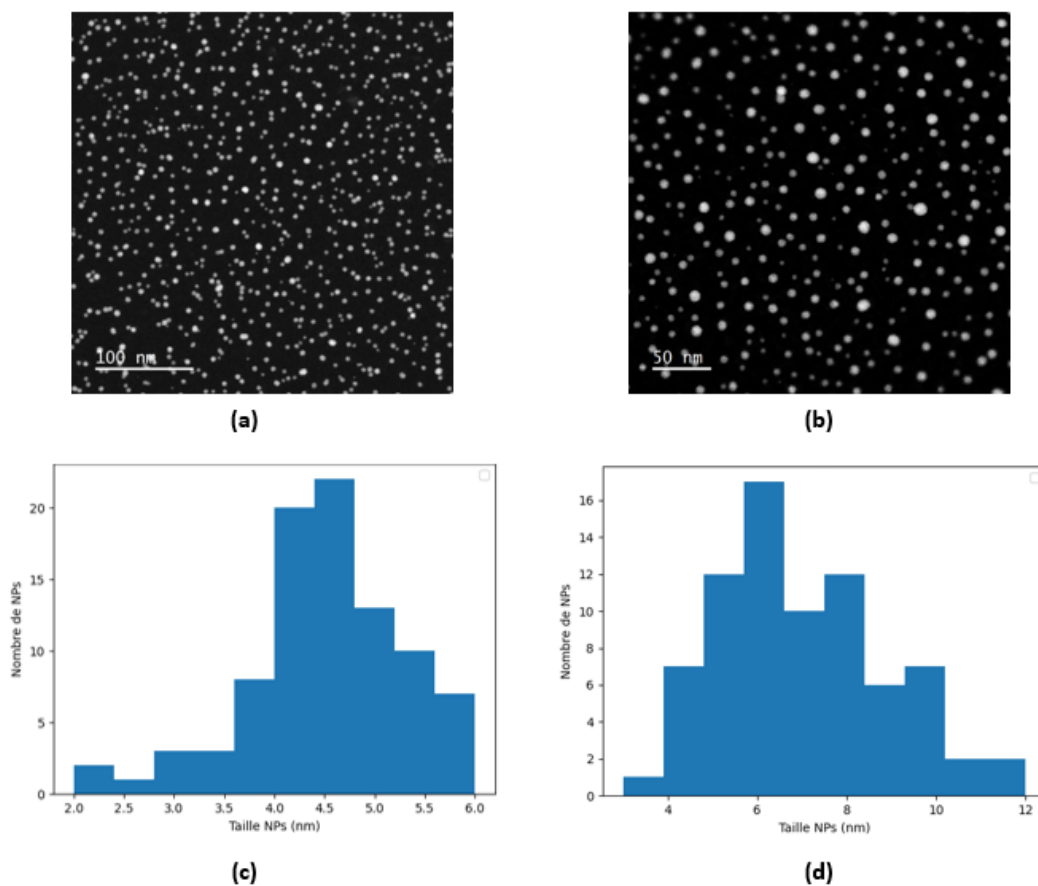


FIGURE 4.8 – (a) Image STEM HAADF Haute résolution d'un échantillon AuCu brut de croissance. (b) Image STEM HAADF Haute résolution d'un échantillon d'AuCu après un recuit de 15h à 400 C. (c) et (d) Répartition de la taille des NPs AuCu respectivement.

## 4.2 Méthodologie des mesures

Afin de pouvoir mesurer et comparer des observations comparables aussi bien numériquement qu'expérimentalement, nous avons mis au point un protocole permettant de déterminer la composition chimique de plans successifs d'une NP à l'aide d'un microscope électronique. Ce dernier doit être équipé d'un correcteur sonde et aligné le plus rigoureusement possible.

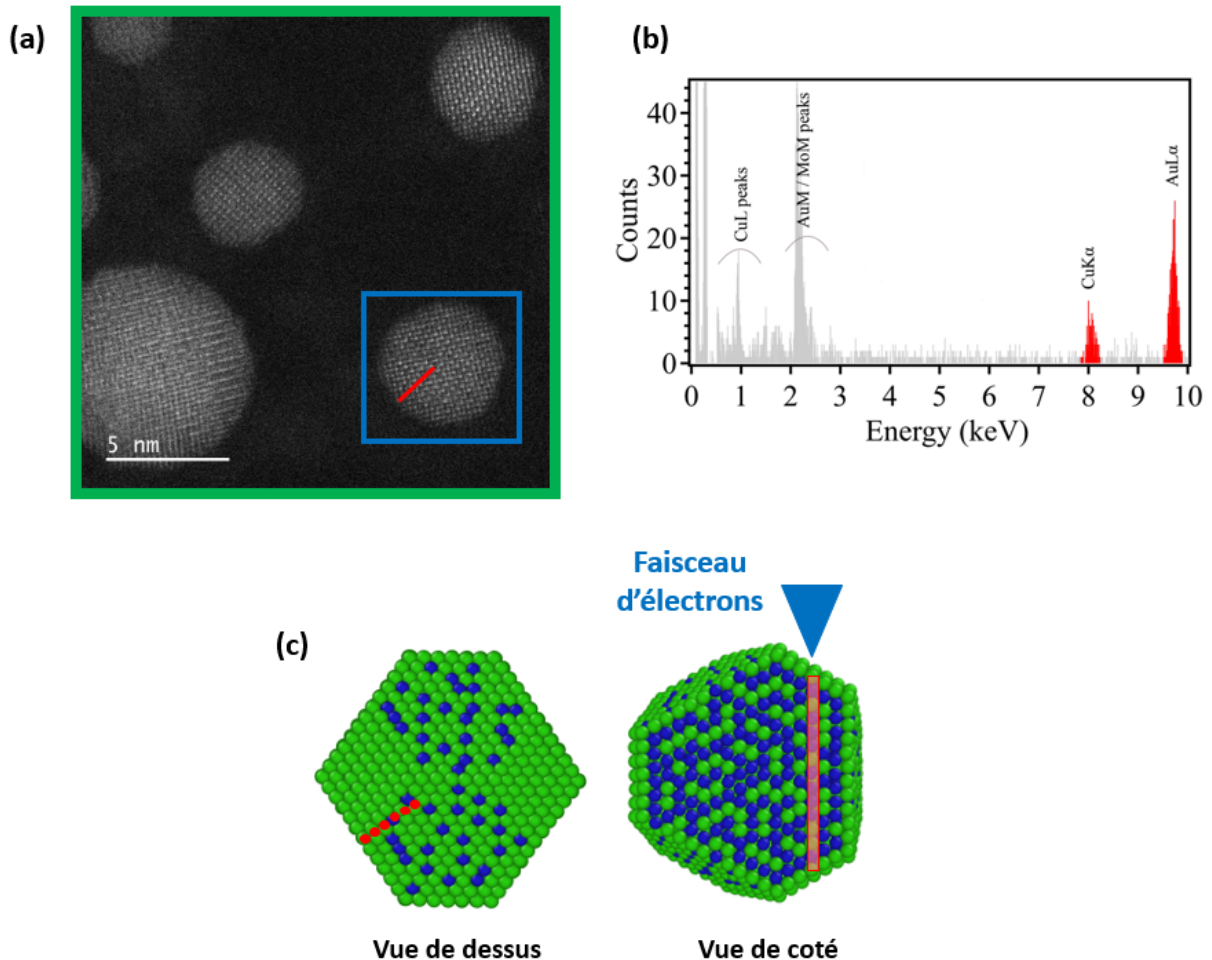


FIGURE 4.9 – (a) Image STEM HAADF Haute Résolution d'un échantillon AuCu détaillant les différentes étapes de détermination de la composition chimique des particules. Les carrés vert et bleu représentent les zones qui seront analysées chimiquement par EDX. L'analyse chimique EDX plan par plan d'une particule sera effectuée le long de la ligne rouge. (b) Spectre EDX d'un point d'analyse d'un *line scan* le long de la ligne rouge. (c) La vue de dessus correspond à la projection d'une telle NP selon l'axe de zone [101]. Les points rouge sont les points d'analyse EDX. La vue de côté est une vue de coupe montrant le faisceaux d'électrons traversant la particules sous la forme d'une colonne, grâce au phénomène de channelling.

Afin de s'assurer que les particules aient la composition désirée, plusieurs niveaux d'analyse chimiques ont été mis en place. La Figure 4.9 montre une image STEM HAADF Haute Résolution sur laquelle plusieurs zones d'intérêt sont mises en avant. Tout d'abord, une analyse globale d'une zone entière (carré vert) est effectuée (à un grandissement autour de 500 K). Cette étape peut être réalisée plusieurs fois, en réduisant itérativement le grandissement afin d'isoler la zone la plus adéquate en terme de composition. Puis, une fois qu'une particule correctement orientée

est repérée, une analyse de sa composition chimique seule est menée (carré bleu). Cette étape est cruciale car elle permet (en complément de la mesure des distances interréticulaires données par la diffraction) de donner une valeur de référence pour la composition chimique nominale. Enfin, en se plaçant à un grandissement de 10 million minimum, nous définissons un ensemble de points de façon à en avoir un pour chaque plan que nous souhaitons sonder.

Ainsi, au cours de l'analyse EDX, le faisceau va être entièrement concentré sur une seule colonne atomique d'un plan considéré pendant 20 secondes, avant de passer au suivant. Durant ces 20 secondes, les différents photons X correspondant presque exclusivement aux atomes de la colonne irradiée sont captés par le détecteur EDX. La durée totale de la mesure est de plusieurs minutes. Un correcteur de dérive est par conséquent nécessaire pour compenser la mouvement de dérive de l'échantillon sous le faisceau, ce qui est fréquemment le cas lorsque l'on travaille à ces échelles. Pour accomplir cela, ce correcteur fait une image initiale de la zone, puis à l'aide de motif qu'il reconnaît à certains endroits, incline finement le faisceau afin de continuer de sonder le même point. Ce procédé doit être répété très fréquemment afin de s'assurer que les mouvements de la particule soient rapidement corrigés par rapport au temps d'acquisition. Le temps de calcul du correcteur a été fixé à 5 secondes. Afin d'éviter les acquisitions trop longues, ce qui risquerait d'endommager la particule ou de détériorer la qualité de la mesure, nous avons choisi de nous concentrer seulement sur les six premiers plans en partant de la surface.

Cette analyse EDX nous permet d'obtenir expérimentalement la composition atomique d'une colonne pour chaque plan selon un axe parallèle à la normale de la famille plan considérée (que nous appellerons un *line-scan*). Enfin, comme abordé dans le chapitre précédent, la composition chimique des plans dépend également de la phase considérée (ordonnée ou pas). Ainsi, brut de fabrication, les NPs sont majoritairement de type Al. Pour obtenir des NPs facettées ordonnées selon les trois phases connues pour Au-Cu, différents recuits sous vide sont nécessaires.

### 4.3 Résultats Expérimentaux

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 3, le phénomène de ségrégation de l'or en surface des nanoparticules dépend de l'ordre cristallographique au sein de ces dernières. Par conséquent, nous avons observé et analysé des particules de différentes concentrations, mais également de différentes phases, ordonnées et désordonnées et selon différentes facettes. Pour distinguer les NPs ordonnées des non-ordonnées, nous nous sommes appuyés sur leurs diffractions en temps réel lors des observations au microscope électronique, ainsi que lors du post-traitement des données. Plus précisément, nous avons effectué des clichés de diffraction numérique à partir des images STEM HAADF. Ces diffractions sont également indispensables pour déterminer l'axe de zone des particules ainsi que l'orientation des plans sondés. Il est intéressant de constater que toutes les particules analysées dans cette partie sont disposées selon l'axe de zone [110], arborant six surfaces, quatre (111) et deux (100). Cet axe de zone est donc idéal pour observer le comportement de différentes orientations. En effet, les deux autres axe de zone possibles [111] et [100] offrent des possibilités bien plus limitées. Le premier ne permet d'observer que des plans (110). Le second, bien que laissant entrevoir des plans (100) et (110), ne permet d'obtenir des résultats pertinents que pour une seule de ces deux surfaces. En effet, en raison de la forme d'octaèdre tronqué des particules, ce qui apparaît comme des plans (110) selon l'axe de zone [100], ne sont en réalité que la rencontre de deux plans (111), formant une ainsi une arête (110).

#### 4.3.1 Particules désordonnées

La structure A1 est la seule phase désordonnée existante pour l'alliage Au-Cu (voir le diagramme de phase Chapitre 1). Elle se traduit par une répartition aléatoire et donc homogène des atomes d'or et de cuivre sur les noeuds de la maille cristalline. En l'absence de ségrégation, une analyse de la concentration de chaque plan atomique de quelque orientation que ce soit, devrait donner la même valeur, soit celle de la concentration globale de la particule. Toutefois, et comme ce fût le cas dans la partie théorique de ce travail, ce n'est pas ce qui a été observé.

##### **Au<sub>3</sub>Cu**

La Figure 4.10 montre la forme sous laquelle seront présentées ces analyses. L'image haute résolution STEM HAADF d'une NP permettant de distinguer plans et atomes, munie de sa diffraction indiquant l'orientation de la famille de plans sondée, est accompagnée d'une courbe indiquant la quantité d'or (jaune) et de cuivre (bleu) des six premiers plans. La concentration globale en or de la particule est indiquée par la courbe en pointillé.

Sur cette particule de 4 nm composée de 85% d'or et 15% de cuivre, l'analyse plan par plan permet d'observer une ségrégation d'or en surface, mais également sur le second plan, la sous-

surface. La concentration d'or diminue fortement sur les plans suivants, passant sous la concentration nominale de la particule, et atteignant un minimum de 70% au quatrième plan, avant de remonter à 82% aux plans 5 et 6. Ce comportement de forte ségrégation puis de réaction des plans inférieurs suivie par un retour à la concentration nominale, correspond à ce que nous avons décrit lors de notre analyse théorique sur les surfaces désordonnées (Figure 3.13). En nous concentrant sur la Figure 1.13 chapitre 3 (b) (pour des plans (100)), on constate un dépeuplement d'or dès le troisième plan. La sous-surface quant à elle, s'en tient à la concentration nominale de l'empilement, soit 75% contre près de 100% lors de notre mesure sur la Figure 4.10. Cette différence pourrait s'expliquer par la plus forte teneur en or de la particule étudiée (85% pour la particule contre 75% pour les surfaces infinies).

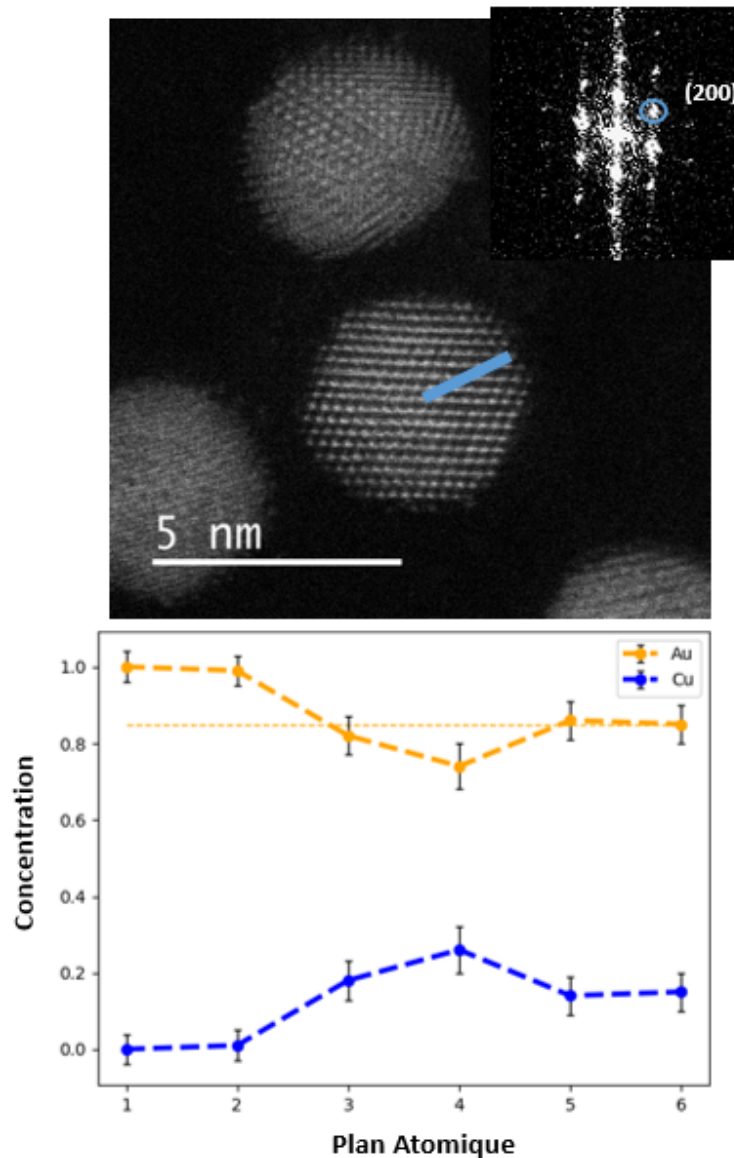


FIGURE 4.10 – (a) Image STEM d'une nanoparticule Au<sub>85</sub>Cu<sub>15</sub> selon [110] ainsi que sa diffraction révélant des plans selon la direction [200]. (b) Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 de la NP le long du trait bleu. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule en or.



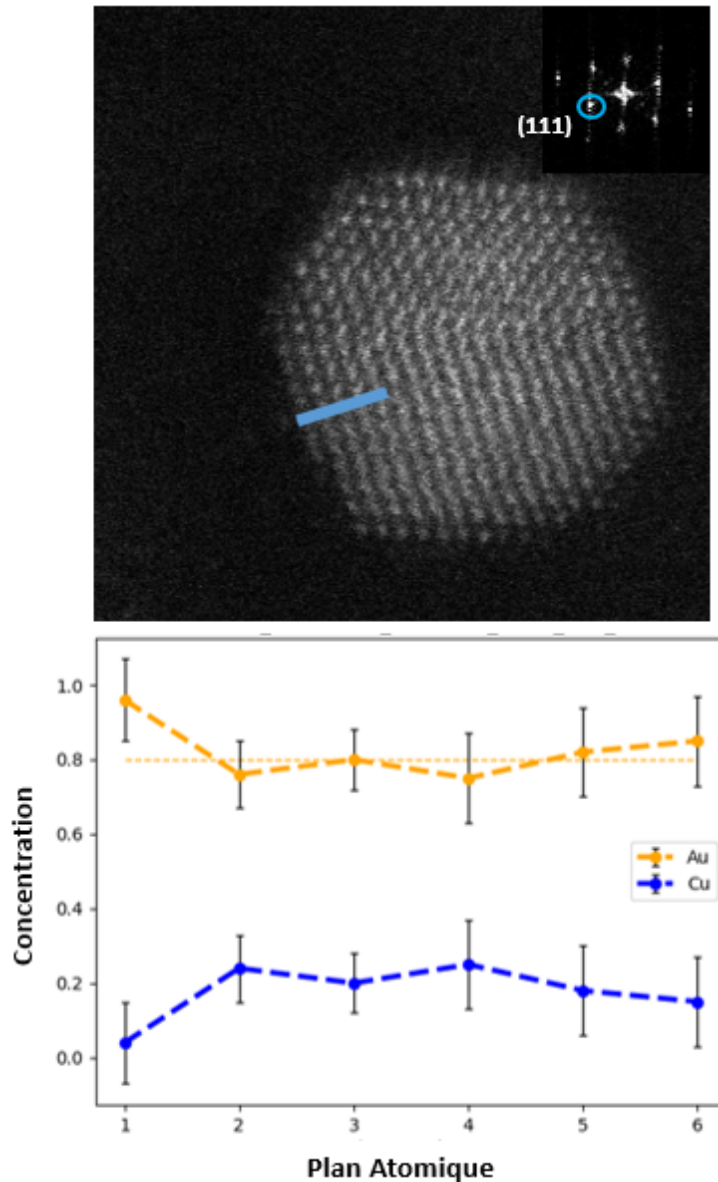


FIGURE 4.11 – (a) Image STEM HAADF Haute Résolution d'une nanoparticule  $\text{Au}_{80}\text{Cu}_{20}$  selon [110] ainsi que sa diffraction révélant des plans selon la direction [111]. b) Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 de la NP le long du trait bleu. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule.

