



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Akli M'hand Oulhadj-Bouira
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES APLIQUIES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE PREPARE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MASTER EN PHYSIQUE

OPTION

Physique des Matériaux et des Nanomatériaux

THEME

**Diffusion des rayons X et Morphologie des Nanoparticules :
application aux cas des nanoparticules mono et bimétalliques**

Présente par : BOUGHARDANI Kenza

Date de soutenance : le 24/09 /2017

<u>Président</u> :	M. SADOUN Mohamed Améziane	MCB	Univ Bouira
<u>Rapporteur</u> :	M. KHELFAH Hocine	MCB	Univ Bouira
<u>Examineurs</u> :	M. MADI Djamel	MCA	Univ Bouira
	M. BOUHDJER Lazher	MCB	Univ Bouira

L'année universitaire : 2016/2017

Dédicace

*C'est avec une grande joie que dédie ce modeste mémoire, à
tous mes proches particulièrement :*

A la mémoire des mes grandes parents

*A mon seul et unique abri d'enfance, à celle qui n'ai jamais
cessé de me lancer l'appel d'amour et tendresse, de me
soutenir dans les moments difficiles, la plus proche de mon
cœur :*

A ma très chère mère

*A celui qui m'a guidé vers la voie de la réussite, qui fait
l'impossible pour que me donne le courage et qui s'est sacrifié
pour me permettre poursuivre mes études jusqu'un à ce jour :*

A mon très cher père

*Mes parents aucun mot ne saurait témoigner de l'entendue
des sentiments que nous éprouvons à leur égard, nous
souhaitons que dieu leur préserve une long vie.*

A ma très chère sœur Lamia.

A toute ma famille.

A mes chères Amies.

Remerciements

Avant toute chose, nous remercions le Dieu, le tout puissant, pour nous avoir donnée la force et la patience.

Je voudrais particulièrement adresser mes remerciements à mon directeur de mémoire, Mr. KHELFAË Hocine enseignant à l'Université de Bouïra, pour ses conseils et ses encouragements.

Mon profond respect et mes vifs remerciements à Monsieur SADOUN Mohamed Améziane, enseignant à l'Université de Bouïra, a accepté de ma soutenance.

Mes sincères remerciements à Monsieur MADI Djamel et Monsieur Bouhdjer Lazher, enseignants à l'Université de Bouïra, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Enfin j'adresse tous mes chaleureux remerciements aux enseignants qui ont contribué à ma formation, pour leur dévouement et abnégation.

Listes des Figures

Chapite I

- Figure I.1 : a- Schéma montrant les faisceaux incident I_i , transmis I_t et réfléchi I_r pour un angle d'incidence α_i04
- Figure I.2 : Variation de la profondeur de diffusion en fonction de l'angle d'incidence.....06
- Figure I.3 : Géométrie en incidence rasante.....08
- Figure I.4: Représentation schématique de la géométrie de l'expérience de diffusion des rayons X en incidence rasante.....09
- Figure I.5 : Représentation schématique de la diffusion multiple d'une nanoparticule pour un rayonnement X en incidence rasante.....10
- Figure I.6 : Spectres GISAXS d'une particule sphérique sur un substrat de silicium ($R=2.5\text{nm}$) (a) dans la théorie de Born (BA), (b) dans le théorie DWBA à $\alpha_i = \alpha_c$; et les profils : (c) $I(qy)$ dans la direction parallèle, (d) $I(qz)$ dans la direction perpendiculaire par rapport au plan du substrat12
- Figure I.7: La diffusion par une assemblée de particules.....14
- Figure I.8 : Schéma comparant l'approximation de monodispersité locale LMA par rapport au découplage totale (DA) entre distance et taille, face à l'échantillon réel.....15
- Figure I.9: Vue perpendiculaire d'une nanoparticule de forme sphérique tronquée par un plan et vues dans le plan et hors du plan du substrat d'une nanoparticule coeur-coquille.....16
- Figure (I.10) : représentation schématique du facteur de forme d'une nanoparticule coeur/coquille.....16
- Figure (I.11) : (a) Image GISAXS in situ issue d'un échantillon $\text{Co}_6\text{Pt}_{33}$ ($7.23 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$) après dépôt à température Ambiante. (b) et (c) respectivement, coupe parallèle et perpendiculaire. En rouge intensité expérimentale, en noir le résultat de la simulation ($D = 2.26 \text{ nm}$, $H = 2 \text{ nm}$, $\Lambda = 3.59 \text{ nm}$).....19
- Figure (I.12) : Construction du diagramme de Voronoï, les nanoparticules sont représentées par des cercles gris. Le polygone vert est le polygone de Voronoï, et le carré rouge de côté Λ est l'approximation utilisée pour représenter la surface occupée par une nanoparticule20

Figure I.13: Schéma du dispositif expérimental.....	21
---	----

Chapitre II

Figure II.1 – Evolution de la morphologie du agrégat au cours de la croissance.....	25
Figure II.2 – Nanoparticules élaborées par la méthode Low Energy Cluster Beam Deposition.....	27
Figure (II.3) : Représentation schématique des différents modes de croissance.	29
Figure (II.4) : Représentation schématique des différents processus atomiques lors de la croissance par dépôt d'atomes.....	31
Figure (II.5) : Images MET illustrant les différentes étapes de la coalescence.....	33
Figure (II.6) : Photographie des différents modules du dispositif ultravide	35
Figure (II.7) : Photographie de l'enceinte de dépôt.....	36

Chapitre III

Figure (III.1) : (a) Images GISAXS d'un échantillon $\text{Co}_{67}\text{Pt}_{33}$ élaboré à température ambiante par dépôt simultané sur substrat de silicium couvert par une fine couche de carbone amorphe $Q = 7.23 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$: (b) coupes parallèle et perpendiculaire (suivant Q_y et Q_z respectivement) et ajustements théorique correspondants.....	41
Figure (III.2) : Evolution des intensités GISAXS 2D mesurées aux différentes températures de recuits de l'échantillon $\text{Co}_{67}\text{Pt}_{33}$	42
Figure (III.3) : Evolution des intensités GISAXS 1D suivant q_y et q_z aux différentes températures indiquées de l'échantillon $\text{Co}_{67}\text{Pt}_{33}$	43
Figure (III.4) : Evolution des intensités GISAXS 2D durant la croissance in situ et en temps réel des particules de Platine sur substrat de silicium couvert par une fine couche de carbone amorphe.....	45
Figure (III.5) : Résultats obtenus par ajustements des intensités expérimentales GISAXS. A gauche : évolution du diamètre (a) et des distance inter-nanoparticules (b) des nanoparticules de Pt et les ajustements (lignes continues) en loi de puissance correspondants. A droite (c) :	