La Figure 4.11 nous montre cette fois une particule de taille similaire à la précédente, et contenant 80% d'or. C'est une famille de plan (111) qui est ici sondée. Nous constatons de nouveau une forte ségrégation en surface (100% d'or) suivie d'un retour immédiat à la concentration nominale (80%). Il en va de même pour les plans suivants, leur teneur en or oscillant légèrement autour de cette même concentration. Ce comportement correspond parfaitement à ce que l'on pouvait constater sur les surfaces infinies (Fig 3.13 (e) et (f)) ainsi que sur nos simulations préliminaires portant sur les nanoparticules (Fig 3.18 (e)).

En comparant ces mesures avec celles pour de plans (100), nous pouvons observer une ségrégation d'or en surface plus importante sur ces derniers. Bien qu'ayant des concentrations nominales similaires, la sous-surface (100) est également bien plus riche en or que son homologue (111). Ceci

est cohérent avec les résultats théoriques explicités précédemment.

### **AuCu<sub>3</sub>**

Les Figures 4.12 et 4.13 nous montrent deux NPs dont les compositions sont dans la gamme d'existence de la phase AuCu<sub>3</sub>. Sur la première (30% d'or nominal), nous mettons en évidence une très forte ségrégation d'or en surface (60%) ainsi qu'une absence d'or sur le plan suivant. Ceci est en excellent accord avec ce que nous avons mis en évidence précédemment (Fig 3.13 (b)) mais également aux précédents résultats expérimentaux portant sur AuCu<sub>3</sub> massif de la littérature vu au chapitre 1. Un retour rapide suivi par de faibles oscillations autour de la concentration nominale se retrouvent sur les plans (100) restants. Sur la seconde Figure 4.13, l'enrichissement en or de la surface (111) atteint 45%, pour une composition globale de 35%. Comme ce fut le cas pour les plans (111) de la Figure 4.11, le retour à la teneur nominale en or s'effectue dès la sous-surface et se maintient sur les plans suivants.

Pour les particules désordonnées, nous retrouvons une ségrégation d'or plus forte pour (100) que (111) pour les deux compositions étudiées. Ces résultats sont en adéquation avec nos études théoriques sur les surfaces infinies, sur les nanoparticules, ainsi qu'avec la littérature la plus récente sur ce sujet.

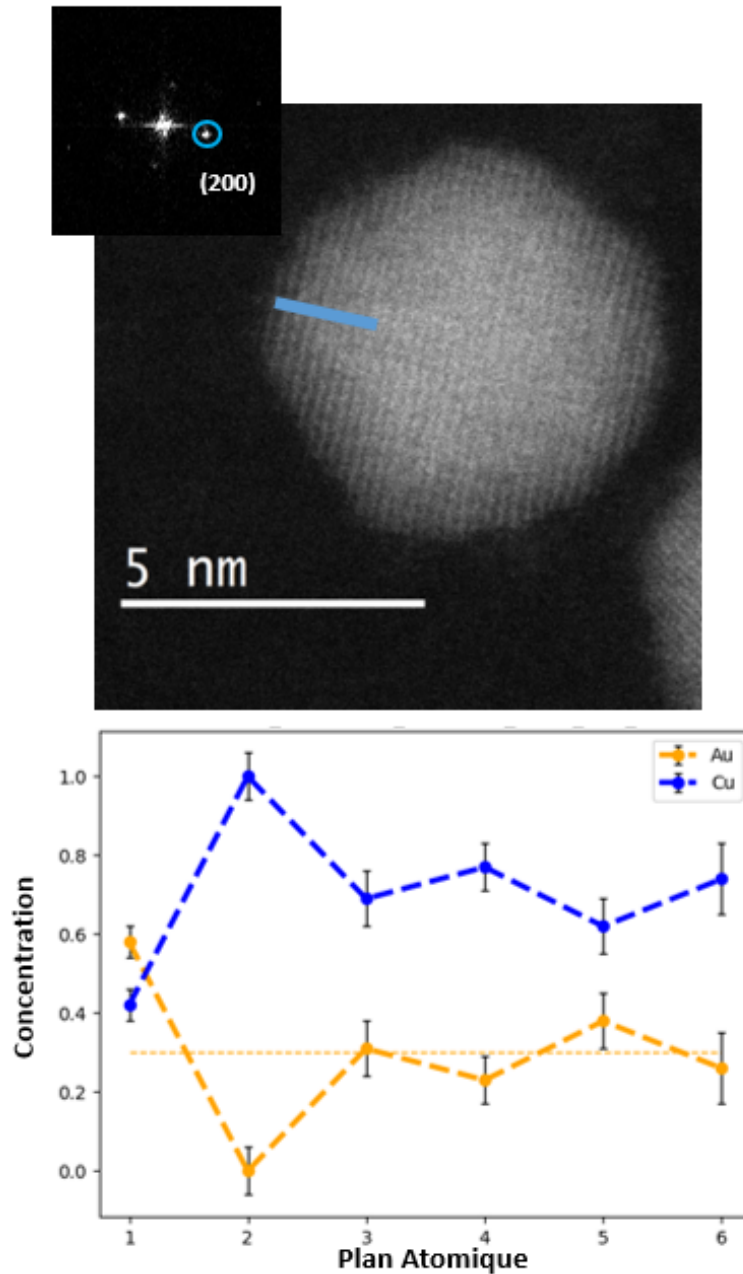


FIGURE 4.12 – (a) Image STEM HAADF Haute résolution d'une nanoparticule  $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{70}$  selon  $[110]$  ainsi que sa diffraction révélant des plans selon la direction  $[100]$ . b) Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 de la NP le long du trait bleu. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule.

### 4.3.2 Particules ordonnées

Après avoir étudié le cas des particules désordonnées, nous avons réalisé un travail similaire avec des NPs ordonnées dans la phase  $L1_2$ . Pour obtenir ces particules, différents recuit ex-situ ont été nécessaires. Cette procédure a tendance à dégrader la qualité des échantillons (coalescence de particules, changement de morphologie, modification de l'axe de zone, mûrissement d'Ostwald entre autres phénomènes) rendant l'analyse des particules plus complexes.



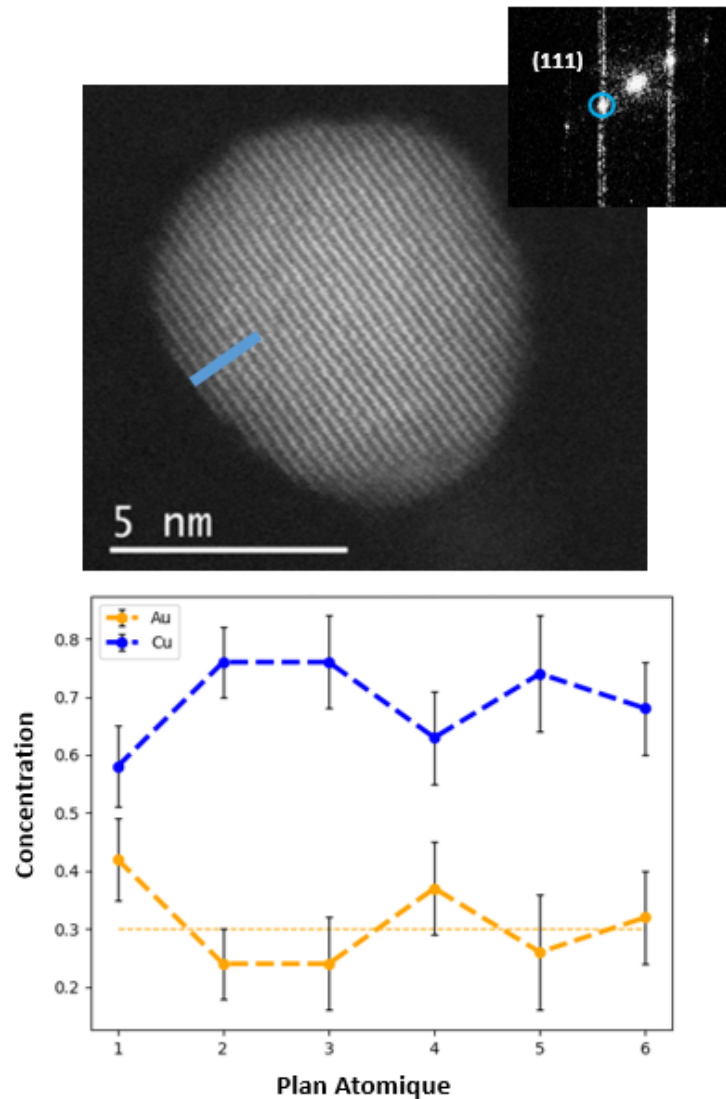


FIGURE 4.13 – (a) Image STEM d'une nanoparticule  $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{70}$  selon  $[011]$  ainsi que sa diffraction révélant des plans selon la direction  $[111]$ . b) Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 de la NP le long du trait bleu. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule.

Nous avons décidé pour cette phase, d'utiliser une seule et même particule pour les deux orientations de plans. Bien que cela se soit révélé bien plus complexe que prévu, nous avons réussi à sonder les plans  $(111)$  puis  $(100)$  de cette NP. Ainsi, il nous apparaît pertinent, pour illustrer le comportement des NPs  $\text{Au}_3\text{Cu}$ , d'utiliser cette seule et même particule parmi toute celles caractérisées. En effet, ce choix nous permet d'analyser en plus de la simple ségrégation, une potentielle différence de comportement entre les deux orientations au sein d'une seule et même particule. Cette NP est composée de 85% d'or et 15% de cuivre.

Commençons par les plans  $(100)$  au travers de la Figure 4.14,. Nous constatons de nouveau une surface saturée en or. La quantité d'or diminue progressivement sur les plans suivants, convergeant vers la concentration nominale (85%). Des oscillations de fortes amplitudes, notamment autour du quatrième plan, peuvent être observées, rappelant les oscillations constatées avec les

surfaces infinies et ordonnées sur la Figure 3.7 (c). Toutefois, ces oscillations sont beaucoup plus marquées sur ces dernières, alternant des plans composés de 50% à 100% d'or.

La Figure 4.15 montre l'analyse chimique de plans adjacents aux précédents, soit des plans (111). Un excès d'or sur les deux premiers plans peut être observé (95% puis 100% respectivement). Nous assistons par la suite à un retour à la concentration nominale, avec un minimum allant jusqu'à 70 % sur le cinquième plan. Cette saturation de la sous-surface est surprenante pour un plan (111) et diffère du comportement des surfaces infinies théoriques bien que l'évolution globale de la concentration en or reste cohérente avec ces dernières. Des pistes d'explications seront abordées dans la dernière partie de ce chapitre.

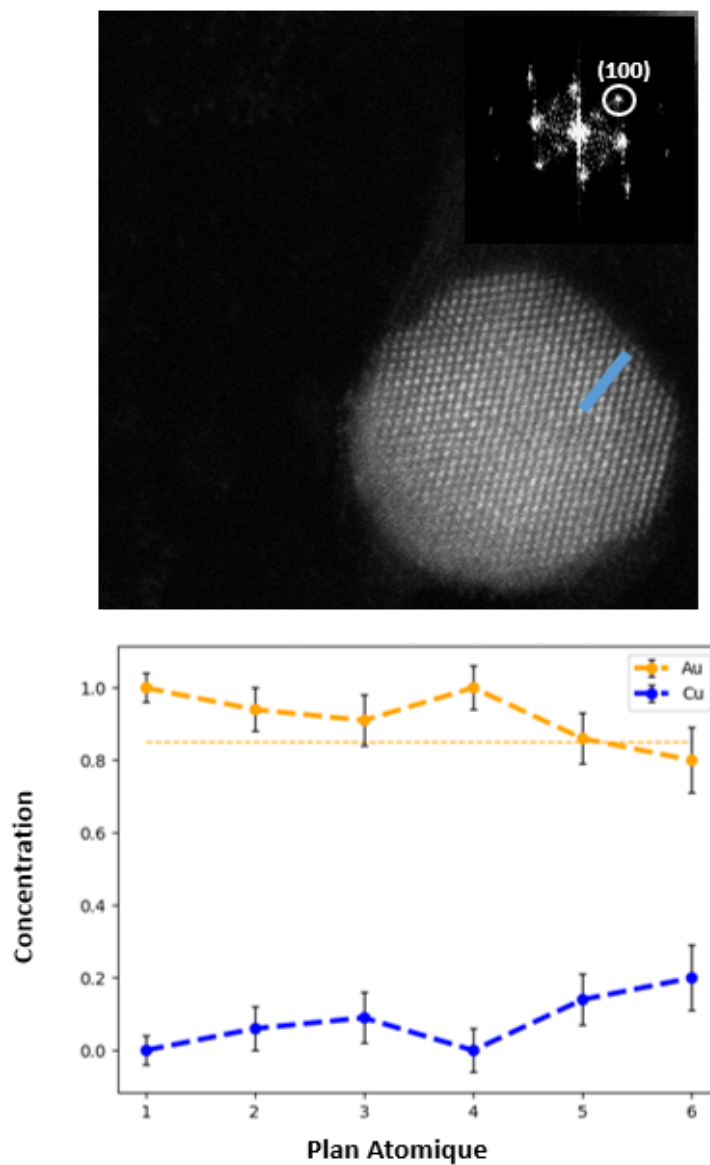


FIGURE 4.14 – (a) Image STEM HAADF Haute Résolution d'une nanoparticule  $\text{Au}_3\text{Cu L1}_2$  selon [110] ainsi que sa diffraction révélant des plans selon la direction [100]. b) Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 de la NP le long du trait bleu. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule en or.

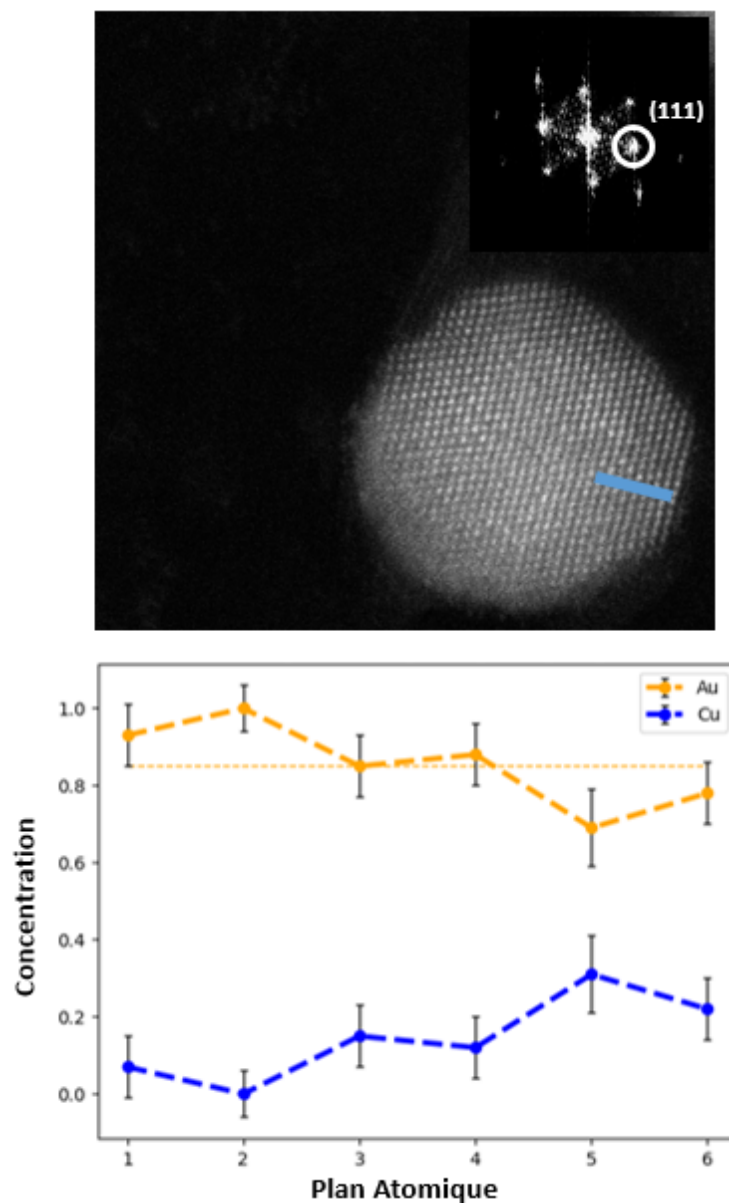


FIGURE 4.15 – (a) Image STEM HAADF Haute Résolution d'une nanoparticule  $\text{Au}_3\text{Cu L1}_2$  selon [110] ainsi que sa diffraction révélant des plans selon la direction [111]. b) Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 de la NP le long du trait bleu. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule en or.

### AuCu<sub>3</sub>

Enfin, la dernière concentration étudiée porte sur une particules L1<sub>2</sub> composée de 15% d'or et 85% de cuivre que nous pouvons visualiser sur la Figure 4.16. Nous avons mesuré 25% d'or en surface, suivi d'un retour à 15% sur les deux plans suivants. Une remontée à 25% d'or sur le quatrième plan suivie de nouveau par un retour à la concentration nominale peuvent être interprétées comme des oscillations autour de cette concentration. En raison de contraintes techniques ainsi que temporelles, nous n'avons pas été en mesure d'analyser des plans selon la direction [100] pour une nanoparticule L1<sub>2</sub> possédant une concentration en or autour de 25%.

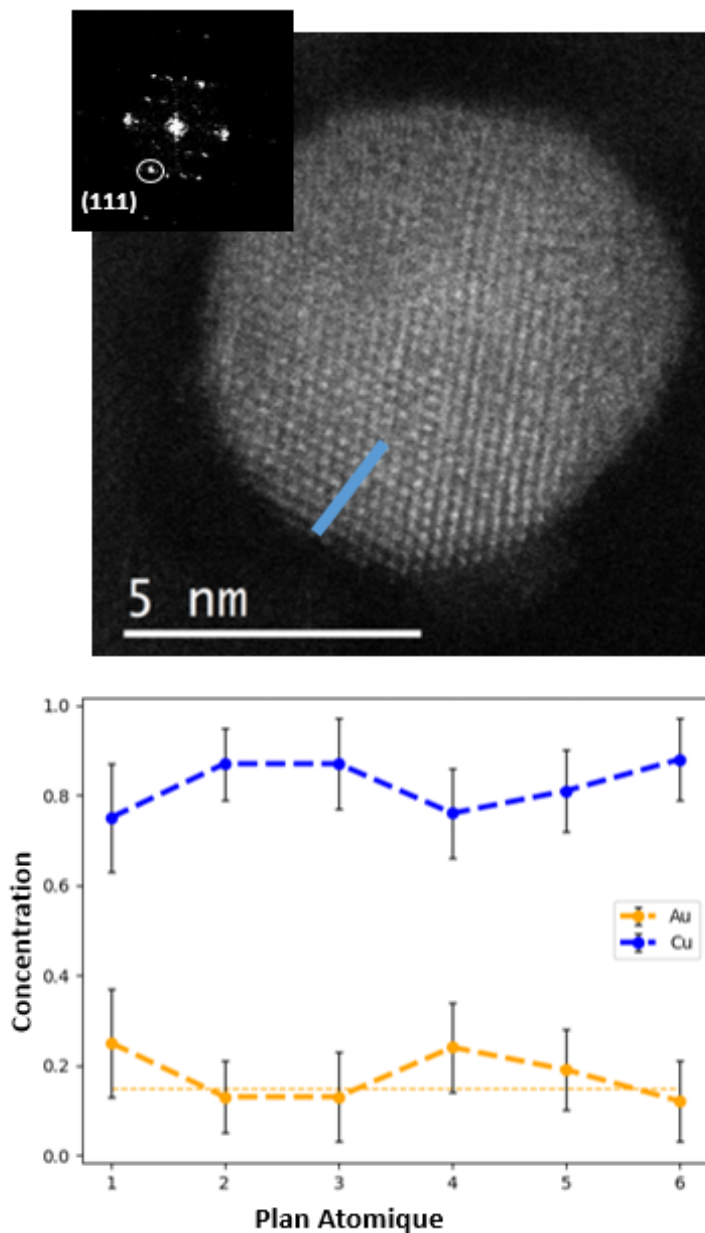


FIGURE 4.16 – (a) Image STEM d'une nanoparticule AuCu<sub>3</sub> L1<sub>2</sub> selon [011] ainsi que sa diffraction révélant des plans selon la direction [100]. b) Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 de la NP le long du trait bleu. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule en or.

Ainsi, bien que cela soit moins marqué que pour les particules désordonnées, nous retrouvons

tout de même une ségrégation plus forte pour les plans (100), notamment pour les concentrations autour de  $\text{Au}_3\text{Cu}$ . Des oscillations caractéristiques des phases ordonnées peuvent être observées. Cependant, en l'état, il est compliqué de savoir si ces oscillations sont dues à des variations autour d'une concentration d'équilibre (par exemple à des incertitudes de mesures ou à des limitations intrinsèques à cette dernière) comme c'est le cas pour le phase désordonnée, ou bien à un vrai effet d'ordre.

Ces différences viennent majoritairement du fait que nous comparons ici des résultats expérimentaux sur des NPs avec des résultats théoriques portant sur des surfaces infinies. Ainsi, pour approfondir notre analyse, nous avons besoin d'outils théoriques plus en phase avec notre méthodologie expérimentale.



#### 4.4 Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux

A la lumière des résultats expérimentaux, il apparaît que si nous voulons une comparaison pertinente avec nos simulations, il convient d'appliquer une méthode d'analyse théorique plus proche de celle expérimentale que nous détaillerons par la suite.

A partir des coordonnées des atomes présents au sein des configurations d'équilibre des NPs issues des calculs Monte Carlo, il nous est possible de les positionner dans le même axe de zone que celles observées expérimentalement et d'extraire la nature chimique de chaque atome présent dans chaque colonne d'un plan donné. Nous pouvons par conséquent reproduire les mêmes *line-scan* que ceux que nous faisons au microscope en sondant les concentrations chimiques d'une colonne atomique donnée le long d'une facette. De plus, nos calculs nous permettent d'extraire tous les "line scan" possibles pour une famille de plan donnée, afin de pouvoir les comparer avec ceux obtenus expérimentalement. La Figure 4.17 illustre ce fait pour les plans (100) (Fig 4.17 (a)) et (111) (Fig. 4.17 (b)). Chaque "line scan" part d'un atome de surface différents, ainsi il y a autant de "line scan" possibles que d'atome de surface pour chaque orientation cristallographique (à savoir cinq pour les surfaces (100) et onze pour (111) pour une NPs de 4033 atomes).

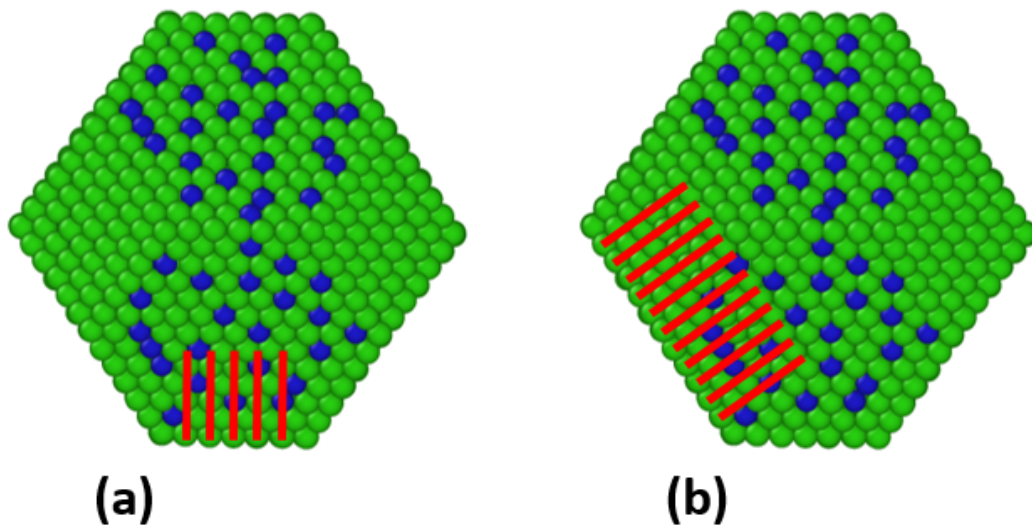


FIGURE 4.17 – Représentation de tous les "line scan" possibles pour des plans (a) selon (100) et (b) selon (111) dans le cas d'une NP de 4033 atomes.

Pour présenter tous ces résultats, nous avons décidé, pour chaque cas (désordonnée ou ordonnée,  $\text{Au}_3\text{Cu}$  ou  $\text{AuCu}_3$ ), de représenter sur un même graphe l'analyse expérimentale (en gras) ainsi que tous les *line-scan* théoriques possibles partant d'une colonne atomique présente en surface de l'orientation considérée (en semi-transparent). Comme nous le verrons, le premier point que nous remarquons à propos des *line-scan* théoriques est leur variabilité. En effet, pour un même plan, la composition des colonnes composant ce plan est différente. Ceci est valable pour tous les

cas (visible donc sur toutes les courbes ci-dessous), bien que le phénomène soit plus bien plus important dans le cas de particules ordonnées. Dans la phase désordonnée, la répartition des atomes au sein des différentes colonnes est aléatoire, ce qui réduit par conséquent la variation de composition entre les colonnes et les plans. A l'inverse, dans la phase ordonnée, à chaque noeud de chaque maille est attribué un atome d'une nature chimique bien précise, ce qui, naturellement, accentue fortement les compositions des colonnes voisines. Pour un même plan, des variations pouvant aller jusqu'à 25% d'or peuvent être observées (Fig. 4.20). Toutefois, malgré ces variations, des tendances très claires se dégagent des différentes mesures effectuées. Des moyennes très pertinentes peuvent de plus être extraites de ces profils, permettant une meilleure caractérisation de la composition chimique des NPs.

#### 4.4.1 Particules désordonnées

Comme nous pouvions nous y attendre en raison de la structure de cette phase A1, la Figure 4.18 montre que la concentration de chaque colonne de chaque plan est plutôt homogène (sauf pour la surface saturée en or). Ces fluctuations sont d'ailleurs plus importantes pour les plans (111). Cela peut s'expliquer par la méthode de mesure ainsi que l'axe de zone sélectionné. En effet, comme le montrait la Figure 4.17, nous pouvons remarquer que tous les points d'analyse EDX ne sondent pas nécessairement une colonne unique. Dans le cas des plans [100], certains points d'analyse de mesure (un sur deux) ne sondent pas exactement une seule colonne par plan, mais deux côte à côte (Fig. 4.17 (a)). Le résultat obtenu est alors une moyenne de ces deux colonnes. Dans le cas de (111) en revanche, on ne tombe précisément que sur une colonne unique que dans un plan sur trois, augmentant ainsi la variabilité entre les différentes mesures (Fig. 4.17 (b)). Un autre facteur de cette variabilité, plus importante sur les plans (111) provient tout simplement du fait que les surfaces sont plus vastes, ce qui augmente le nombre de colonne et donc de *line-scan* et configurations possibles. Enfin, il existe toujours une légère composante aléatoire dans l'agencement chimique de ces particules, dû à leur procédé de synthèse ou des méthodes de simulations employées.

##### **Au<sub>3</sub>Cu**

Pour les NPs autour de 75% d'or dans la phase désordonnée, la Figure 4.18 montre clairement une excellente adéquation entre la mesure expérimentale et le calcul, le *line-scan* expérimentale se confondant presque totalement avec ses homologues théoriques. Nous notons toutefois un léger excès d'or sur le plan de sous-surface (100) expérimentalement.

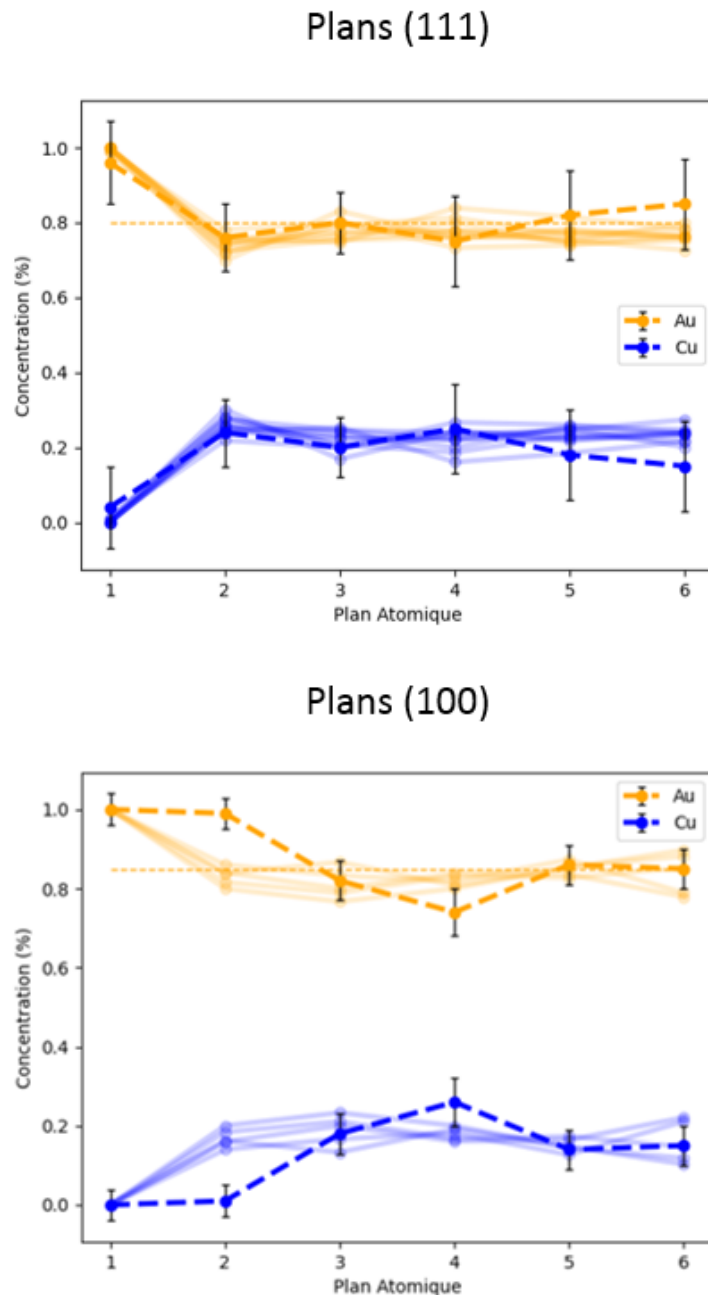


FIGURE 4.18 – Concentration d’or et de cuivre pour les plans 1 à 6 d’une NP Au<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub> désordonnée pour les plans selon (111) orientée selon l’axe de zone [110]. Concentration d’or et de cuivre pour les plans 1 à 6 d’une NP Au<sub>85</sub>Cu<sub>15</sub> désordonnée pour les plans selon (100). Le trait épais désigne la mesure expérimentale. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule. Les traits semi-transparents représentent tous les *line-scan* possibles pour la famille de plan choisie.

### AuCu<sub>3</sub>

Dans le cas de particules autour de 25% d’or, l’adéquation entre expérience et théorie est également à souligner. Notamment pour les plans (111), pour lesquelles la valeur de la ségrégation en surface est parfaitement reproduite tout comme les légères oscillations autour de la concentration nominale. Pour les plans (100), il semble encore que la composition de la sous-surface soit cette fois ci sous-estimée par la mesure.

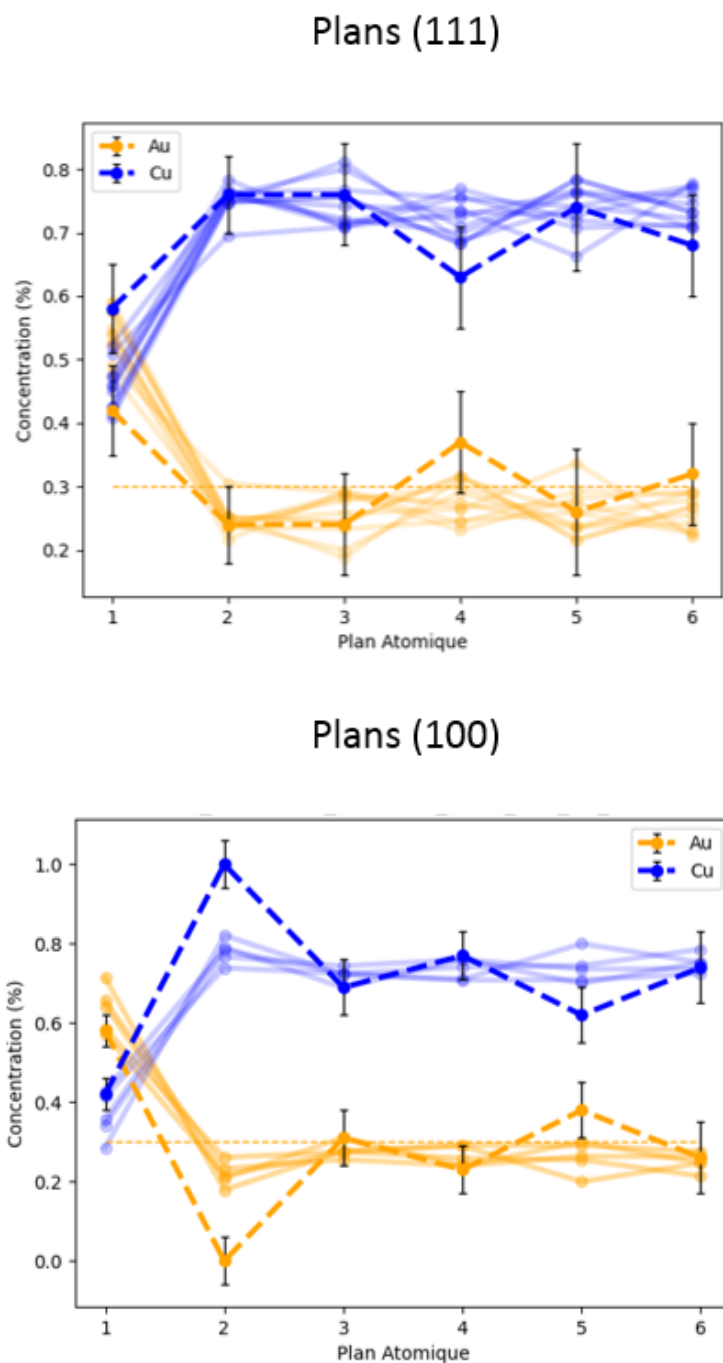


FIGURE 4.19 – Concentration d’or et de cuivre pour les plans 1 à 6 de deux NPs  $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{70}$  CFC pour les plans selon (111) et (100) orientées selon l’axe de zone [110]. Le trait épais désigne la mesure expérimentale. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule. Les traits semi-transparents représentent tous les *line-scan* possibles pour la famille de plan choisie.

#### 4.4.2 Particules ordonnées

Le cas des particules ordonnées est également très intéressant. Nous y retrouvons les oscillations caractéristiques de la phase  $\text{L}_{12}$  de Au-Cu notamment pour les plans (100) (Fig. 4.20.), bien que leurs amplitudes soient bien plus faibles que celles présentes dans le massif. Pour les plans (111) en revanche, nous observons pour certains plans, deux comportements bien distincts. Pour le plan 3, 4 et 6 de la Figure 4.20, parmi les onze *line-scan*, deux chemins opposés semblent se

dégager. Ainsi, deux types de *line-scan* coexistent, avec un décalage dans leurs oscillations d'une demi période (soit un plan). Ces oscillations sont néanmoins centrées autour de la concentration nominale, si bien qu'en faisant un *line-scan* moyen, elles disparaissent complètement. Ce qui n'est pas le cas pour les plans (100), dont le *line-scan* moyen conserve les oscillations dus à l'ordre.

### **Au<sub>3</sub>Cu**

Avec cette mise en perspective, il devient plus aisé d'interpréter les oscillations, mesurées expérimentalement, de la composition chimique des plans de ces particules. Dans le cas des plans (111), nous comprenons au travers de la Figure 4.20 qu'elles correspondent à celles observées par le calcul, et se rapprochent par conséquent d'oscillations autour de la concentration nominale, dû notamment à notre méthode de mesure.

A partir de cette même Figure, les oscillations expérimentales de compositions des plans (100) quant à elles, ressemblent fortement aux oscillations engendrées par l'ordre de la phase L1<sub>2</sub>. Dans les deux cas cette fois, la sous-surface voit sa quantité d'or mesurée expérimentalement supérieure à celle théoriquement déterminée.

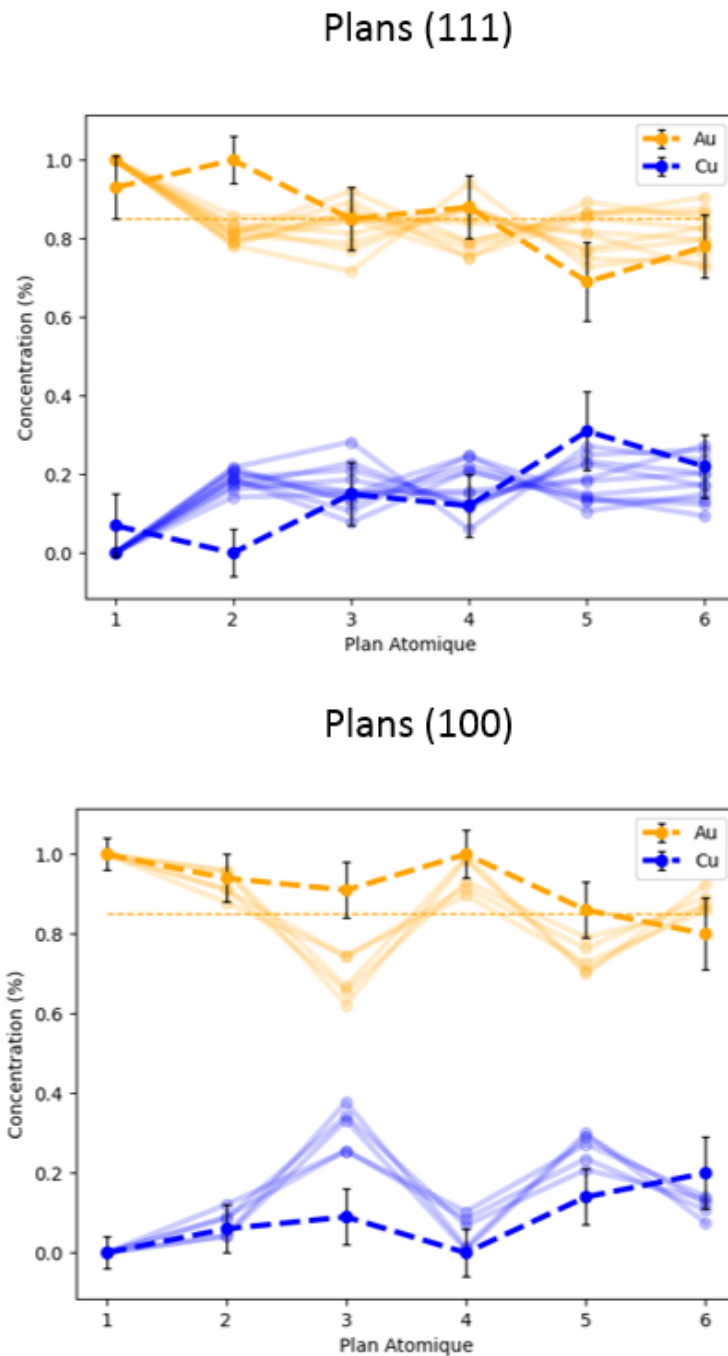


FIGURE 4.20 – Concentration d'or et de cuivre pour les plans 1 à 6 d'une NP  $\text{Au}_{85}\text{Cu}_{15}$   $L1_2$  pour les plans selon (111) et (100) orientée selon l'axe de zone [110]. Le trait épais désigne la mesure expérimentale. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule. Les traits semi-transparents représentent tous les *line-scan* possibles pour la famille de plan choisie.