évolution de la hauteur en fonction du diamètre des nanoparticules au cours du dépôt.....	46
Figure III.6 : Images MET et histogrammes de taille des nanoparticules de Pt (a et c) et des nanoparticules du dépôt séquentiel Pt ₃₂ @Co ₆₈ (b et d). La barre d'échelle sur les images MET	49
Figure (III.7) : Ajustements de l'intensité GISAXS($Q_{Co} = 12.06 \cdot 10^{+15}$ atomes) , à la fin de dépôt de cobalt, avec deux modèles. Courbe noire : modèle cœur-coquille, courbe Bleue : modèle alliage.....	50
Figure (III.8) : Evolution des intensités GISAXS 2D durant la croissance in-situ et en temps réel des particules de Platine@Cobalt sur substrat de silicium couvert par une fine couche de carbone amorphe.....	51
Figure (III.9) : Résultats obtenus par ajustements des intensités expérimentales GISAXS. (a) évolution du diamètre de Pt@Co en fonction de la quantité d'atomes déposée et les fits (lignes continues) en loi de puissance correspondant. (b) évolution de la hauteur en fonction du diamètre des nanoparticules Pt@Co au cours de dépôt de platine et de cobalt.....	51

Liste des tableaux

Tableau (III.1) : Paramètres morphologiques de l'échantillon Pt ₃₃ Co ₆₇ obtenus à la fin du dépôt et après recuits in situ à différentes températures.....	40
Tableau (III.2) : Paramètres morphologiques des nanoparticules de platine obtenus à partir des intensités GISAXS au cours du dépôt de platine.....	46
Tableau (III.3) : paramètres morphologiques des NPs de Pt et Pt ₃₂ @Co ₆₈ déterminés par analyse MET.....	48
Tableau (III.4) : Paramètres morphologiques des nanoparticules cœur-coquille de Pt@Co obtenus à partir des intensités GISAXS pour chaque heure de dépôt.....	52

Sommaire

Introduction générale1

Chapitre I : Théorie et méthodes expérimentales

I.1 La diffusion centrale des rayons X en incidence rasante 4

 I.1.1 Introduction4

 I.1.2 Géométrie du GISAXS et théorie DWBA.....7

 I.1.2.1 Géométrie en incidence rasante7

 I.1.2.2 Géométrie et théorie DWBA.....9

 I.1.3 Intensité diffusée.....12

 I.1.3.1 Cadre générale12

 I.1.3.2 Les approximations de découplage et de monodispersité locale.....14

 I.1.4 Facteur de forme15

 I.1.5 Fonction d'interférence.....17

 I.1.6 Analyse des données GISAXS à une énergie.....17

I.2 Dispositif expérimental20

I.3 Microscopie électronique en Transmission22

Chapitre II : La morphologie des nanoparticules

II.1 Introduction24

II.2 Elaboration26

 II.2.1 Les méthodes d'élaboration des nanoparticules26

 II.2.1.1 Méthode de synthèse chimique26

 II.2.1.2 Méthode de synthèse physique27

 II.2.2 Croissance des nanoparticules29

 II.2.2.1 Modes de croissance29

 II.2.2.2 Processus élémentaire de nucléation30

 II.2.2.3 Phénomènes de croissance et de coalescence.....32

 II.2.3 Dispositif de croissance34

II.2.3.1 La bati ultravide	34
Chapitre III : Croissance en temps réel des nanoparticules de CoPt	
III.1 Analyse in situ d'un co-dépôt de CoPt	39
III.1.1 Analyse de la morphologie de GISAXS.....	39
III.1.2 Effet de recuit thermique	42
III.2 Croissance en temps réel des nanoparticules de platine	44
III.3 Dépôt d'un temps réel des atomes de cobalt sur des nanoparticules de platine	47
III.4 Dépôt séquentiel PtCo.....	48
III.4.1 Dépôt séquentiel : particules d'équicomposition Co-Pt.....	48
III.4.1.1 Modèles morphologiques	48
Conclusion générale.....	54

Les matériaux de taille nanométrique présentent de nouvelles propriétés qui intéressent aussi bien la recherche fondamentale qu'appliquée [Henry, 1998]. Ces nouvelles propriétés peuvent être dues directement à la petite taille de l'objet, lorsqu'elle est comparable à une longueur caractéristique telle que la longueur d'onde de Broglie pour les électrons. Elles peuvent aussi résulter des caractéristiques structurales structure à l'échelle atomique de la composition, de la taille, de la forme et de l'arrangement spatial, souvent dépendantes des conditions d'élaboration. Actuellement les nanomatériaux métalliques suscitent un vif intérêt chez la communauté scientifique que ce soit de la part des chimistes ou des physiciens. En effet, la réduction de la taille des matériaux jusque l'échelle nanométrique peut induire de nouvelles propriétés physico-chimiques, ce qui rend l'étude de ces matériaux intéressante non seulement du point de vue fondamental mais aussi du point de vue des applications. Dans ce domaine, une attention particulière est accordée aux nanoparticules bimétalliques. Elles puisent leur importance dans le nombre de paramètres à contrôler pouvant conduire à des propriétés plus singulières. Des propriétés étroitement liées à l'espèce chimique des métaux mis en jeu, à la composition, à la structure cristalline ou non cristalline adoptée et à la répartition spatiale des deux espèces chimique dans la nanoparticule ou encore à l'environnement physico-chimique de chacun des atomes constituant la nanoparticule [Rakshit et Budhani, 2006]. Une répartition, dépendante du mode et des conditions de préparation, qui peut conduire à des configurations alliées, cœur-coquille ou à une autre forme de ségrégation.

L'objectif du travail de ce mémoire est d'étudier la morphologie des nanoparticules de PtCo obtenues par évaporation et dépôt sous ultravide. Le couplage de techniques comme la microscopie électronique en transmission et de la diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante nous a permis de combiner caractérisation morphologique chimique, à l'échelle globale et locale. Lorsque cela a été possible des analyses in situ et en temps réel, au cours de la formation et des traitements thermiques post élaboration, ont été menées.

Ce mémoire est composé de trois chapitres.

- Le premier chapitre est consacré aux aspects théoriques du GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) ainsi qu'aux méthodes expérimentales. tel que :

- La première partie de ce chapitre traite des outils théoriques nécessaires à l'interprétation des données de GISAXS. L'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA, Distorted Wave Born Approximation [Sinha et al., 1988]) permettant de traiter les

effets dus à l'incidence rasante est introduite ainsi que le problème général de la diffusion par une assemblée d'objets [Lazzari, 2002].

- La seconde partie présente le dispositif expérimental développé sur la ligne ID03 de l'ESRF et le principe du Microscopie électronique en Transmission.

- Le second chapitre aborde à la fois la description de la méthode d'élaboration des nanoparticules : Le dépôt d'atomes sous ultra vide, et la description des méthodes utilisées pour la caractérisation des nanoparticules.

- Dans le chapitre 3 sont présentés les résultats obtenus in-situ et en temps sur la morphologie des particules monométalliques et bimétalliques du cobalt et du platine permettant de définir la morphologie des nanoparticules en fonction des paramètres d'élaboration comme la température.

Chapitre *I*

Théorie et méthodes expérimentales

I.1 La diffusion des rayons X en incidence rasante

I.1.1 Introduction

Jusqu'à ces dernières années, la diffusion centrale des rayons X était toujours effectuée en mode transmission avec un faisceau parallèle et monochromatique. C'est une technique qui est sensible au contraste (ou fluctuation) de la densité électronique dans un matériau. Le faisceau incident arrive sur la surface en incidence rasante (α_i). Il est partiellement réfléchi et réfracté par la surface et une petite partie du faisceau est diffusée par la topographie de la surface (rugosité, agrégats supportés). Cette intensité diffusée est collectée aux petits angles, sur un espace angulaire de quelques degrés au voisinage des faisceaux réfléchis et réfractés [Leroy, 2004].