### $\text{AuCu}_3$

Enfin, dans l'unique cas des plans (111) pour une nanoparticule ordonnée  $\text{Au}_{15}\text{Cu}_{85}$ , bien que le comportement des plans 2 à 6 soit parfaitement reproduit, il semble que, bien que toujours présente, la ségrégation en surface soit plus faible expérimentalement que celle déterminée par le calcul comme le montre la Figure 4.21.

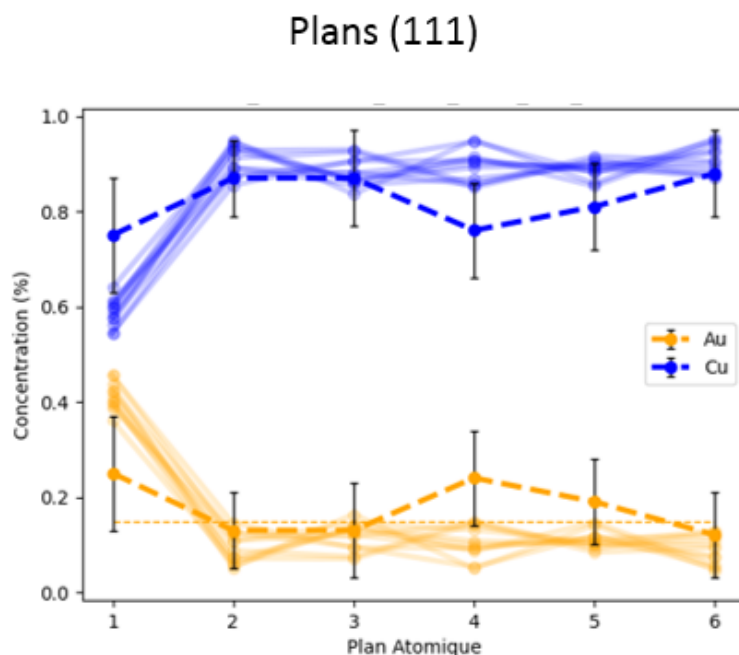


FIGURE 4.21 – Concentration d’or et de cuivre pour les plans 1 à 6 d’une NP Au<sub>15</sub>Cu<sub>85</sub> pour les plans orientés selon (111) orientée selon l’axe de zone [110]. Le trait épais désigne la mesure expérimentale. Le trait en pointillé indique la composition nominale de la particule. Les traits semi-transparents représentent tous les *line-scan* possibles pour la famille de plan choisie.

## 4.5 Le cas particulier AuCu

Bien qu’étant une des trois phases ordonnées du système Au-Cu, la phase L1<sub>0</sub>, stabilisée dans le domaine de concentration compris entre 40 % et 60 % d’or, n’apparaît pas dans l’analyse de nos précédents résultats. Ceci n’est pas un oubli. Des échantillons comportant des particules dans cette gamme de composition ont bien été synthétisées. Des particules ordonnées dans la phase L1<sub>0</sub> ont été observées. Toutefois, il nous est apparu que ces particules arboraient des propriétés étonnantes.

La première spécificité de ces particules est leur orientation par rapport au support d’épitaxie. Contrairement aux précédentes concentrations évoquées, les NPs AuCu sont toutes orientées selon l’axe de zone [100]. La Figure 4.22 montre un aperçu de ces particules. Nous retrouvons bien la projection d’un octaèdre tronqué selon [100] avec quatre surfaces (100) et quatre arrêtes selon [110]. L’axe de zone n’est pas la seule particularité de ces NPs. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 4.22, deux contrastes bien distincts peuvent être observés, l’un au coeur, le second formant une coquille de quelques mailles d’épaisseur tout autour de la NP. De plus, lorsque nous nous intéressons à la diffraction de cette particule, nous constatons qu’elle ne correspond pas à celle d’une structure L1<sub>0</sub> orientée selon l’axe de zone [001], [100] (ou [010]). En effet, la structure L1<sub>0</sub> est équivalente par rotation  $\frac{\pi}{2}$  autour de l’axe [001] (axe **c**). Pour comprendre ce phénomène, nous devons revenir sur la structure particulière de la phase L1<sub>0</sub>.



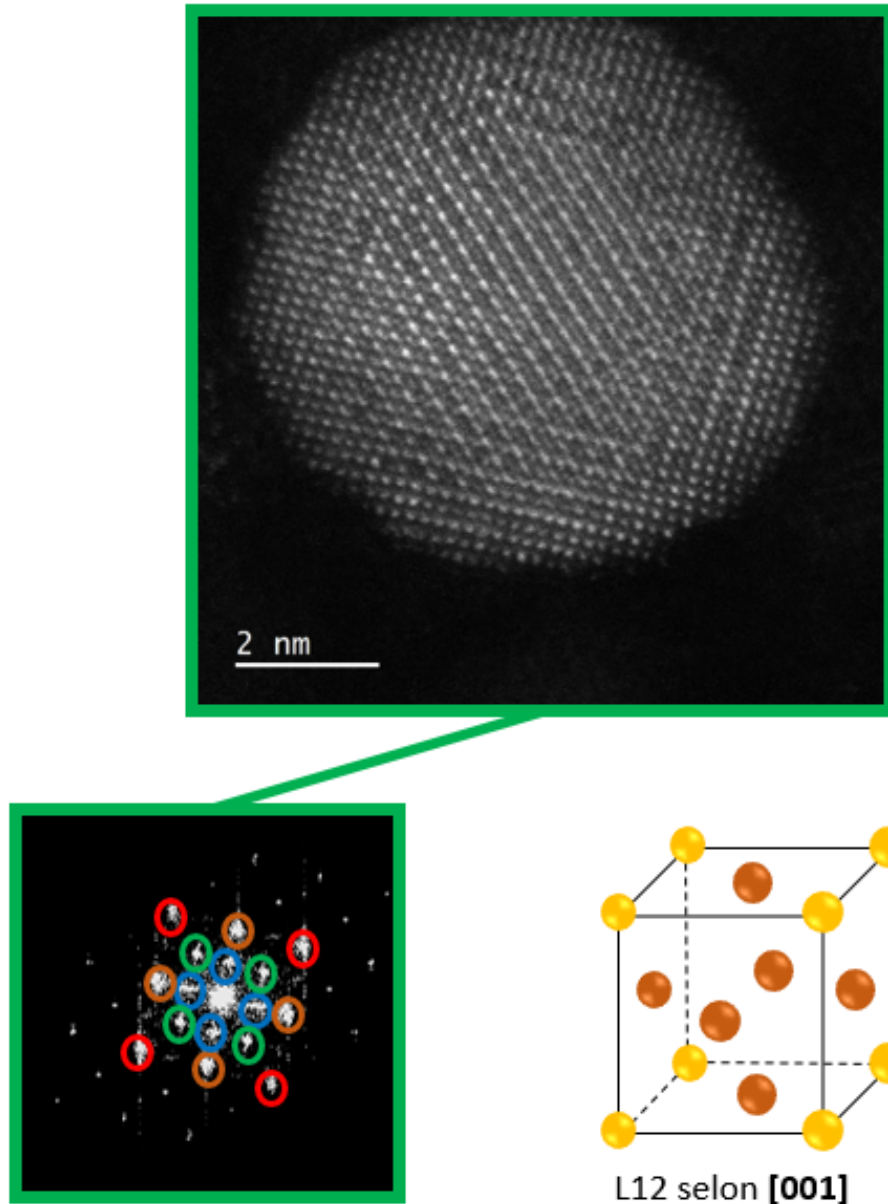


FIGURE 4.22 – Image STEM HAADF haute résolution d'une NP  $\text{Au}_{60}\text{Cu}_{40}$  selon l'axe de zone [100] ainsi que sa diffraction globale.

Contrairement à la phase cubique  $L1_2$ , la phase  $L1_0$ , de part les différentes espèces atomiques occupant le centre de ces faces, perd en symétrie et devient une phase dite quadratique. De ce fait, toutes ces faces ne sont plus équivalentes, ce qui nous impose de décrire chacune des orientations possibles, soit [001] et [100] (ou [010]). Le schéma 4.23 illustre ces différentes orientations selon les axes **a**, **b** et **c** ainsi que la forme de leurs diffractions associées. Nous y constatons que deux des trois diffractions possibles (celle selon [100] et [010]) sont fortement semblables, avec des réflexions 001 sur une des deux directions possibles. La structure  $L1_0$  selon [100] étant une simple rotation de la maille  $L1_0$  selon [010] de  $\frac{\pi}{2}$  autour de l'axe **c**, il est logique qu'il en soit de même pour leurs diffractions. La diffraction de la phase  $L1_0$  selon [001] est bien différentes des deux autres. Du au fait que les seuls atomes d'or positionnés aux centres des faces soient cette fois

le long de l'axe  $c$  (parallèle au faisceau incident), la diffraction qui en résulte laisse apparaître de nouvelles réflexions. Des surstructures sont visibles selon 110 et équivalentes tandis que celles selon 001 sont cette fois-ci éteintes. Pour autant, aucune de ces diffractions ne correspond à celle visible de notre particule (Fig. 4.22.).

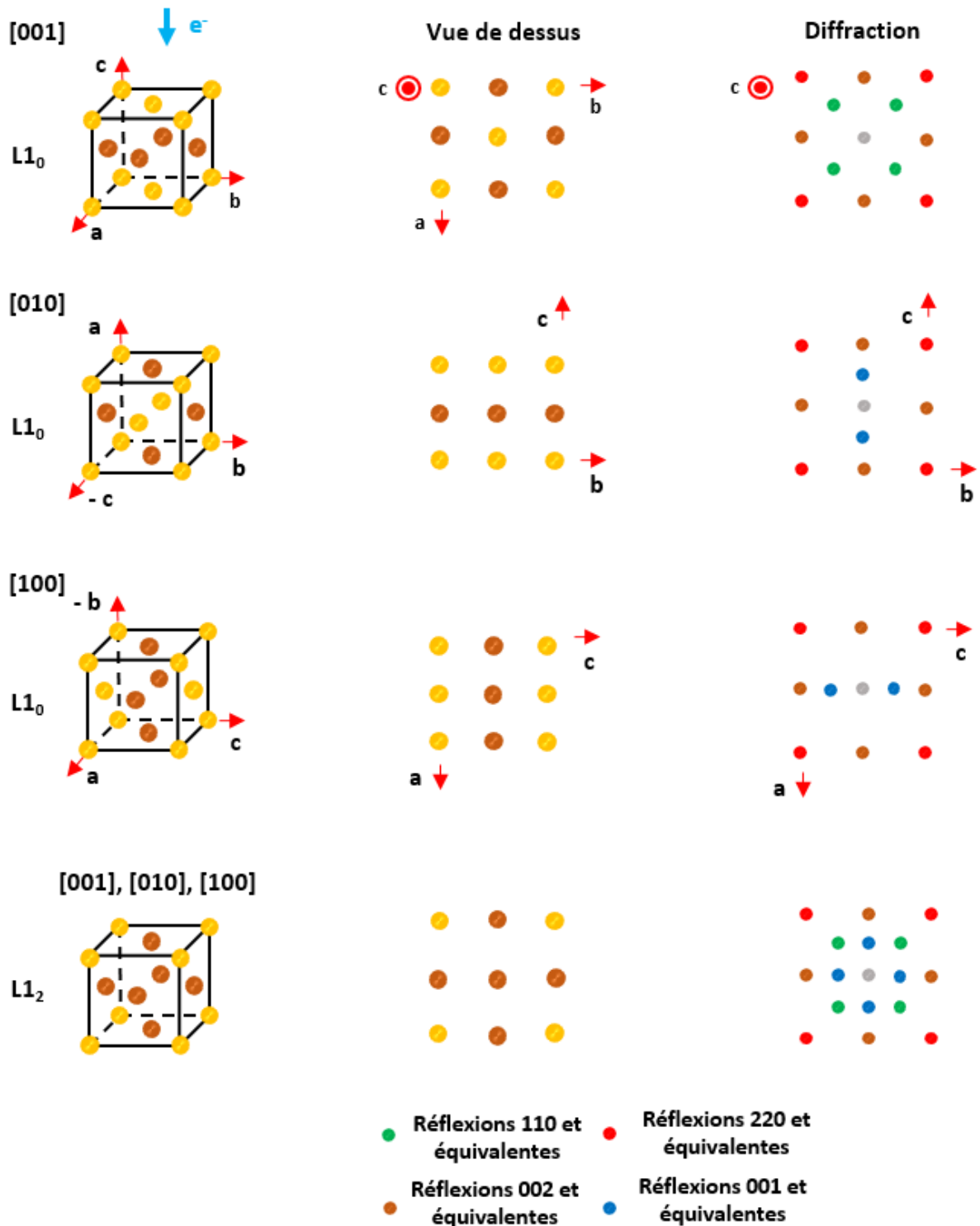


FIGURE 4.23 – Schémas reprenant les différentes configurations pour la phase  $L1_0$  selon [001], [010], et [100] ainsi que pour la phase  $L1_2$ . Une vue de dessus ainsi que les diffractions associés sont également présentés. Les réflexions de structure d'ordre supérieur ne sont pas représentés.

Pour résoudre cette incohérence apparente, nous avons décidé de réaliser des diffractions locales à différents endroits de la NP. Ces dernières sont présentées sur la Figure 4.24 et nous révèlent un phénomène jusqu'à présent inédit. Trois diffractions bien distinctes sont visibles : une associée au coeur de la NP et deux autres à des endroits spécifiques de la coquille. En se concentrant tout d'abord sur la diffraction du coeur de la particule (Fig. 4.24 en bleu), nous retrouvons bien la diffraction caractéristique d'une phase  $L1_0$  selon  $[001]$ . Elle est reconnaissable à ses réflexions 110 et équivalentes, et son absence de réflexion 001 et équivalentes.

L'analyse des diffractions de la coquille, quant à elle, révèle également la présence d'une phase  $L1_0$  mais selon un axe de zone différent que celui présent au coeur. En effet, ces deux diffractions, possédant des réflexions 001 sur un seul axe, sont typiques d'une structure  $L1_0$  selon  $[100]$  (rouge) et selon  $[010]$  (bleu). Ceci implique une coexistence de trois variants d'une même phase asymétrique au sein d'une seule nanoparticule de 6 nm. Une telle configuration n'a, à notre connaissance, jamais été observée à cette échelle. De plus, cet arrangement ne semble pas se répartir au hasard. Le variant  $[001]$  occupe complètement le coeur, tandis que les deux autres se répartissent au niveau de la coquille sur quelques mailles d'épaisseur seulement.

Enfin, cette analyse nous permet également de résoudre l'énigme posée par la diffraction globale de la particule présentée avec la Figure 4.22. En superposant les trois diffractions obtenues pour chaque variants  $L1_0$  des Figures 4.23 (ce qui revient à faire une diffraction globale de la NP), nous nous retrouvons avec des réflexions dans toutes les directions, rendant cette diffraction identique à celle d'une structure  $L1_2$  orientée selon  $[100]$ . Plusieurs recuits à 400°C puis 500°C nous ont permis de constater que cette structure semble dotée d'une très bonne stabilité, puisqu'elle était toujours visible après ces dits recuits. Pour ce qui est de la ségrégation sur cette structure à cette composition bien que le calcul montre une forte ségrégation sur les plans (100), nous n'avons pas été capable de la mettre en évidence expérimentalement.

A partir des coordonnées des atomes composants nos jumeaux numériques de ces NPs, il nous a été possible de simuler des images STEM de nos particules obtenues par le calcul. Ces images sont le résultat d'une collaboration avec Adrien Moncomble (MPQ) à l'aide du logiciel Dr Probe. La Figure 4.25 confirme nos observations expérimentales. La différence de contraste rappelle fortement celle observée sur la NP expérimentale, montrant un coeur ainsi qu'une coquille. La diffraction globale quant à elle, est sans équivoque : celle d'une phase  $L1_2$ . La Figure 4.26 confirme les observations expérimentales en retrouvant les diffractions associées aux trois variants de  $L1_0$  pour le coeur et au niveau de la coquille. Des résultats aussi surprenants et aussi complémentaires soulignent d'une part la robustesse de notre potentiel SMA, d'autre part la solidité de nos expériences et enfin, donnent une véritable crédibilité quant à l'existence de ces objets nanométriques

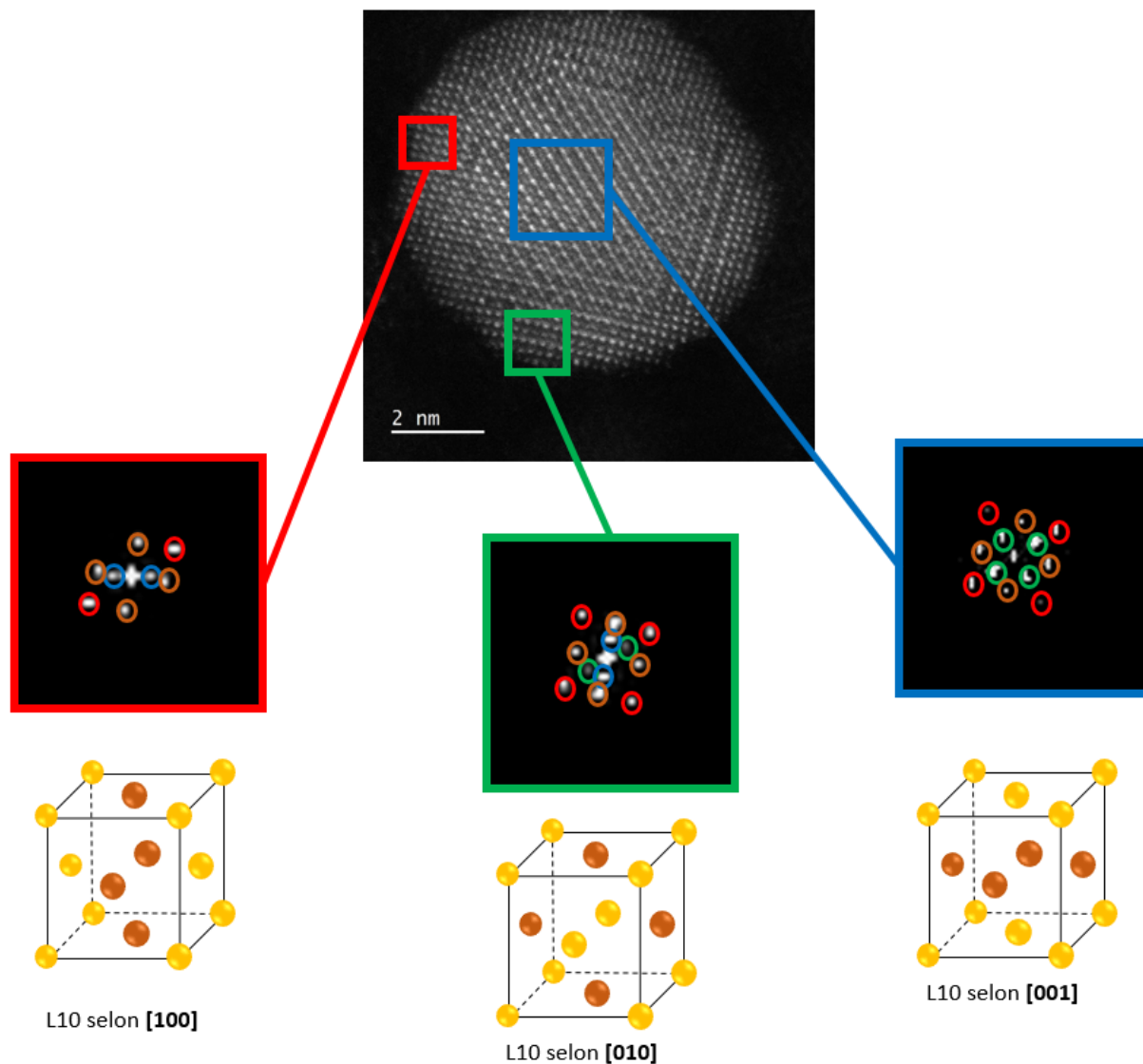


FIGURE 4.24 – Image STEM HAADF haute résolution d'une NP  $\text{Au}_{60}\text{Cu}_{40}$  selon l'axe de zone [100] ainsi qu'une diffraction de son coeur et de sa coquille.

jamais caractérisés jusqu'alors.

Ce phénomène n'est pas isolé et quantité d'autres particules du même type ont été observées et documentées. Les Figures 4.27, 4.28, 4.29 et 4.30 en exposent quelques exemples.

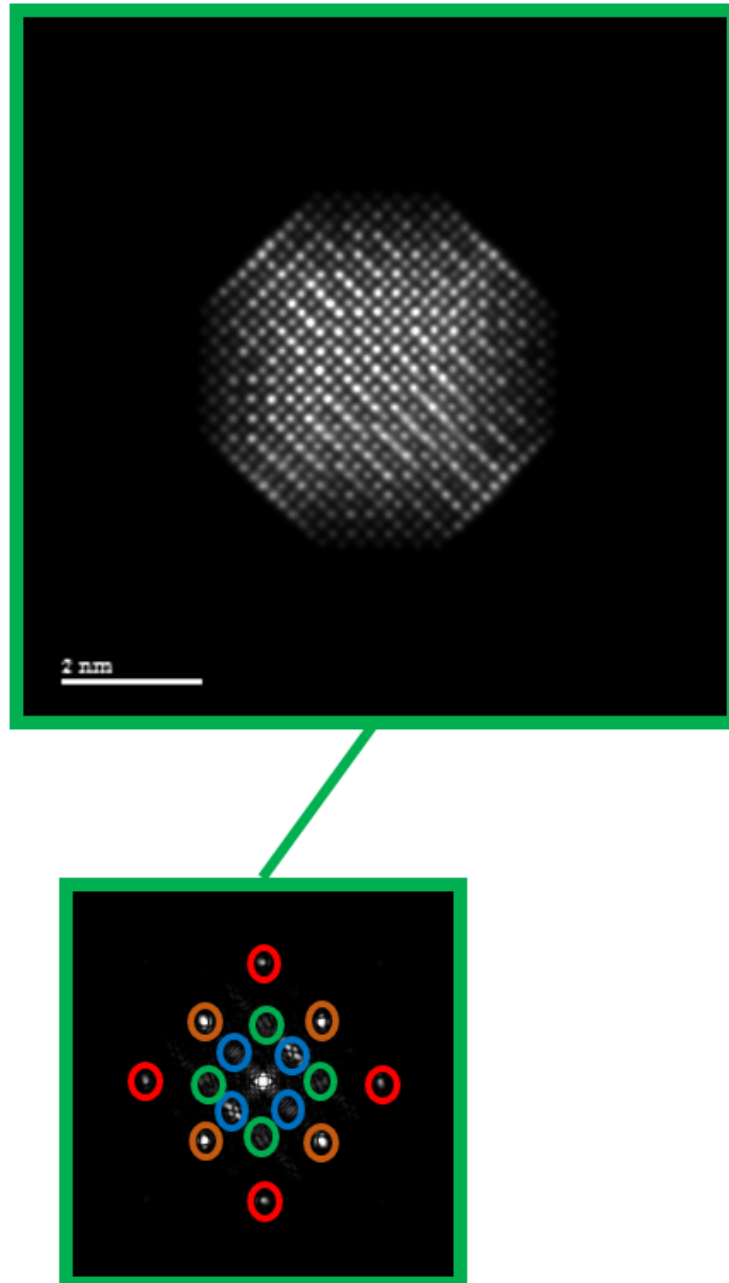


FIGURE 4.25 – Simulation d'une image STEM HAADF haute résolution d'une NP  $\text{Au}_{60}\text{Cu}_{40}$  selon l'axe de zone [100] réalisée à partir de nos calculs SMA ainsi que sa diffraction totale.

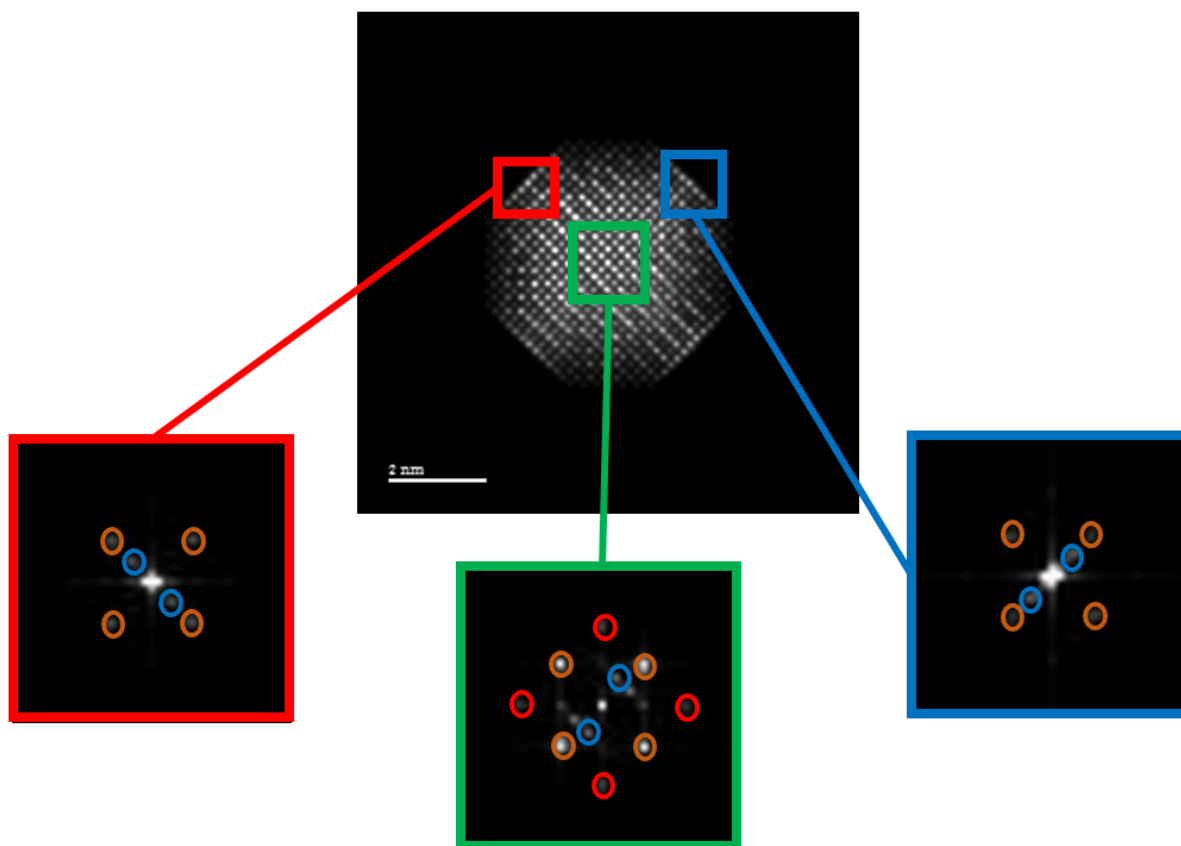


FIGURE 4.26 – Simulation d'une image STEM d'une NP Au<sub>60</sub>Cu<sub>40</sub> selon l'axe de zone [100] réalisée à partir de nos calculs SMA ainsi qu'une diffraction de son coeur et de sa coquille.

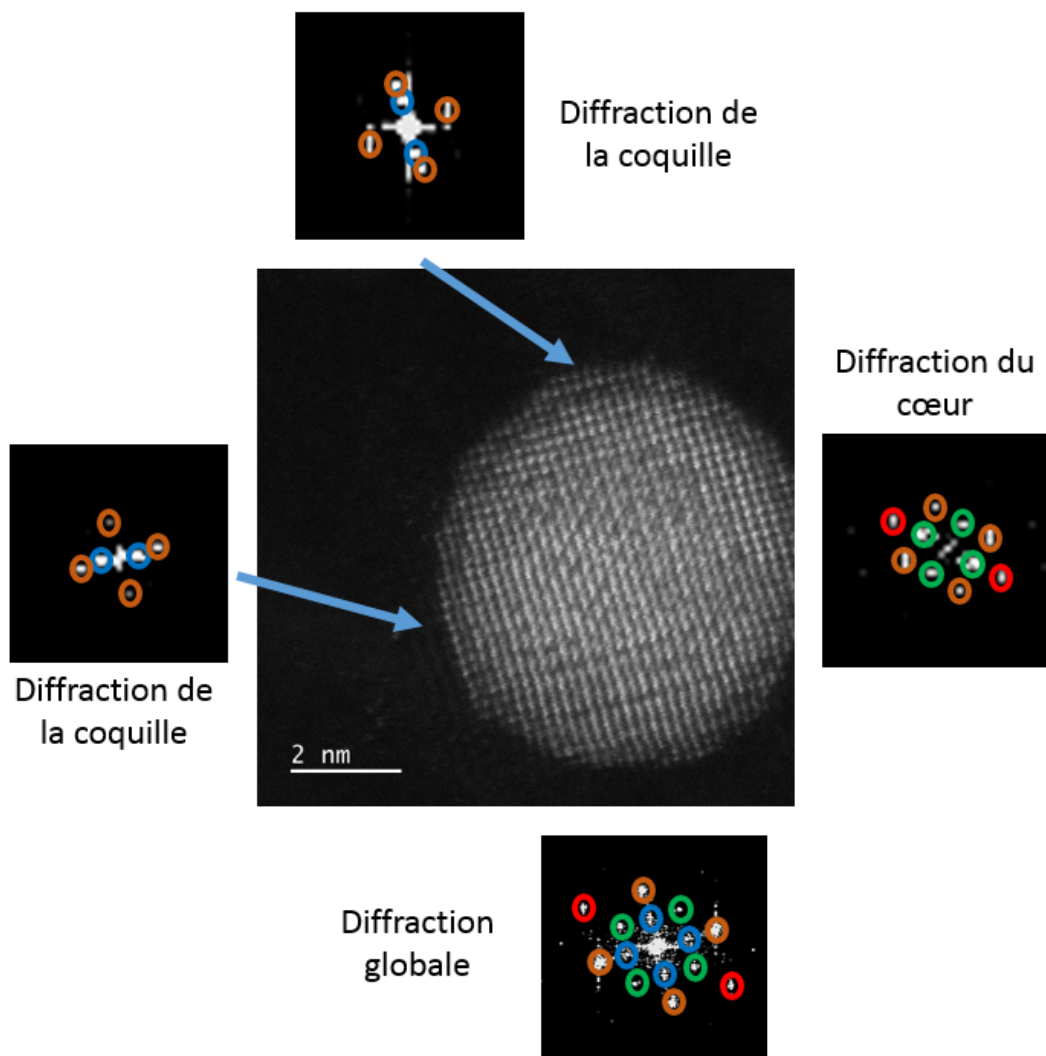


FIGURE 4.27 – Exemple d’une particule de composition proche de AuCu arborant les mêmes propriétés que la NP étudiée précédemment.

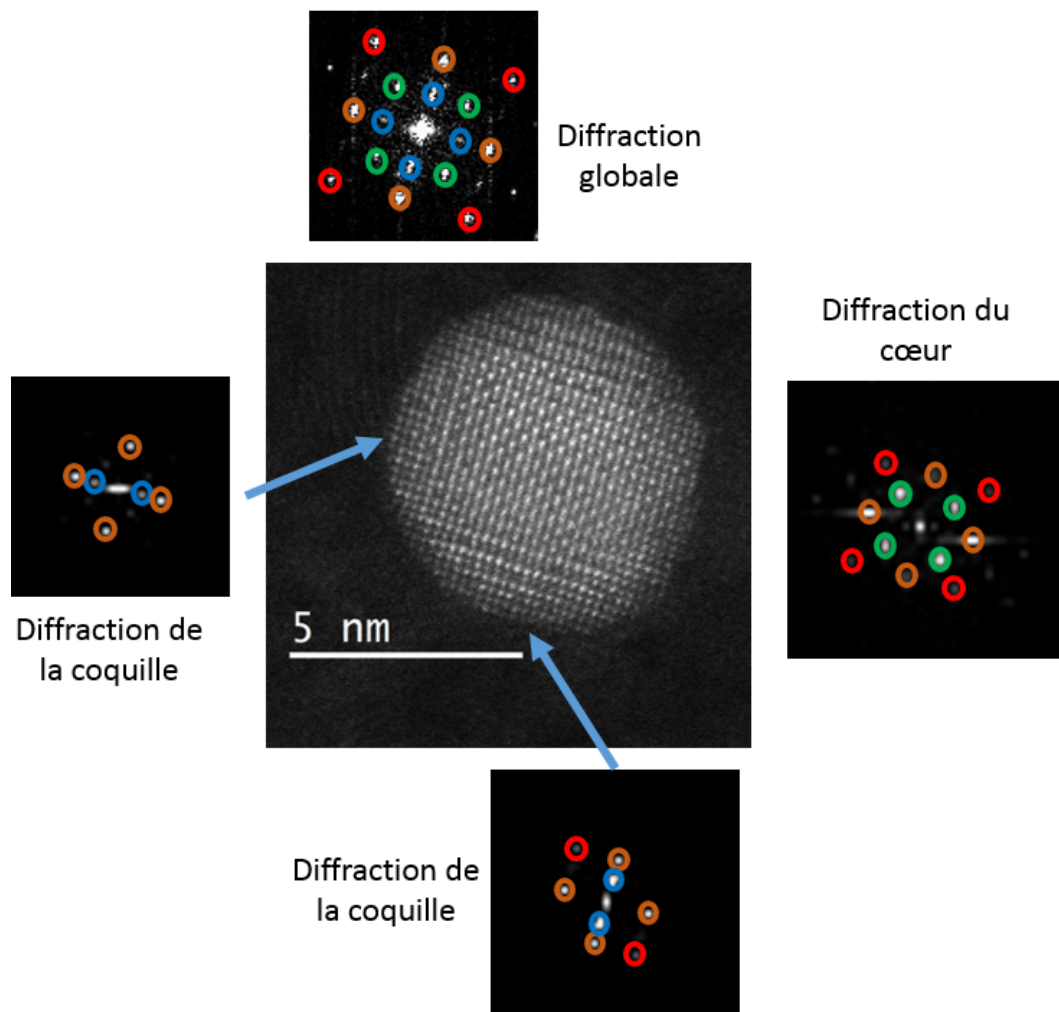


FIGURE 4.28 – Exemple d'une particule de composition proche de AuCu arborant les mêmes propriétés que la NP étudiée précédemment.



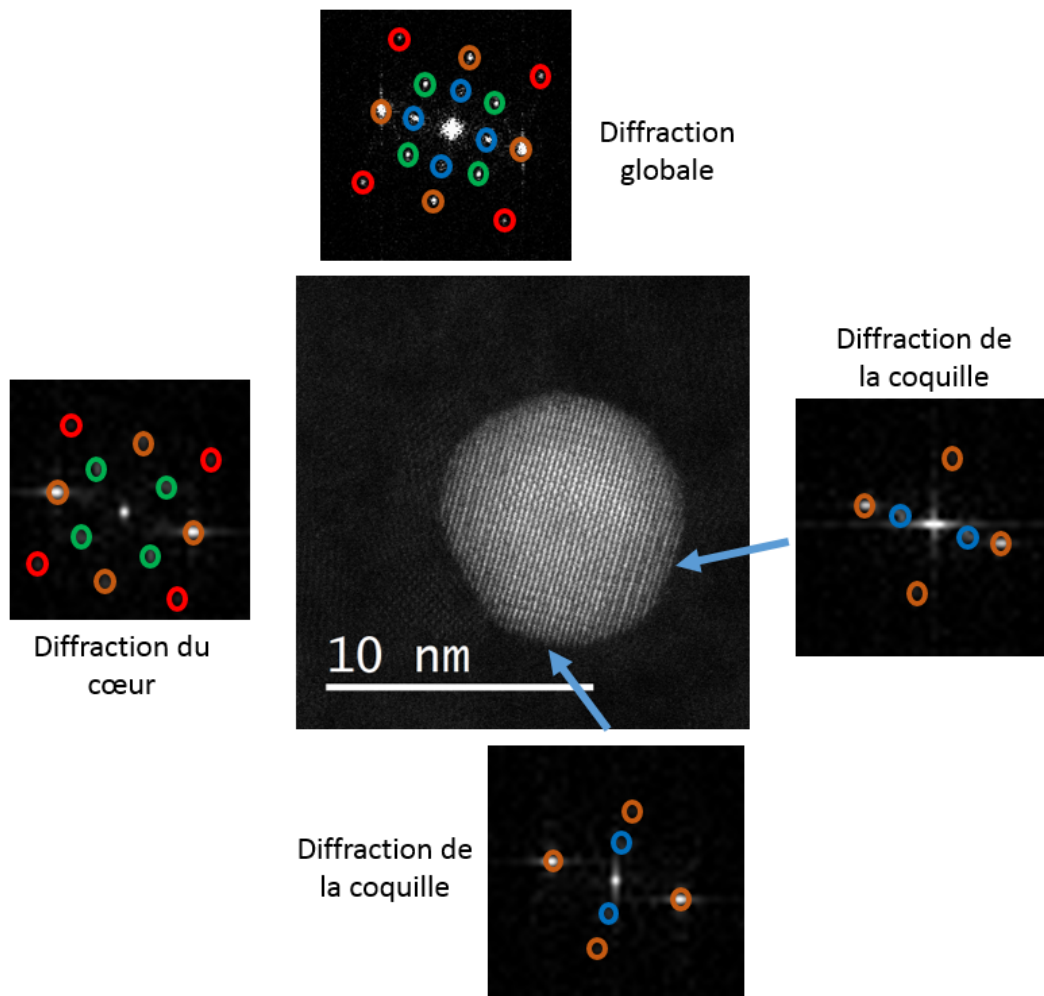


FIGURE 4.29 – Exemple d'une particule de composition proche de AuCu arborant les mêmes propriétés que la NP étudiée précédemment.

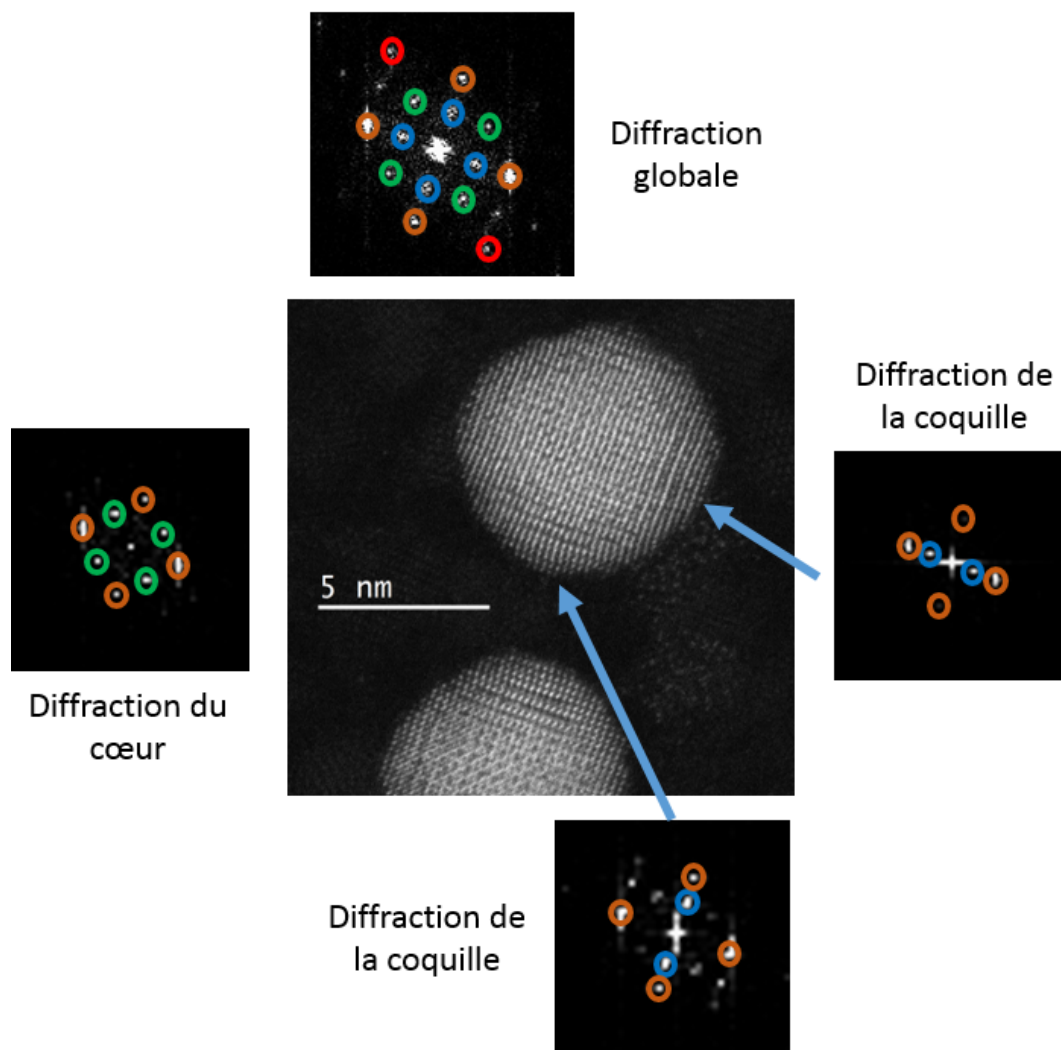


FIGURE 4.30 – Exemple d'une particule de composition proche de AuCu arborant les mêmes propriétés que la NP étudiée précédemment.