L'indice de réfraction des matériaux dans la gamme des rayons X étant inférieur à 1 ($n < 1$), l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la surface (α_i) est donc supérieur à l'angle de transmission du faisceau (α_t), impliquant ainsi l'existence d'un angle critique ($\alpha_c = \sqrt{2\delta}$ avec δ est la densité de diffusion électronique, de l'ordre de quelques dixièmes de degrés lorsque l'énergie se situe entre 5 et 20KeV) en dessous duquel le faisceau n'est plus transmis mais se propage sous la forme d'une onde évanescente parallèlement à la surface sur une profondeur de quelques nanomètres (figure I.1). Ainsi, pour $\alpha_i > \alpha_c$, le coefficient de réflexion diminue lentement, alors que le coefficient de transmission présente un maximum à $\alpha_i = \alpha_c$ du fait de la propagation de l'onde évanescente transmise parallèlement à la surface. Enfin, pour une incidence plus élevée $\alpha_i \gg \alpha_c$, l'intensité incidente est intégralement transmise ce qui permet une analyse du volume [Kataya, 2014].

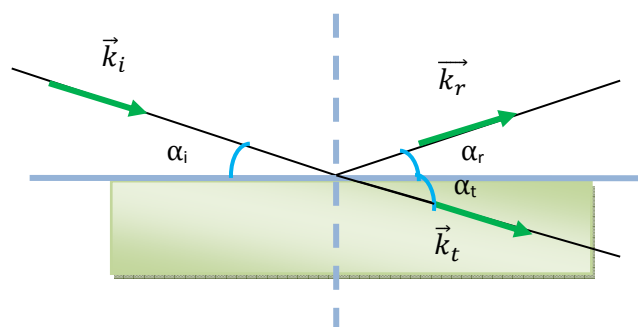


Figure I.1 : a- Schéma montrant les faisceaux incident I_i , transmis I_t et réfléchi I_r pour un angle d'incidence α_i [Babonneau, 2009].

Dans le domaine de longueur d'onde des rayons X, l'indice optique d'un matériau est complexe:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (I.1)$$

Les termes δ et β s'obtiennent par le calcul de l'amplitude transmise [James, 1958] :

$$\delta = \frac{N r_e}{2\pi} \rho \lambda^2 \frac{\sum_i n_i (z_i + \Delta f'_i)}{\sum_i n_i A_i} \quad (I.2)$$

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \rho \sum_i n_i \Delta f''_i \quad (I.3)$$

Avec $N = 6.022 \times 10^{23}$: nombre d'Avogadro

- $r_e = 2.82 \times 10^{-13}$ cm : rayon d'électron
- ρ : la densité du matériau
- λ : la longueur d'onde
- n_i : la fraction atomique de l'espace i
- z_i : le numéro atomique
- A_i : la masse molaire

Où $\Delta f'_i(\lambda)$ et $\Delta f''_i(\lambda)$ sont les termes de dispersion réelle et imaginaire du facteur de diffusion f_i variant avec la longueur d'onde.

L'indice de réfraction des matériaux dans la gamme des rayons X étant inférieur à 1, il existe un angle critique au dessous duquel une onde évanescente se propage parallèlement à la surface sur une profondeur de quelques nanomètres (figure I.2).

Dans ces conditions la diffusion par le volume est minimale, et la diffusion de surface exacerbée. L'angle critique étant usuellement de quelques dixièmes de degrés, les conditions expérimentales requises pour la géométrie en incidence rasante sont aujourd'hui accessibles notamment grâce aux sources de rayonnement synchrotron à faible divergence angulaire. Il peut paraître peu intuitif que l'on puisse discriminer les contributions spécifiques provenant de la surface étant donnée la grande profondeur de pénétration des rayons X [Leroy, 2004].

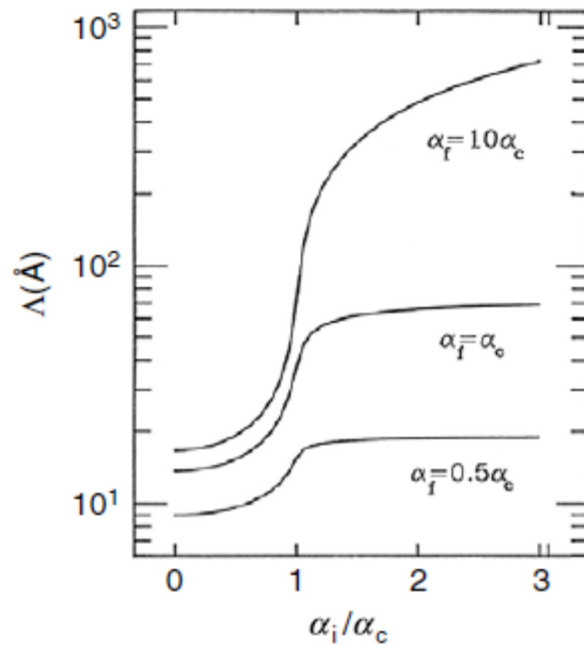


Figure I.2 : Variation de la profondeur de diffusion en fonction de l'angle d'incidence.

La figure I.2 présente la variation de profondeur de diffusion de l'angle d'incidence pour trois angles de sortie, égal à la moitié, une fois et dix fois l'angle critique, pour une surface de platine et longueur d'onde de 0,15 nm.

Quand $\alpha_i < \alpha_c$ le faisceau totalement réfléchi et une seule onde évanescente, qui désintègre sur des dizaines Å° , est présente au dessus de la surface, donc le profondeur de la diffusion est de quelques nm.

Quand $\alpha_i > \alpha_c$ pour la totale réflexion externe, l'onde transmise se propage dans la masse, ce que explique l'augmentation de la profondeur de diffusion à des centaines de nm [Renaud, 2009].

Finalement, à cause de la profondeur sondée variable en fonction de l'angle d'incidence, les rayons X peuvent caractériser la morphologie de surface aussi bien que des interfaces enterrées. Ainsi, la technique de diffusion centrale aux petits angles a émergé ces dernières années comme un outil puissant pour analyser la morphologie et la distribution, soit d'îlots sur un substrat, soit de particules enterrées. Cette technique se nomme en anglais Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering (GISAXS) [Revenant, 2006]. En 1989, les premières expériences de GISAXS furent réalisées avec une anode tournante par J. Levine [Levine et al., 1989 ; Levine et al., 1991] sur des dépôts d'or sur du verre. Elles furent poursuivies par

l'équipe de A. Naudon [Thiaudiere, 1996 ; Naudon et al., 1997 ; Naudon et al., 2000] pour caractériser des inclusions métalliques enterrées sous la surface. Les premières expériences in situ, en 1995, ont porté sur la croissance d'agrégats métalliques de Fe/MgO(001) [Lairson et al., 1995]. Plus récemment, le GISAXS a permis de caractériser des boîtes quantiques et des agrégats métalliques supportés [Holý et al., 2001 ; Metzger et al., 1999 ; Robach et al., 1999].

La technique GISAXS mesure l'intensité diffusée hors spéculaire (la réflectivité de rayon X hors spectre permet de sonder les fluctuations de la densité électronique parallèlement à la surface). Pour interpréter les clichés obtenus par GISAXS, l'approximation de Born (c'est-à-dire de diffusion simple) n'est généralement pas valable. En effet, le principe même de la technique est de mettre à profit l'effet de réflexion totale externe, un phénomène dépendant de la diffusion multiple, pour sonder les agrégats. Il est donc nécessaire de traiter la diffusion avec un formalisme approprié. La théorie dynamique des rayons X permet de dépasser cette difficulté, mais son utilisation est délicate et peu intuitive. Une approche plus simple est celle de l'approximation de Born de l'onde distordue ou DWBA. C'est une méthode de perturbation au premier ordre semblable à l'approximation de Born, mais avec un état de référence qui n'est pas l'onde incidente. Néanmoins, un développement au deuxième ordre a été proposé pour traiter la réflectivité et la diffusion hors-spéculaire par une rugosité de surface [de Boer, 1994].

I.1.2 Géométrie GISAXS et théorie DWBA

I.1.2.1 Géométrie en incidence rasante

Le faisceau incident de rayon X est caractérisé par un vecteur d'onde $\vec{k}_i = (\vec{k}_{\parallel}, \vec{k}_{\perp})$ défini par les angles θ_i et α_i respectivement dans et hors le plan de surface (figure I.3).

D'une façon similaire, le faisceau diffusé de vecteur d'onde \vec{k}_f est défini par les angles θ_f et α_f respectivement dans et hors le plan de surface. Le transfert de moment est défini par :

$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$. Il est de l'ordre de $0,01 \text{ nm}^{-1}$ à 1 nm^{-1} , ce qui permet de sonder des distances allant de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres dans l'espace réel. Il peut être exprimé de la manière suivante :

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos(\alpha_f) \cos(\theta_f) - \cos(\alpha_i) \cos(\theta_i) \\ \cos(\alpha_f) \sin(\theta_f) - \cos(\alpha_i) \sin(\theta_i) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{pmatrix} \quad (I.3)$$

Où λ est la longueur d'onde

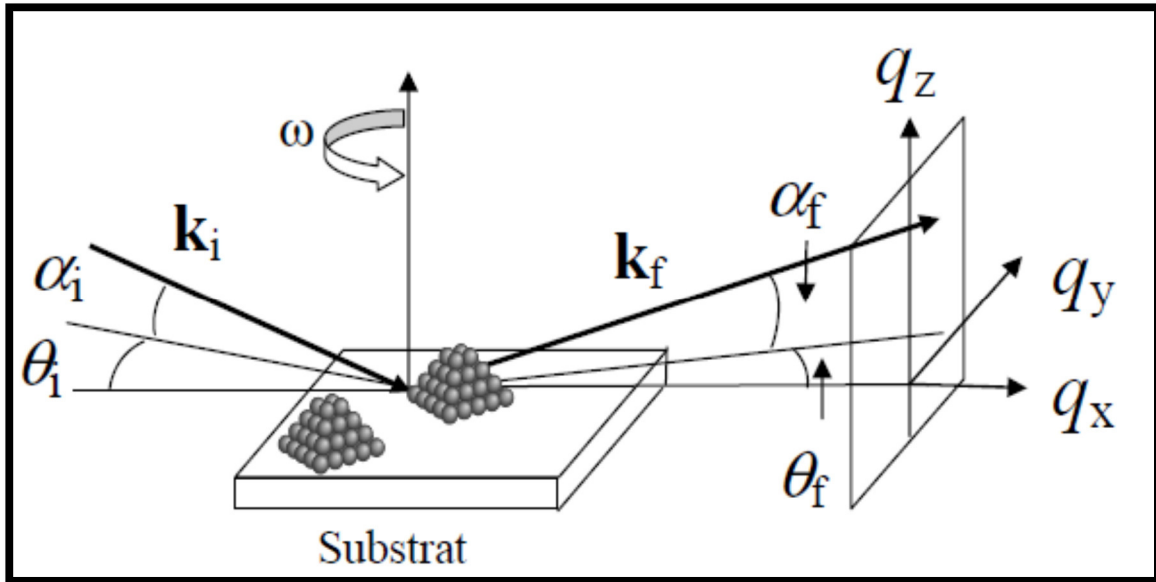


Figure I.3 : Géométrie en incidence rasante.

Le faisceau arrive sur la surface en incidence rasante avec un angle α_i par rapport à la surface et avec un angle θ_i par rapport à un axe choisi lié à l'échantillon et parallèle à la surface de l'échantillon. Les faisceaux transmis et réfléchis ne sont pas représentés ici. L'angle de rotation de l'échantillon autour de la normale à la surface est noté ω . L'intensité diffusée est enregistrée sur un plan en fonction des angles de diffusion θ_f et α_f respectivement dans et hors le plan de surface. Le moment de transfert est noté $\vec{q} = (\vec{q}_x, \vec{q}_y, \vec{q}_z)$ [Revenant, 2006].

I.1.2.2 Géométrie et théorie DWBA

Expérimentalement, l'analyse des agrégats se fait par irradiation de l'échantillon avec un faisceau de rayons X ($k_0 = 2\pi/\lambda$) en incidence rasante ($\alpha_i < \alpha_c$). Le vecteur est \vec{k}_i tel que

$$\vec{k}_i = k_0 \begin{pmatrix} \cos(\alpha_i) \\ 0 \\ -\sin(\alpha_i) \end{pmatrix} \quad (I.5)$$

Le signal résultant est récupéré par un détecteur bidimensionnel (caméra CCD (Charge Couple Device) développée par Princeton Instruments, de 1242×1152 pixels codé sur 16 bits et d'acceptance $65 \times 65 \text{ mm}^2$), placé à une distance (d) de l'échantillon et positionné perpendiculairement à son plan (figure I.4). Le signal enregistré par le détecteur est celui diffusé par les hétérogénéités de densité électronique à l'échelle nanométrique : la rugosité du substrat et les agrégats. Il est collecté au voisinage de l'origine du réseau réciproque sur un espace angulaire de quelques degrés.