## 4.6 Conclusion

Après avoir montré différents phénomènes de ségrégations par le calcul sur des surfaces infinies au chapitre précédent, nous montrons ici expérimentalement la ségrégation de l'or en surface sur les six premiers plans de NPs octaédriques pour des concentrations proches de  $\text{Au}_3\text{Cu}$ ,  $\text{AuCu}_3$ , dans une phase ordonnée  $L1_2$  ainsi que dans une phase désordonnée. Pour réaliser de telles mesures à l'échelle atomique, nous avons dû tout d'abord synthétiser des nanoparticules avec des facettes selon les deux directions de plus bas indices les plus propices à l'observation de la ségrégation de l'or, soit (111) et (100). Grâce à une croissance épitaxiale sur du NaCl monocristallin chauffé à 400°C, nous avons obtenu des NPs orientées selon l'axe de zone [110] et désordonnées. Par la suite, nous avons développé une méthode d'analyse chimique des colonnes atomique des six premiers plans de ces NPs, en nous servant du mode STEM du super TEM présent à MPQ, ainsi que du détecteur EDX, permettant de remonter à la composition chimique des atomes irradiés par le faisceau d'électrons. A l'aide de recuits réalisés dans une enceinte sous vide, nous avons pu ordonner des NPs  $\text{Au}_3\text{Cu}$ ,  $\text{AuCu}_3$  dans une phase  $L1_2$ , et leurs appliquer cette méthode d'analyse. Aidé de calculs Monte Carlo se basant sur un potentiel SMA, nous avons pu retrouver la forte ségrégation en surface pour toutes les surfaces (111) et (100), ainsi que les oscillations caractéristiques de la phase  $L1_2$  pour les plans suivants. Pour les NPs désordonnées, le retour à la composition nominale s'effectuait dès le troisième plan. Cette adéquation entre les calculs et les mesures à une échelle aussi fondamentale, ne laisse aucun doute sur la pertinence des phénomènes et de la démarche utilisée. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Physical Review Letters* en juin 2023

Parallèlement à ces travaux, une nouvelle structure a été découverte pour la phase  $L1_0$  pour des NPs  $\text{Au}_{60}\text{Cu}_{40}$ . Ces nanoparticules octaédriques sont orientées dans l'axe de zone [100], et permettent la coexistence des trois variants possibles pour la phase quadratique  $L1_0$ . Cette structure est également prédite par les calculs Monte Carlo basés sur un potentiel SMA que nous avons réalisé à ces concentrations, ce qui renforce fortement l'hypothèse qu'elle soit stable thermodynamiquement. Des calculs de champs de contraintes sur ce système sont actuellement en cours afin d'expliquer l'apparition d'une telle structure dans AuCu (et son absence dans d'autres systèmes  $L1_0$  comme AuPd et CoPt).

# Chapitre 5

## Etude théorique et expérimentale de nanoparticules Ni-Al

« »

---

### Sommaire

---

<b>5.1 Synthèse de nanoparticules Ni-Al</b> . . . . .	<b>148</b>
5.1.1 Croissance et microstructure des échantillons Ni-Al . . . . .	148
5.1.2 Nanostructure des échantillons Ni-Al . . . . .	151
<b>5.2 Simulations numériques du système Ni-Al à l'échelle atomique</b> . . . . .	<b>153</b>
<b>5.3 Conclusion</b> . . . . .	<b>159</b>
<b>5.4 Références</b> . . . . .	<b>159</b>
<b>5.5 Conclusion et perspectives</b> . . . . .	<b>162</b>

---

## 5.1 Synthèse de nanoparticules Ni-Al

Fort de nos observations inédites sur les objets bien connus que sont les nanoparticules Au-Cu, nous avons choisi afin de parachever cette étude, d'initier un travail sur un autre matériau. Les alliages Ni-Al massifs, et plus particulièrement la phase B2 NiAl, sont parmi les plus étudiés dans l'industrie aéronautique et aérospatial en raison de leurs très bonnes propriétés mécaniques ainsi que leur excellente tenue à la corrosion à haute température. En revanche, comme décrit lors de l'état de l'art du chapitre 1, les études sur les nanoparticules Ni-Al sont quasi inexistantes de la littérature scientifique, aussi bien sur le plan théorique qu'expérimental. Aussi, ce chapitre présentera la synthèse par PLD de nanoparticules à base de nickel et d'aluminium ainsi que leur caractérisation préliminaire au Super TEM. Une étude théorique préliminaire sera également détaillée afin de comprendre le comportement de l'alliage ainsi que leurs propriétés thermodynamiques au sein d'empilements de surfaces infinies et de nanoparticules au travers de simulations à l'échelle atomique.

### 5.1.1 Croissance et microstructure des échantillons Ni-Al

Tout comme pour Au-Cu, nous aurions pu envisager de synthétiser des NPs de composition  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , NiAl et NiAl<sub>3</sub>. Toutefois, en raison de la complexité du diagramme de phase en volume pour NiAl<sub>3</sub> (Fig chapitre 1 diag de phase), nous avons choisi de ne pas le considérer et de focaliser nos efforts de recherche sur  $\text{Ni}_3\text{Al}$  et NiAl. En utilisant le montage expérimental développé pour Au-Cu, nous connaissons les paramètres avec lesquels jouer pour la croissance de nanomatériaux, à savoir, la séquence de dépôt, la température du substrat, l'énergie du laser et la fréquence de tir. Tout d'abord, nous avons choisi de déposer 1 nm d'épaisseur nominale. Après avoir déterminé l'énergie d'ablation et mesuré les taux d'ablation du nickel et de l'aluminium, une séquence de dépôt alternée similaire à celle établie pour Au-Cu (2.2) a été mise en place. Cette séquence commence par un dépôt de nickel. La croissance est effectuée sur une grille en cuivre, recouvert d'un film de carbone holey de 30 nm d'épaisseur. La fréquence de tir du laser est maintenue constante pendant toute la durée du dépôt et a été fixée à 5 Hz.

La température à laquelle est portée la grille de microscopie est un paramètre fondamental de la synthèse par PLD et dépend essentiellement des éléments composant le matériau à faire croître. Ainsi, plusieurs températures ont été testées afin de déterminer la plus optimale. Les Figures 5.1 (a) et (b) montrent des images TEM de nanoparticules  $\text{Ni}_3\text{Al}$  pour une température de croissance de 400°C et 300°C. Dans les deux cas, nous constatons une densité très faible de particules. A 300°C, les rares particules observées sont de petites tailles (5 nm). Les grosses particules présentes sur l'échantillon sont en réalité des gouttelettes qui ont été projetées des cibles de métaux purs direc-

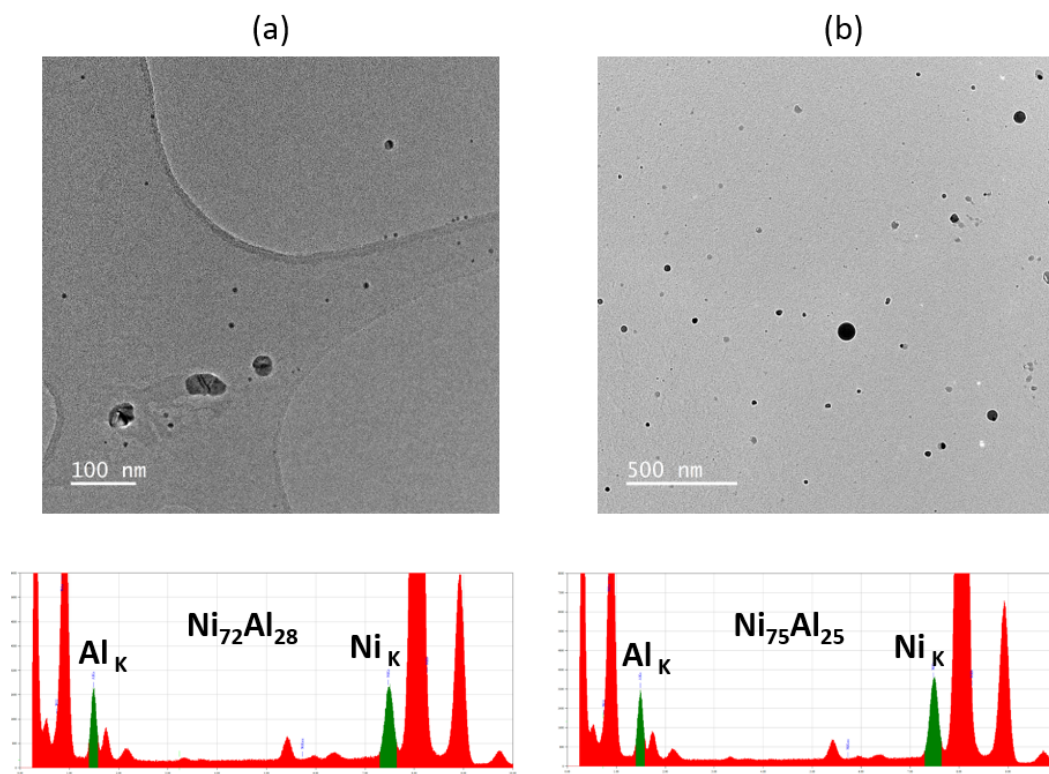


FIGURE 5.1 – Images HRTEM d'échantillon  $\text{Ni}_3\text{Al}$  synthétisés à une température de (a)  $300^\circ\text{C}$  et (b)  $400^\circ\text{C}$  ainsi que leurs spectres EDX associés.

tement sur la grille de cuivre. Cette faible densité ainsi que la petite taille des NPs, indiquent une température de croissance trop faible, ne fournissant pas l'énergie nécessaire aux atomes adsorbés à la surface du film de carbone pour diffuser et former des NPs. Pour la Figure 5.1 (b), c'est l'inverse qui se produit. La densité de particules est plus élevée, et celles formées sont bien plus grosses (15-20 nm) que précédemment. Ceci indique une température de croissance trop élevée, favorisant la coalescence des petites particules pour en former des plus larges. Par ailleurs, les spectres EDX associés à l'ensemble des NPs montrent que nous sommes parvenu à obtenir des concentrations proches de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Il semble que  $350^\circ\text{C}$  soit la température optimale comme le montre les Figures 5.2 (a) et (b). On observe une forte densité de particules, nous permettant de faire un histogramme de tailles. On obtient une taille moyenne autour de 5 nm. Là encore, les spectres EDX mettent en évidence une concentration proche de  $\text{NiAl}$ .

Une fois la température de croissance déterminée, nous nous sommes focalisés sur la composition de nos échantillons, en réalisant des NPs  $\text{NiAl}$  (Fig. 5.2 (b) et (c)) où la composition a été obtenue en modifiant le nombre de tirs pour le nickel et l'aluminium dans la séquence de dépôt. Dans un premier temps, nous constatons que la température de croissance déterminée pour  $\text{Ni}_3\text{Al}$  permet avec succès la formation de NPs de type  $\text{NiAl}$  avec des tailles de l'ordre de 5 nm, comme le montre la figure 5.2 ainsi que l'analyse des tailles sous formes d'histogramme. De plus les spectres EDX des Figures 5.2 (a) et (b), nous permettent de donner la composition précise de l'échantillon.

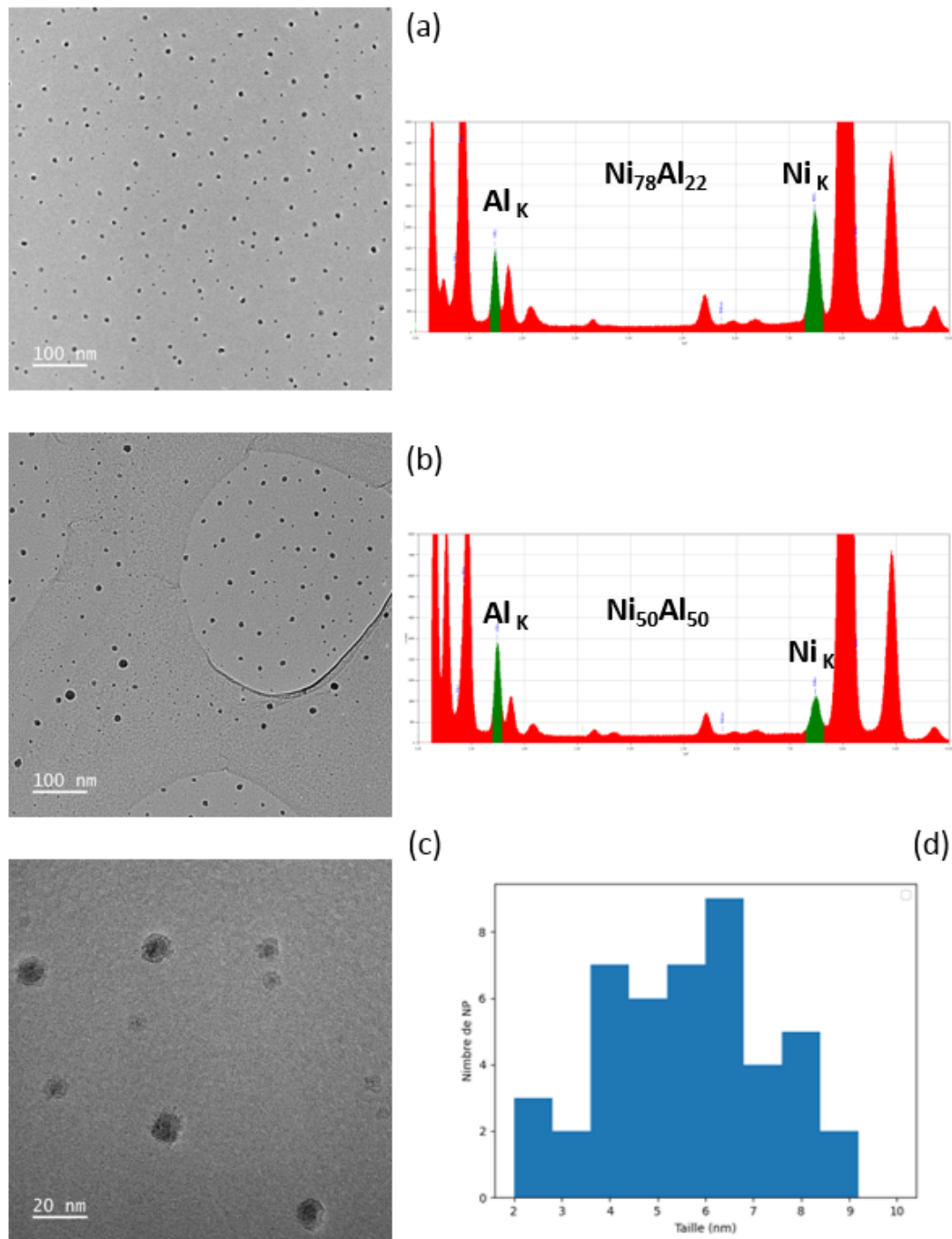


FIGURE 5.2 – Images HRTEM d'échantillon (a)  $\text{Ni}_3\text{Al}$  et (b)  $\text{NiAl}$  synthétisés à une température de  $350^\circ\text{C}$  ainsi que leurs spectres EDX associés. L'image (c) correspond à un zoom de l'image (b). La distribution de taille des NPs  $\text{NiAl}$  est donnée par l'histogramme (d).

Pour aller plus loin, il est intéressant d'effectuer un zoom pour caractériser rapidement la structure des NPs obtenues. En se focalisant ainsi sur l'échantillon  $\text{NiAl}$ , nous nous apercevons de plusieurs choses. Premièrement, les particules ne sont pas monocristallines et n'ont pas de morphologie bien définie. Ceci était attendu en raison de la non utilisation d'un support d'épitaxie lors de la synthèse. En second lieu, une forte différence de contraste est clairement visible sur la plupart des NPs. Un cœur très sombre entouré d'une coquille plus claire. Ce type de contraste semble suggérer une séparation entre deux éléments. Pour approfondir ce phénomène, nous avons besoin

d'une analyse détaillée de la nanostructure de ces particules.

Enfin, plusieurs recuits sous vide à 600°C ont été effectués, pendant 10 et 30 h pour Ni<sub>3</sub>Al et NiAl. Les Figures 5.3 (a), (b) montrent l'effet de ces différents recuits dans le cas des NPs Ni<sub>3</sub>Al. Nous constatons que le recuit de 10 h (Fig 5.3 (a)) a déjà des effets sur le matériau, faisant augmenter la taille moyenne des NPs en créant deux populations, l'une restant autour de 5 nm de diamètre et la seconde autour de 12 nm de diamètre. Le recuit de 30h vient amplifier ce phénomène (Fig 5.3 (b)) et commence à faire apparaître une troisième population autour de 16 nm. Toutefois, ces recuits semblent conserver la différence de contraste décrite précédemment. Cette structure est donc stable et mérite que l'on s'y intéresse de plus près.

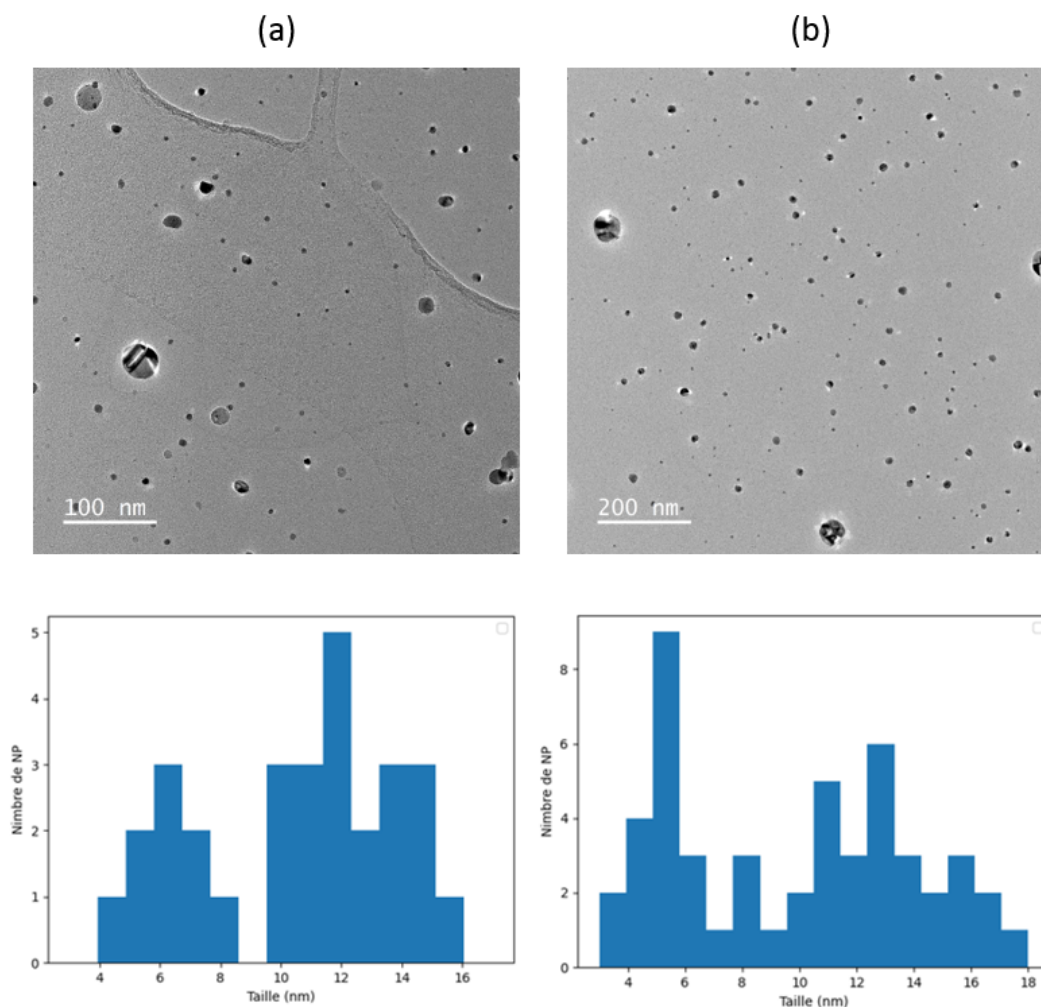


FIGURE 5.3 – Images HRTEM d'échantillon Ni<sub>3</sub>Al synthétisés à une température de 350°C recuit à 600°C dans un bâti sous vide pendant (a) 10 h et (b) 30 h ainsi que leurs histogrammes de taille associés.

### 5.1.2 Nanostructure des échantillons Ni-Al

A partir d'images à haute résolution il nous est possible de déterminer la structure de ces particules à l'aide de diffractions numériques. Pour ce travail, nous nous sommes concentrés sur deux compositions chimiques particulières, Ni<sub>3</sub>Al qui cristallise dans la phase L1<sub>2</sub> et NiAl qui prend la



forme de la phase B2 (ref chapitre 1 diagramme de phase). Le nickel et l'aluminium quant à eux, sont tout deux des métaux de type CFC.

Les Figures 5.4 (a) et (b) montrent deux exemples de nanoparticules brut de croissance : (a)  $\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$  et (b)  $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ , leur diffraction et leurs spectres EDX associés.

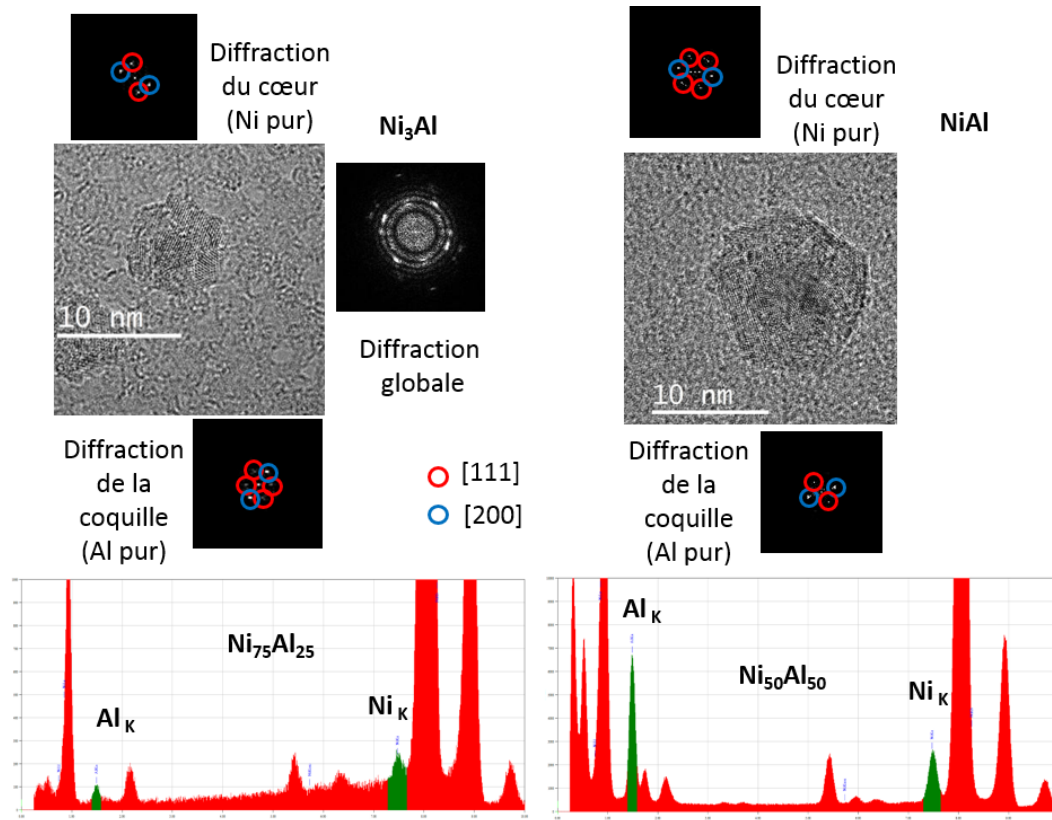


FIGURE 5.4 – Images HRTEM d'échantillon  $\text{Ni}_3\text{Al}$  et  $\text{NiAl}$  brut de croissance. Des diffractions de l'ensemble ainsi que de différentes parties spécifiques des NPs sont également visibles. Les EDX associés à chaque particule se trouvent en dessous de chacune d'entre elles.

Ces diffractions sont complexes en raison du fait que ces NPs sont polycristallines. Nous avons donc différentes orientations de différents cristaux qui se superposent. Cependant, nous pouvons tout de même discerner un détail important. Selon certaines directions, nous voyons parfois deux taches relativement proches. Ces taches sont trop proches l'une de l'autre pour être des réflexions d'un même matériau. En réalité, elles dénotent l'existence d'un autre phénomène, celui de l'épitaxie. En effet, lorsqu'un matériau croît sur un autre, les familles de plans de  $d_{hkl}$  les plus proches dans les deux matériaux seront parallèles entre eux. Ainsi, la diffraction montre deux taches (une pour la distance réticulaire du matériau épitaxié et le second pour celui qui sert de base à l'épitaxie) bien distinctes, et dans une même direction. De plus, en déterminant les distances réticulaires relatives à ces deux réflexions, nous avons mis en évidence qu'elles appartenaient à l'aluminium pur et au nickel pur.

Pour comprendre plus en détail nos observations, nous avons réalisé des diffractions locales,

sur certaines parties seulement de la particule, afin d'identifier la localisation des différents éléments. Il en ressort que la diffraction du coeur (plus sombre) correspond à celle du cristal de nickel CFC orienté selon l'axe de zone [110] avec par exemple un paramètre de maille mesuré de 1,81 Å pour les (200) du nickel (1.76 Å en théorie) et 2.37 Å pour la (111) (2.33 Å en théorie). A l'inverse, celle provenant de la coquille révèle que cette dernière est composée d'aluminium pur CFC. Les figures de diffractions caractéristiques pour les phases L1<sub>2</sub> et B2 n'ont ainsi jamais pu être observées. Ce coeur de nickel enrobé de sa coquille d'aluminium est toujours visible après recuit

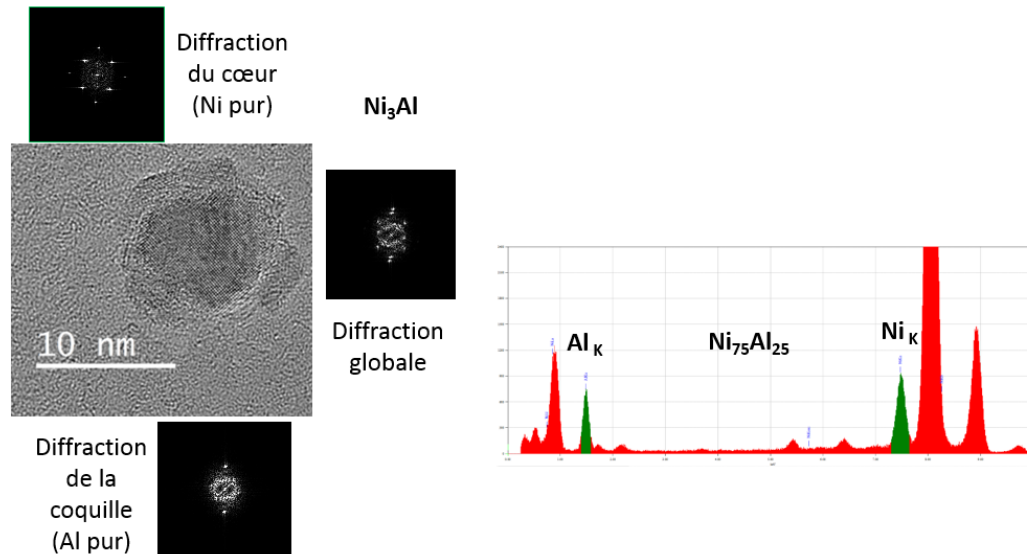


FIGURE 5.5 – Images HRTEM d'échantillon Ni<sub>3</sub>Al après un recuit de 10 h à 600°C. Des diffractions de l'ensemble ainsi que de différentes parties spécifiques de la NP sont également visibles. Le spectre EDX associé à la particule est également présenté.

comme nous pouvons le voir sur la Figure 5.5 qui met en avant un NP Ni<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub> après un recuit de 30h à 600°C. Le coeur apparaît comme un mono-cristal CFC de nickel.

Ces résultats montrent une ségrégation d'une intensité jamais vue entre le nickel et l'aluminium à l'échelle nanométrique. Ces deux métaux sont pourtant connus pour former dans le massif des alliages très stables (avec la phase B2 par exemple) et sur une plage de température importante (jusqu'à 1600°C).

## 5.2 Simulations numériques du système Ni-Al à l'échelle atomique

De manière analogue à notre étude sur le système Au-Cu, nous avons également voulu apporter un volet théorique à cette analyse afin de compléter nos découvertes. Toutefois, à ce stade, il n'est pas question de faire un travail complet comme ce fût le cas avec Au-Cu et le développement d'un potentiel interatomique. L'idée ici a été de choisir un potentiel interatomique de la littérature et de le tester sur les forces motrices qui sont cruciales à la ségrégation comme vu pour Au-Cu.

Pour ce faire, nous avons utilisé un potentiel empirique MEAM (Modified Embedded Atom Method) développé par MAHATA et collab. [2022]. pour décrire les alliages Ni-Al à l'échelle atomique.

Energie (J/m <sup>2</sup> )	(111)	(100)	(110)
$\gamma_{Ni}$ DFT	1.97	2.32	2.39
$\gamma_{Ni}$ MEAM	2.52	3.03	/
$\gamma_{Ni}$ Exp	2.01	2.42	2.36
$\gamma_{Al}$ DFT	0.82	0.96	0.99
$\gamma_{Al}$ MEAM	1.16	1.87	/
$\gamma_{Al}$ Exp	0.94	1.08	1.09

TABLEAU 5.1 – Énergies de surface pour les métaux purs nickel et aluminium pour différentes orientations. Les valeurs expérimentales sont tirées de L.VITOS et collab. [1998].

	a (Å)	B (Gpa)	C <sub>11</sub> (Gpa)	C <sub>12</sub> (Gpa)	C <sub>44</sub> (Gpa)
Ni Exp	4.04	187	259	151	131
Ni MEAM	4.04	187	247	147	125
Al Exp	3.52	79	97	70	32
Al MEAM	3.52	79	114	62	32

TABLEAU 5.2 – Propriétés physiques de du nickel et de l'aluminium déterminées expérimentalement par KITTEL [1995] et provenant du potentiel MEAM de MAHATA et collab. [2022] .

Nous nous sommes tout d'abord assuré de retrouver les propriétés massives des alliages Ni-Al. Dans le cas des métaux purs, on retrouve des propriétés structurales en bon accord avec des données expérimentales comme le montre la Table 5.2. De plus, la Table 5.1 le calcul des énergies de surface est également en bon accord avec des calculs DFT. Plus précisément, on retrouve bien la hiérarchie  $\gamma_{111} < \gamma_{100}$  mais surtout, nous constatons que les énergies de surface de l'aluminium sont deux fois plus petites que celle du nickel favorisant fortement la ségrégation de l'aluminium. Puis, nous avons calculé les énergies de ségrégation pour un atome de nickel placé successivement sur les cinq premiers plans d'une matrice de Al (Fig. 5.6 (a)). Le même procédé a été utilisé pour un atome d'aluminium dans une matrice de Ni (Fig. 5.6 (b)). Comme pour l'or dans les alliages d'or et de cuivre, nous constatons avec ces deux figures que l'aluminium a beaucoup plus tendance à ségréger vers la surface que le nickel, qui préfère rester au coeur. A noter tout de même que le potentiel MEAM tend à renforcer cet effet puisque les énergies de ségrégation sont bien plus marquées qu'en DFT.

Ainsi, de nombreuses forces motrices semblent être présentes pour expliquer la présence d'aluminium à la surface du nickel. Pour aller au-delà, nous avons effectué des simulations Monte Carlo à température finie à l'aide du code LAMMPS à partir de surfaces infinies et de NPs de différentes tailles et concentrations.

### Empilements de plans infinies orientées selon [100] NiAl

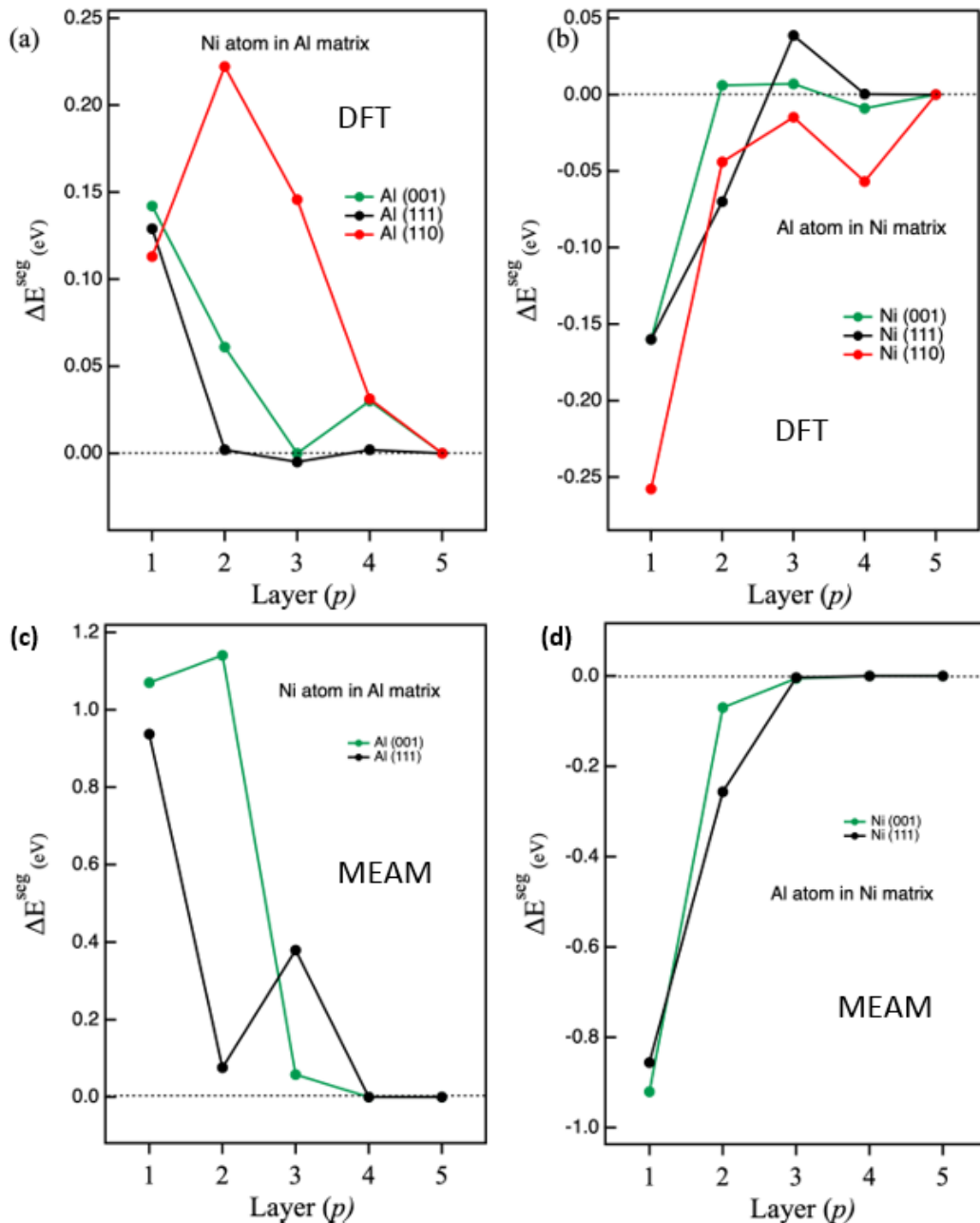


FIGURE 5.6 – Énergies de ségrégation calculées en DFT (a) d'un atome de nickel dans une matrice d'aluminium et (b) d'un atome d'aluminium dans une matrice de nickel pour les cinq premières couches d'un empilement de surfaces infinies selon (100). Les résultats pour le potentiel MEAM sont présentés en (c) et (d).

A l'aide de simulation Monte Carlo, des calculs sur des empilements de 16 plans infinis selon [100] ont été réalisés. Lors de l'étape initiale (Fig. 5.7 (a)), les deux éléments sont répartis de façon aléatoire ainsi qu'en quantité égale au sein de la structure. A l'étape finale (Fig. 5.7 (c)), nous constatons qu'une grande partie de l'aluminium a migré en surface, formant plusieurs couches d'aluminium pur. Ce résultat est surprenant lorsqu'on le compare au comportement macroscopique à l'échelle macroscopique. A cette composition, la phase NiAl apparaît clairement dans le diagramme de phase. Mais il semble aller dans le même sens que nos observations expérimentales.

tales.

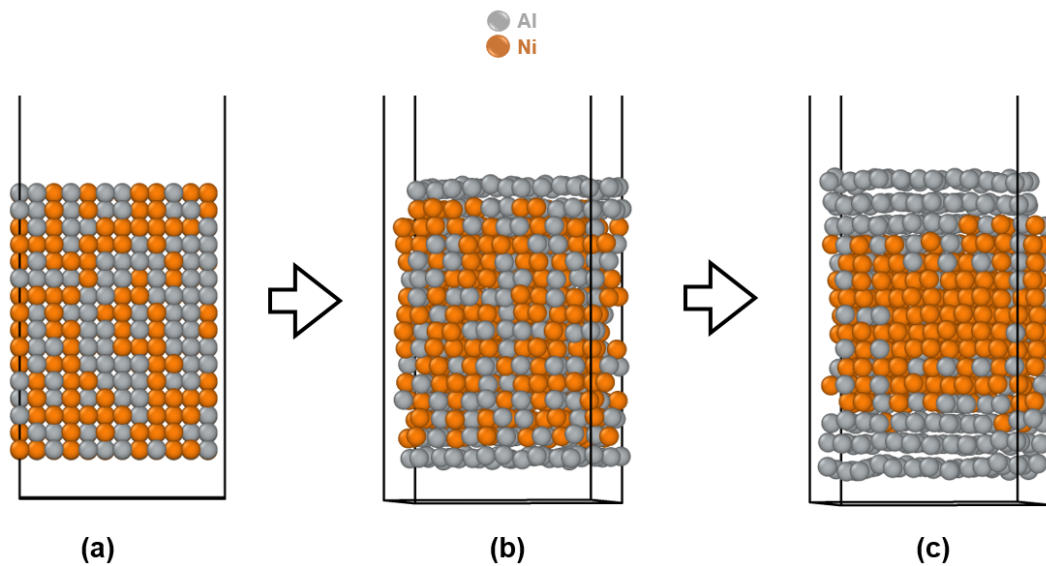


FIGURE 5.7 – Simulations Monte Carlo montrant l'évolution de la répartition d'atomes de nickel et d'aluminium au sein d'empilement de surfaces infinies selon [100] et de stoechiométrie NiAl. (a) Etat initial. (b) Etat intermédiaire. (c) Etat final.