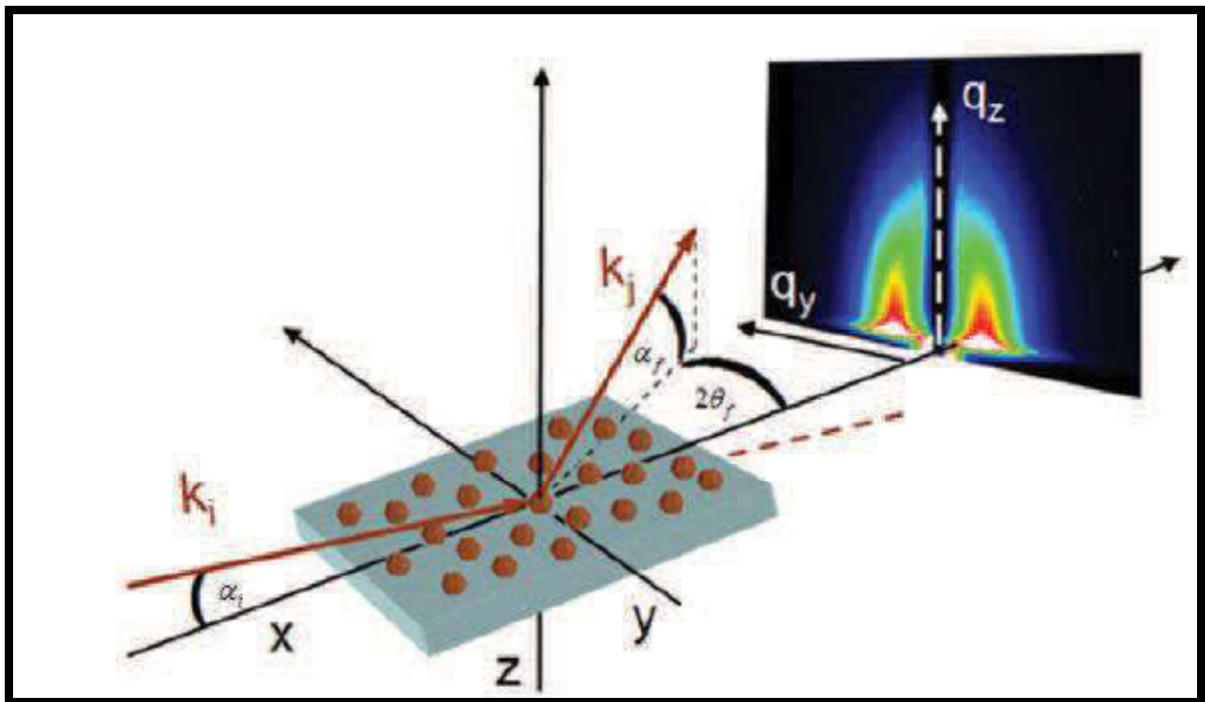


Figure I.4: Représentation schématique de la géométrie de l'expérience de diffusion des rayons X en incidence rasante.

L'analyse de la distribution de cette intensité diffusée en fonction des angles : d'émergence α_f par rapport à la surface et de l'angle $2\theta_f$ dans le plan (ou en fonction du vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$) permet d'accéder aux paramètres morphologiques des agrégats, principalement, dans notre cas : la taille (R), la hauteur (H), la forme et leur distribution spatiale (ou plus simplement la distance de corrélation entre particules Δ).

$$\vec{k}_f = k_0 \begin{pmatrix} \cos(\alpha_f) \cos(2\theta_f) \\ \cos(\alpha_f) \sin(2\theta_f) \\ \sin(\alpha_f) \end{pmatrix} \quad (I.6)$$

et donc

$$\vec{q} = k_0 \begin{pmatrix} \sin(\alpha_f) \cos(2\theta_f) - \cos(\alpha_i) \\ \cos(\alpha_f) \sin(2\theta_f) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{pmatrix} \quad (I.7)$$

La validité de l'approximation de Born est limitée à des grandes valeurs de l'angle d'incidence, elle est ainsi inadéquate pour interpréter le signal GISAXS des particules nanométriques supportées. En effet, le phénomène de réflexion totale (phénomène de nature dynamique) est immédiat lors de l'irradiation de l'échantillon avec un faisceau en incidence rasante. Donc pour le traitement des images GISAXS des agrégats supportés, on ne peut pas considérer uniquement la diffusion simple qui a pour référence (ou état initial) le faisceau incident k_i mais il faut tenir compte de différents processus de diffusion multiple par le substrat.

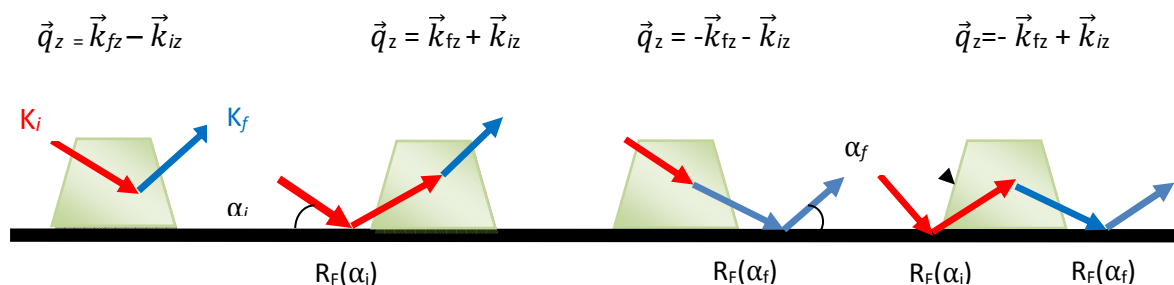


Figure I.5 : Représentation schématique de la diffusion multiple d'une nanoparticule pour un rayonnement X en incidence rasante [Rauscher 1999, Lazzari 2002].

L'approximation de Born de l'onde distordue (Distorted-Wave Born Approximation : DWBA) une théorie semi-dynamique, a pris compte de tous les effets de diffusion issus de différentes réflexions (figure I.5). Ainsi, un faisceau incident peut être diffusé directement par un agrégat/îlot selon $\vec{q}_1 = (\vec{q}_{\parallel}, \vec{k}_{fz} - \vec{k}_{iz})$, peut être réfléchi par le substrat avant d'être diffusé par un agrégat selon $\vec{q}_2 = (\vec{q}_{\parallel}, \vec{k}_{fz} + \vec{k}_{iz})$, peut être diffusé par un agrégat puis subir une réflexion par le substrat selon $\vec{q}_3 = (\vec{q}_{\parallel}, -\vec{k}_{fz} - \vec{k}_{iz})$ et enfin peut se réfléchir en premier lieu sur le substrat, puis être diffusé par un agrégat et se réfléchir une autre fois sur le substrat selon $\vec{q}_4 = (\vec{q}_{\parallel}, -\vec{k}_{fz} + \vec{k}_{iz})$ avec $\vec{q}_{\parallel} = \vec{q}_x + \vec{q}_y$. L'intensité diffusée s'écrit explicitement.

$$\begin{aligned}
 \varphi_{\text{DWBA}}(\vec{q}_{\parallel}, \vec{k}_{zi}, \vec{k}_{zf}) &= \varphi(\vec{q}_{\parallel}, \vec{k}_{fz} - \vec{k}_{iz}) \\
 &+ R(\alpha_i) \varphi(\vec{q}_{\parallel}, \vec{k}_{fz} + \vec{k}_{iz}) \\
 &+ R(\alpha_f) \varphi(\vec{q}_{\parallel}, -\vec{k}_{fz} - \vec{k}_{iz}) \\
 &+ R(\alpha_i)R(\alpha_f) \varphi(\vec{q}_{\parallel}, -\vec{k}_{fz} + \vec{k}_{iz})
 \end{aligned} \tag{I.8}$$

Ainsi l'intensité diffusée en théorie DWBA est fortement altérée (figure I.6) essentiellement dans le plan optique (plan xz contenant le vecteur d'onde du faisceau incident et celui du faisceau réfléchi) donc perpendiculairement à la surface en q_z . En plus d'une augmentation globale de l'intensité diffusée, la principale différence est l'apparition d'un maximum pic en $\alpha_i = \alpha_c$, appelé pic de Yoneda [Yoneda, 1963], qui a pour cause des effets d'interférences constructives entre les quarts processus de diffusion de la théorie DWBA. La seconde est la différence de position angulaire de minima de diffusion. Ce décalage angulaire est d'autant plus fort que la valeur de l'angle d'incidence α_i est proche de l'angle critique. On peut remarquer qu'il n'y a pas de décalage de la position des oscillations : hors du plan de l'échantillon (xy) si l'angle d'incidence est supérieure à $2\alpha_c$ et dans le plan q_{\parallel} quelque soit l'angle d'incidence.

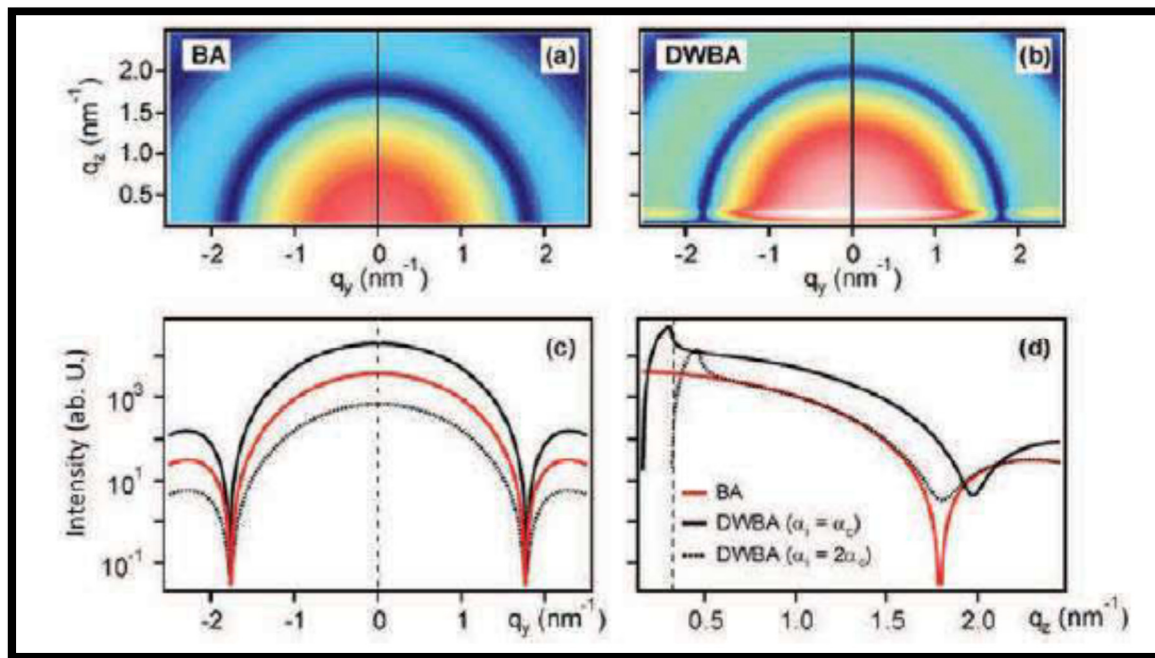


Figure I.6 : Spectres GISAXS d'une particule sphérique sur un substrat de silicium ($R=2.5\text{nm}$) (a) dans la théorie de Born (BA), (b) dans le théorie DWBA à $\alpha_i = \alpha_c$; et les profils : (c) $I(q_y)$ dans la direction parallèle, (d) $I(q_z)$ dans la direction perpendiculaire par rapport au plan du substrat [Andreazza 2012a, courtesy of D. Babonneau].

Ainsi l'interprétation des figures de diffusion GISAXS ne peut donc se faire qu'en prenant en compte ces effets. Ceci a pu être réalisé grâce au programme IsGISAXS de simulation et d'ajustement de données GISAXS (Lazzari 2002) disponible sur le site internet de l'ESRF ou de l'INSP [Lazzari IsGisaxs]. Un autre programme équivalent avec des fonctionnalités différentes (notamment pour les systèmes hétérogènes (particules, cavités...) en multicouches est également disponible [(Babonneau, 2010); (Babonneau FitGisaxs)].

I.1.3 Intensité diffusion

I.1.3.1 Cadre générale

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

$$(\vec{q}, E) = \int_v f_i(\vec{q}, E) n_i(\vec{r}) e^{-i\vec{r}\vec{q}} d\vec{r} \quad (\text{I.9})$$

Où la somme s'effectue sur tous les atomes diffuseurs i de densité atomique partielle n_i ayant un facteur de diffusion atomique $f_i(\vec{q}, E)$ [Tatchev, 2008]. Le transfert de moment entre les ondes incidente et diffusée est le vecteur de diffusion : $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ de module $|\vec{q}| = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$. \vec{k}_i et \vec{k}_f représentent respectivement les vecteur d'ondes incident et diffusé, 2θ est l'angle de diffusion et λ est la longueur d'onde des rayons X.

L'intensité diffusée s'écrit :

$$I(\vec{q}, E) = A(\vec{q}, E) \cdot A(\vec{q}, E)^* = |A(\vec{q}, E)|^2 \quad (\text{I.10})$$

Pour une assemblée de nanoparticules, l'intensité diffusée se déduit de la somme de toutes les amplitudes diffusées par chacune des nanoparticules à un facteur de phase près qui tient compte de leurs positions. L'amplitude diffusée par une nanoparticule est appelée « facteur de forme » qui n'est que la transformée de Fourier de sa forme. Le calcul statistique de l'intensité diffusée pour une assemblée des nanoparticules consiste à tenir compte des corrélations entre la forme, l'orientation et la taille des nanoparticules [Guinier et Fournet ,1955]. L'intensité diffusée est la somme d'un terme « cohérent » et d'un autre terme « incohérent ».

$$I(\vec{q}) = |\langle F(\vec{q}) \rangle|^2 S(\vec{q}) + I_{incoh}(\vec{q}) \quad (\text{I.11})$$

Où $\langle F(\vec{q}) \rangle$ représente le facteur de forme moyenné sur la distribution en taille : forme et orientation des nanoparticules, et $S(\vec{q})$ une fonction d'interférence : la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation spatiale des nanoparticules, dépendante de leurs positions (Figure I.7) .

I_h est le terme incohérent ou diffus qui rend compte de nombreux effets (d'incohérence spatiale ou temporelle, de désordre à différentes échelles) et notamment des différentes fluctuations de forme, de taille et d'orientation des nanoparticules : dans le cas des systèmes poly disperses, comme ceux obtenues par évaporation sous-ultravide le terme diffus ne peut être négligé.