### Nanoparticules octaédriques

Enfin, nous avons par la suite simulé les nanoparticules octaédriques NiAl et Ni<sub>3</sub>Al de différentes tailles (405, 1289 et 4033 atomes). Le résultat est encore plus spectaculaire. La Figure 5.9 montre que pour une NP de concentration NiAl, et quelque soit la taille considérée, la ségrégation de l'aluminium est très importante. Nous remarquons que l'immense majorité des atomes d'aluminium ont formé une coquille de plusieurs plans d'épaisseur autour d'un coeur nickel CFC, soit précisément ce que nous avons obtenue précédemment avec les surfaces infinies NiAl selon (100) (Fig. 5.7). Ce phénomène est d'autant plus fort avec une NP Ni<sub>3</sub>Al présenté sur la Figure 5.8, où la totalité de l'aluminium se retrouve en surface. Pour les deux figures, des vues en coupe ont été réalisées afin de pouvoir juger de la composition au coeur des NPs. Ces calculs ont été réalisés à 500 K, mais nous obtenons rigoureusement les mêmes résultats à une température de 300 K. Cet effet est bien plus fort que celui présent avec or-cuivre, où seuls les atomes d'or des couches proches de la surface ségrégeaient et où nous retrouvions la composition nominale dès le troisième plan sous la surface. De plus, ces calculs sont en parfaite adéquation avec nos observations au TEM et prouvent sans ambiguïté la formation d'une morphologie de type coeur - coquille dans les alliages Ni-Al à l'échelle nanométrique.

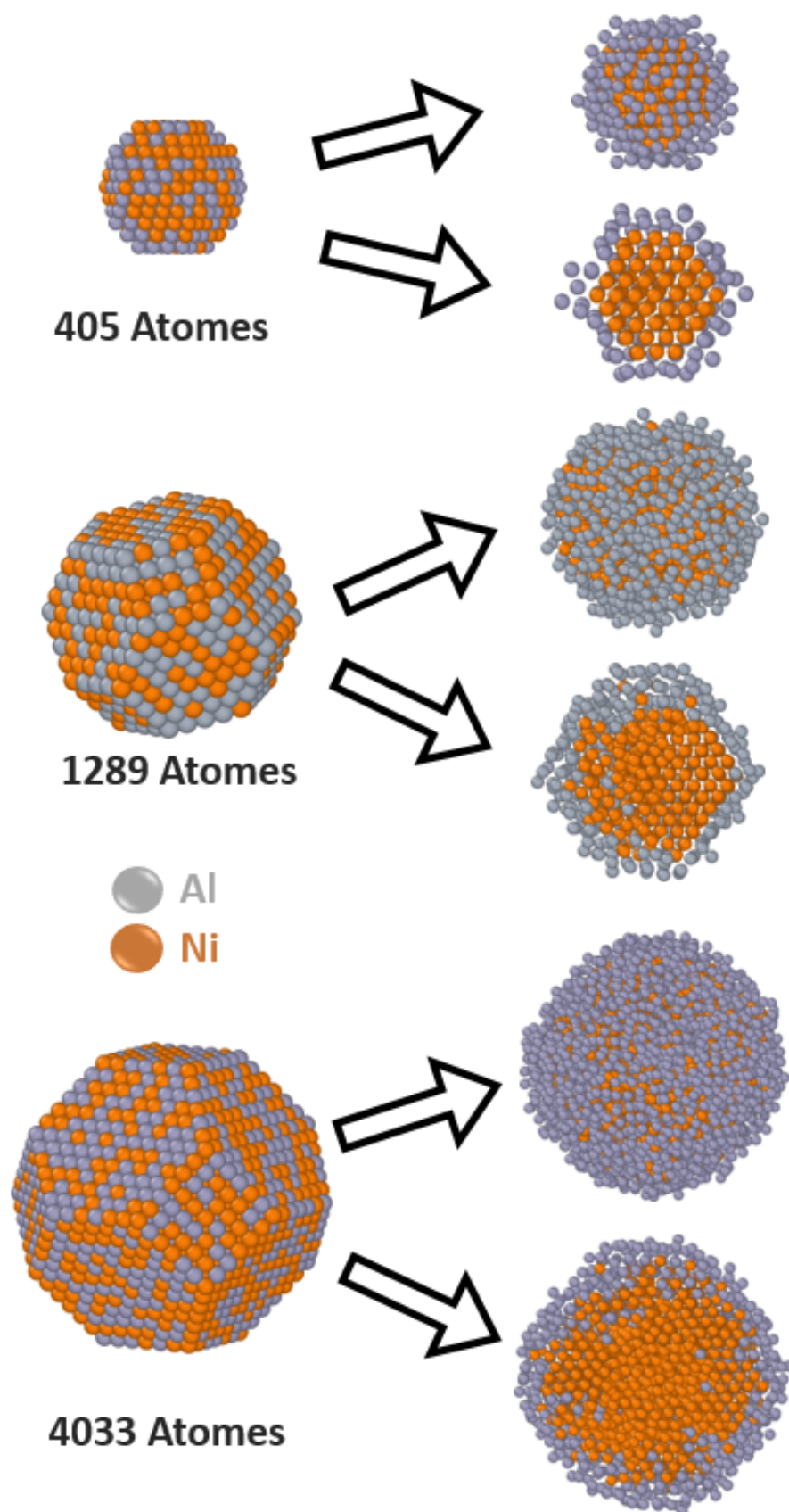


FIGURE 5.8 – Nanoparticules Ni<sub>3</sub>Al de 405, 1289 et 4033 atomes calculées à partir d'un potentiel MEAM provenant de MAHATA et collab. [2022] à 500 K.

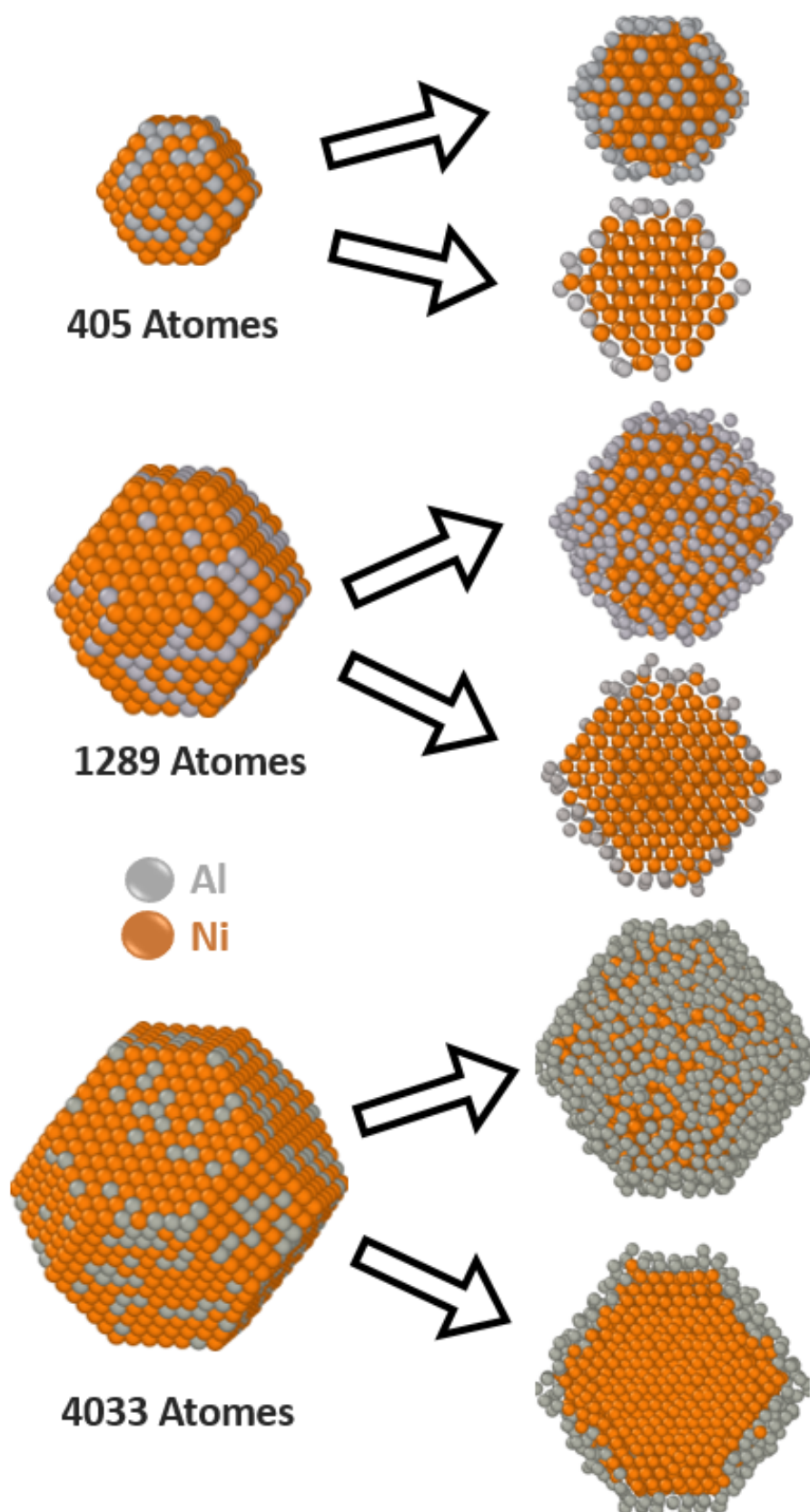


FIGURE 5.9 – Nanoparticules NiAl de 405, 1289 et 4033 atomes calculées à partir d'un potentiel MEAM provenant de MAHATA et collab. [2022] à 500 K.

### 5.3 Conclusion

Malgré la concision de ce chapitre, les résultats que nous présentons n'en demeurent pas moins surprenants et importants. Tout d'abord, nous avons réussi à mettre au point une méthode de croissance de nanoparticules Ni-Al permettant un contrôle fin de la compositions désirée. Puis, au travers de calculs et de caractérisations au TEM, nous avons montré qu'à l'échelle nanométrique, les matériaux de composition NiAl et Ni<sub>3</sub>Al, pourtant connues pour former des phases L1<sub>2</sub> et B2 stables sur de larges plages de température dans le massif, refusent de se mélanger en formant un système coeur (nickel) - coquille (aluminium). Cette structure apparaît comme thermodynamiquement stable, puisque résistant à de long recuits à 600 °C expérimentalement et étant la configuration finale des calculs Monte Carlo. L'utilisation de diffractions locales, déjà utilisées dans le cas de NPs AuCu, nous a permis de confirmer ces résultats en retrouvant les paramètres du nickel et de l'aluminium pur.

### 5.4 Références

- KITTEL, C. 1995, «Introduction to solid state physics», *New York*, vol. 7th ed, p. 186–202. [xv](#), [154](#)
- L.VITOS, A.V.RUBAN, H.L.SKRIVER et J.KOLLÁR. 1998, «The surface energy of metals», *Surface Science*, vol. 411, p. 186–202. [xv](#), [154](#)
- MAHATA, A., T. MUKHOPADHYAY et M. ZAEEM. 2022, «Modified embedded-atom method interatomic potentials for al-cu, al-fe and al-ni binary alloys : From room temperature to melting point», *Computational Materials Science*, vol. 201, p. 110 902. [xiii](#), [xv](#), [154](#), [157](#), [158](#)





# Conclusion

« »

---

## 5.5 Conclusion et perspectives

Ainsi, ces travaux ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes de ségrégation dans des nanoparticules bi-métalliques, décrits à une échelle plus fine pour certains (Au-Cu) et totalement nouveau pour d'autres (Ni-Al). Pour les nanoparticules Au-Cu tout d'abord, les résultats de nos calculs utilisant un potentiel SMA ont permis de retrouver des résultats similaires à ceux de la littérature sur les différences de ségrégation de l'or en fonction de l'orientation cristallographique sur le système massif. En effet, la saturation en or du plan de surface s'effectue à 30% d'or nominale pour une surface (110), à 50% pour une surface (100) et à 60% pour une surface (111). Ces résultats suivent le même ordre que les énergies de surface des orientations citées. Nous retrouvons également les différents comportements de ségrégation pour les phases ordonnées  $L1_2$  et  $L1_0$  et la phase désordonnée CFC. Dans le cas des phases ordonnées, la concentration d'or (et de cuivre) oscille en passant d'un plan à un autre. Ces oscillations proviennent en réalité de la structure de la phase  $L1_2$  et  $L1_0$ , et sont amplifiées pour les plans proches de la surface en raison de la forte ségrégation de l'or en surface. Les deux principales forces motrices expliquant cette ségrégation particulière sont l'énergie de ségrégation de l'or (supérieure à celle du cuivre) et la différence de taille des deux éléments considérés. Dans la phase désordonnée, où chaque site est équivalent, il n'y a donc pas d'alternance de plan pur d'or et de cuivre. La ségrégation d'or se passe donc seulement sur le plan de surface, avec un léger sous déficit d'or sur la sous surface en réaction, avant de retrouver une concentration homogène correspondant à la concentration nominale sur tous les plans suivants. Ainsi notre analyse a montré l'existence d'un profil de concentration allant des facettes vers le coeur de la NP, comme cela a été discuté dans le cas des surfaces infinies, démontrant qu'un tel mécanisme est toujours présent à l'échelle nanométrique.

Pour aborder cette étude expérimentalement, nous avons utilisé et optimisé une méthode de synthèse par voie physique développée à MPQ. En utilisant un morceau de NaCl monocristallin comme support d'épitaxie, puis en le dissolvant dans de l'eau distillée, nous avons synthétisé plusieurs échantillons Au-Cu de plusieurs compositions. Cette méthode nous permet de contrôler la densité, la taille, la forme et la composition des particules et des échantillons. Avec l'aide du Super TEM doté d'un correcteur sonde, nous avons été capables de développer une méthode permettant de mesurer la composition chimique de colonnes d'atomes pour au moins six plans successifs en partant de la surface des NPs octaédriques. Ces mesures, réalisées à l'aide d'un détecteur de photons X, montrent très clairement une ségrégation sur la surface et les premiers plans de NPs  $Au_3Cu$  et  $AuCu_3$  désordonnées et ordonnées (obtenues après des recuits) observés selon un axe de zone [110] à une échelle atomique inédite. De plus, en comparant ces mesures aux calculs effectués sur des NPs octaédriques de tailles similaires, nous montrons une excellente adéquation entre notre

potentiel SMA et les mesures expérimentales, démontrant par la même occasion, la précision de nos mesures ainsi que la puissance et la robustesse de notre potentiel semi-empirique composé de seulement quatre paramètres indexés sur des propriétés physiques élémentaires des matériaux. Ces résultats ont par ailleurs fait l'objet d'une publication dans le journal PRL en juin 2023.

Au détour de ces expériences sur Au-Cu, nous avons également pu observer un nouveau phénomène qui, à notre connaissance, n'a jamais été décrit auparavant. Dans la gamme de composition entre 40% et 60 % d'or permettant l'existence de la phase  $L1_0$ , les nanoparticules octaédriques s'arrangent dans une structure particulière. Tout d'abord, leur axe de zone est selon  $[100]$  contrairement aux NPs  $Au_3Cu$  et  $AuCu_3$ . Mais surtout nous avons pu mettre en évidence la présence de différents variants de la phase  $L1_0$  au sein d'une même particule d'environ 7 nm. L'un des variants (avec l'axe  $c$  de la structure quadratique  $L1_0$  perpendiculaire au substrat) occupe le coeur de la particule, et les deux autres ((avec l'axe  $c$  de la structure quadratique  $L1_0$  parallèle au substrat) s'organisent au niveau de la coquille et des plans  $(100)$ . Cette organisation singulière peut prêter à confusion car sa diffraction globale est identique à celle d'une structure  $L1_2$ . Pour l'analyser, il faut donc réaliser des diffractions localisées au niveau du coeur et de la coquille, pour distinguer les différents variants. Cette structure est stable puisqu'elle résiste à des recuits de plusieurs dizaines d'heures à plus de  $400^\circ C$ . De plus, cet arrangement coeur - coquille est également prédit par des calculs Monte Carlo basés sur un potentiel SMA qui ne prend pas en compte les contraintes liées à l'épitaxie ou à une trempe, ce qui atteste de sa réalité en temps que structure à l'équilibre thermodynamique. Bien que ce phénomène soit induit par l'anisotropie de la phase  $L1_0$ , cette structure n'a pas été observée dans d'autres systèmes comportant cette phase (comme CoPt ou AuPd). Pour tenter d'en comprendre l'origine, des calculs de contraintes mécaniques sont actuellement en cours.

Enfin, fort de notre maîtrise de la croissance et la caractérisation de matériaux connus comme Au-Cu, nous avons décidé d'entamer une étude préliminaire sur un nouveau matériau, très peu étudié sous forme de nanoparticules, le système Ni-Al. Nous avons déterminé les paramètres optimaux permettant la croissance par PLD de nanoparticules NiAl et  $Ni_3Al$  d'environ 5 nm. Leur forme n'est pas contrôlée comme pour Au-Cu en raison de l'absence d'épitaxie utilisée lors de la croissance. Toutefois, il nous a été possible d'observer un très fort effet de ségrégation de l'aluminium vers la surface pour les concentrations étudiées. Cet effet est de nature différente que dans le cas Au-Cu puisque qu'il amène à une séparation totale du nickel et de l'aluminium, formant un coeur composé du premier et une coquille composée du second. Ce résultat est surprenant, surtout lorsque l'on connaît le diagramme de phase à l'état massif des alliages Ni-Al, et de l'exis-

tence de phases très stables comme la phase B2 existant entre 45% et 55% de nickel. Des calculs à l'échelle atomique et à température finie sur des empilements de plans infinies ainsi que sur des nanoparticules octaédriques, montrent également cette séparation des deux éléments.

Bien que confirmant des mécanismes déjà décrits dans la littérature mais à une nouvelle échelle, une partie de ce travail appelle à davantage d'investigation sur certains points précis. La structure composée des différents variants de la phase  $L1_0$  et observée pour des concentrations proches de AuCu doit reposer sur un mécanisme de minimisation des contraintes mécaniques au sein de la particule. En effet, ce phénomène ne semble se produire qu'au-delà d'une certaine taille critique (6 nm). De plus, malgré une même phase  $L1_0$ , d'autres alliages connus (AuPd, CoPt) n'ont jamais arboré de telles structures. Ainsi, des analyses sur la répartition des contraintes au sein de ces NPs AuCu sont nécessaires pour expliquer les forces aboutissant à ce phénomène. La mise en évidence des mécanismes et forces conduisant à cette structure permettrait possiblement de prédire l'existence de ce système dans d'autres alliages. Concernant la ségrégation mise en évidence au cours de cette étude, avec l'avènement de l'intelligence artificielle dans le domaine de la microscopie électronique, il serait possible de tester des algorithmes, développés à MPQ et au LEM, sur de telles NPs pour extraire à partir d'une image HRSTEM une répartition chimique. Une telle avancée constituerait une grande première dans le domaine.

Pour Ni-Al, cette absence d'alliage aussi bien expérimentalement que théoriquement est surprenante. Bien que cette forte ségrégation de l'aluminium en surface ait déjà été observée pour du NiAl à très haute température et en présence d'oxygène, il n'a jamais été observé sur des NPs et à basse température. La relative absence d'oxyde d'aluminium et la présence d'aluminium pur dans la coquille de la particule posent aussi question. Pour y répondre, un potentiel inter atomique plus spécifique devra être établi afin de décrire plus finement ce système et de mieux quantifier les énergies de ségrégation, aspect fondamental pour ce qui nous intéresse ici. En pratique, cela signifie faire une étude aussi précise que celle effectuée pour Cu-Au allant des différentes surfaces jusqu'au NPs. Expérimentalement, des particules de formes contrôlées seraient un avantage considérable pour une analyse beaucoup plus précise de leurs surfaces. Des observations en STEM donnant accès à des cartographies chimiques à l'échelle atomique, ainsi que des analyses EELS, permettraient d'obtenir des informations cruciales pour mieux cerner les mécanismes sous-jacents à ce phénomène. Enfin, des expériences *in situ*, telles que des montées en températures sous vide et sous oxygène seraient également pertinentes afin d'établir l'évolution de cet alliage à l'échelle nanométrique ainsi que ses interactions avec l'extérieur en conditions réelles