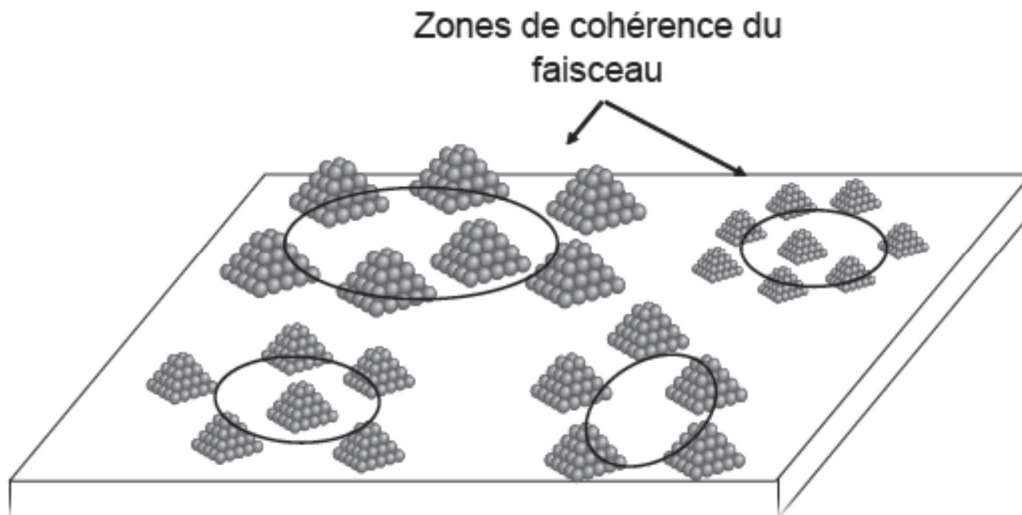


Figure I.7: La diffusion par une assemblée de particules.

I.1.3.2 Les approximations de découplage et de monodispersité locale

L'approximation de découplage

Cette approximation fait l'hypothèse que la distance entre les agrégats est indépendante de leurs morphologies (forme, taille, orientation). Dans les systèmes dilués (il n'y a pas d'interférences notables entre les ondes diffusées par les particules ($S(\vec{q}) \rightarrow 1$) et l'intensité totale ne dépend principalement que du facteur de forme des particules), cette approximation est correcte [Cabane, 1987].

$$I(\vec{q}) = \sum_{i=1}^n \langle A_i(\vec{q}) A_i(\vec{q}) \rangle + \sum_{i,j,i=1,j=1}^n \langle A_i(\vec{q}) A_j(\vec{q}) \rangle \langle e^{i\vec{q}\vec{r}_{ij}} \rangle \quad (\text{I.12})$$

D'où la relation classique de A. Guinier et G. Fournet [Guinier, 1955] en faisant la moyenne sur la distribution de taille (forme et orientation) et en introduisant le facteur de structure ou fonction d'interférence $S(\vec{q})$, qui est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des positions des agrégats.

$$I(\vec{q}) = |\langle \varphi(\vec{q}) \rangle|^2 S(\vec{q}_{\parallel}) + \langle |\varphi(\vec{q})|^2 \rangle - |\langle \varphi(\vec{q}) \rangle|^2 \quad (\text{I.13})$$

Le premier terme de l'intensité est le terme dit « cohérent ». Il provient de l'interférence constructive entre les ondes diffusées par les agrégats. Il se caractérise par des pics d'interférence révélant un ordre entre des nanoparticules voisins et par un minimum

d'intensité pour $q \rightarrow 0$. Le second terme dit « incohérent » est une signature de fluctuations de formes, tailles et orientations d'agrégats. Son maximum est localisé en $q_y = 0$.

L'approximation de monodispersité locale

Cette approximation suppose l'existence d'une corrélation entre les tailles et les séparations des particules voisines qui est vérifiée expérimentalement dans le cas de nucléation-croissance dans le mode Volmer-Weber piloté par la diffusion de surface des atomes.

Les nanoparticules voisines sont supposés avoir la même morphologie dans des zones spatiales au moins égales à la taille de cohérence du faisceau [Pedersen, 1994, 1997]. L'intensité diffusée $I(q)$ est alors la somme, pondérée par la distribution de tailles, des intensités diffusées par des domaines des nanoparticules ayant la même morphologie.

$$I(\vec{q}) = |\langle \varphi(\vec{q}) \rangle|^2 S(\vec{q}_{\parallel}) \quad (\text{I.14})$$

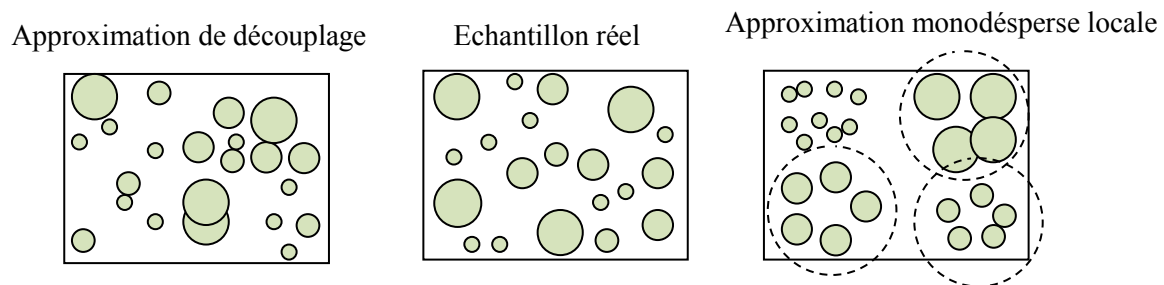


Figure 1.8 : Schéma comparant l'approximation de monodispersité locale LMA par rapport au découplage totale (DA) entre distance et taille, face à l'échantillon réel [Lazzari, 2004].

Cette hypothèse sur le système est très forte et ne se justifie que dans des cas très particuliers. Cependant cette expression est largement utilisée pour calculer l'intensité diffusée dans divers systèmes et permet en général d'obtenir des ajustements meilleurs qu'avec l'hypothèse de découplage.

I.1.4 Facteur de forme

Mathématiquement, le facteur de forme qui est la transformée de Fourier de la densité électronique d'un agrégat, est une fonction qui décrit la décroissance de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion. Pour des agrégats supportés, la forme est normalement tronquée par le substrat par un mécanisme de nucléation hétérogène où la hauteur H de

l'agrégat est plus petite que sa dimension latérale (le diamètre : $D=2R$). Dans le cas d'une sphère tronquée de rapport d'aspect : $A_f = H/R$

$$F(\vec{q}, R, H) = e^{iq_z(H-R)} \int_{R-H}^H 2\pi R_z^2 \frac{J_1(q_y R_z)}{q_y R_z} e^{iq_z^z dz} \quad (1.15)$$

Avec le volume
$$V = \pi R^3 \left[A_f - \frac{1}{3} - \frac{1}{3} (A_f - 1)^3 \right]$$

J_1 étant la fonction de Bessel au premier ordre $R_z^2 = R^2 - Z^2$, R et H sont respectivement le rayon et la hauteur de la nanoparticule. ($0 < H/R < 2$). [J. S. Pedersen 1997, Lazzari 2002]

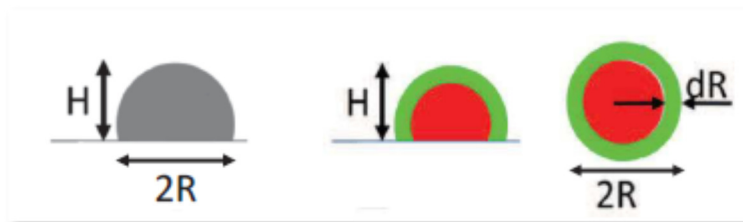


Figure I.9: Vue perpendiculaire d'une nanoparticule de forme sphérique tronquée par un plan et vues dans le plan et hors du plan du substrat d'une nanoparticule cœur-coquille.

Pour une nanoparticule cœur-coquille supportée (voir figure I.10), le facteur de forme totale F_{c-sh} est une combinaison des deux facteurs de formes du cœur F_c de rayon $(R - dR)$ et de la coquille F_{sh} de rayon dR , considérés sphériques, tel que [(Lazzari 2002)] :

$$F_{c-sh} = \tau \cdot F_{sh} - \tau \cdot F_c + F_c$$

Figure (I.10) : représentation schématique du facteur de forme d'une nanoparticule cœur/coquille.

Avec $\tau = \frac{n_{sh}^2 - 1}{n_c^2 - 1}$, n_{sh} et n_c sont respectivement les indices de réfraction de la coquille et du cœur. Le modèle précédent est utilisé pour simuler la morphologie des nanoparticules bimétalliques Pt@Co.

Dans le cadre des approximations de monodispersité locale ou de découplage, le facteur de forme et le facteur de structure doivent être calculés pour évaluer l'intensité diffusée.

I.1.5 Fonction d'interférence

La modélisation de la fonction d'interférence dépend du degré d'ordre spatial du système étudié. Pour un ordre à longue portée (particules préparées par épitaxie), le modèle d'un réseau à 2D est justifiable. Par contre, lorsque l'ordre dans le système est de courte portée, il est conseillé d'utiliser la fonction de corrélation de paires de la position des particules. Enfin pour un système d'ordre partiel (système intermédiaire entre un réseau régulier et un système complètement désordonné), Hosemann a développé le modèle du paracristal à 1D [Hosemann, 1962]. Dans le cadre de ce modèle, le désordre est cumulatif et la fonction d'interférence est la transformée de Fourier d'une autocorrélation de paires construite de proche en proche par des considérations statistiques [Guinier, 1963].

Pour un désordre de type gaussien :
$$(P(x) = \frac{1}{w\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\Lambda)^2}{2w^2}})$$
 (I.16)

La fonction d'interférence $S(q)$ est telle que :

$$S(q) = \frac{1 - e^{-q^2 w^2}}{1 + e^{-q w^2 - 2e^{-\frac{q^2 w^2}{2}}} \cos(q\Lambda)} \quad (\text{I.17})$$

Où Λ est la distance inter-particules moyenne et w est la largeur de la distribution des distances entre deux particules.

I.1.6 Analyse des données GISAXS à une énergie

L'analyse des données de GISAXS se fait en deux étapes (figure I.11). Les paramètres morphologiques du dépôt (formes, tailles, distances. . .) sont ajustés simultanément sur deux coupes expérimentales grâce au programme IsGisaxs [Lazzari, 2002]. L'une est effectuée selon la direction parallèle à la surface (q_y), juste après le maximum d'intensité en q_z (maximum d'intensité (Yoneda)) et l'autre est effectuée perpendiculairement à la surface à la position du pic d'interférence en q_y . Ensuite une image GISAXS 2D peut être simulée avec les paramètres ajustés et confrontée au cliché expérimental. Le travail de simulation et d'ajustement est réalisé sur ces coupes à l'aide du logiciel IsGISAXS [Lazzari, 2002] qui permet d'utiliser le cadre théorique le plus approprié dans notre cas : la théorie DWBA

(Distorted Wave Born Approximation) [Rauscher, 1995]. L'ajustement des données expérimentales avec les simulations permet de déduire les paramètres suivants : Diamètre (D), Hauteur (H) et distance inter-particules (Λ). La distance interparticules est déduite de la fonction d'interférence qui ne varie que suivant q_y puisque les nanoparticules sont supportées sur la surface et qu'il n'y a pas de corrélations inter-particules suivant q_z . La fonction de forme contient les paramètres D suivant q_y et H suivant q_z . On remarque donc que la section suivant q_y contient la variation du facteur de forme et du facteur de structure, ce qui rend la détermination de D et de Λ plus difficile que celle de H . L'ambiguïté peut être levée si on dispose des sections q_y sur une grande échelle en q_z . En effet la fonction d'interférence devient rapidement constante et la variation aux grandes valeurs de q est uniquement liée au facteur de forme.

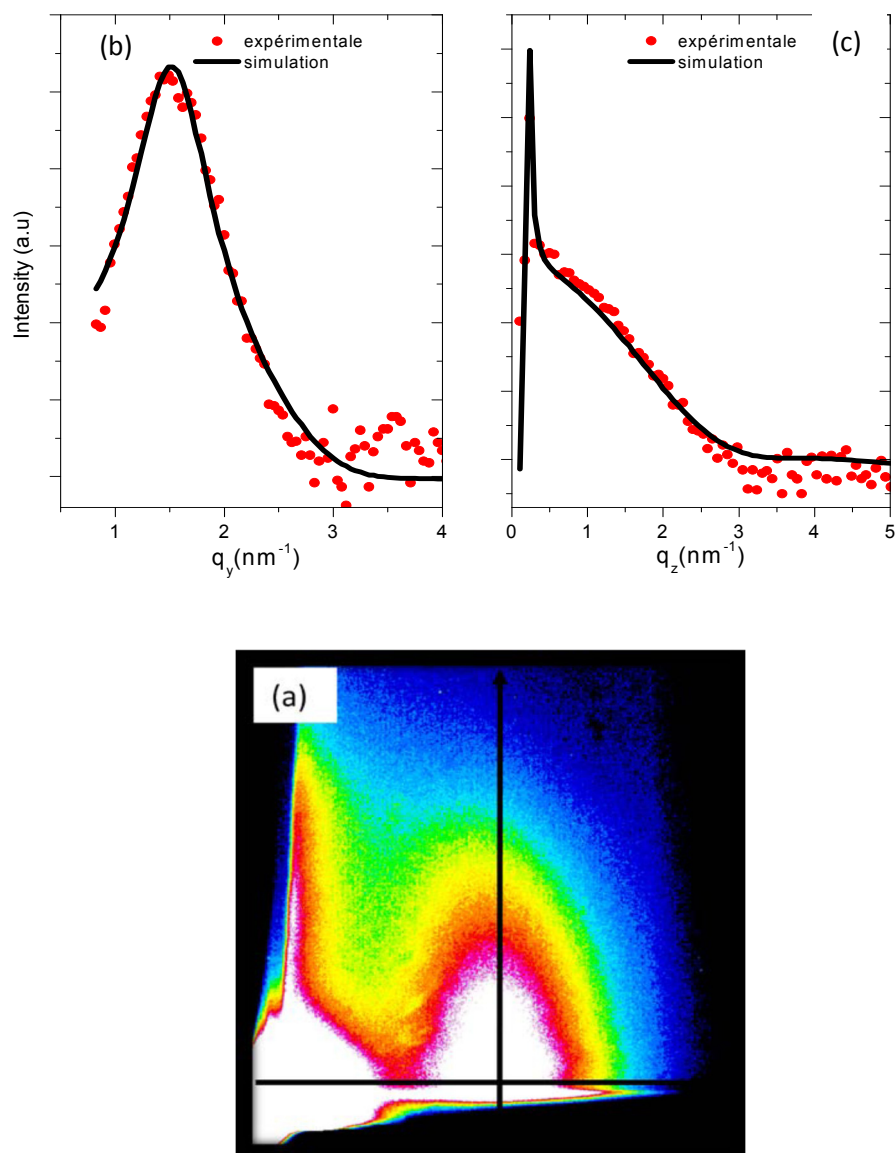


Figure (I.11) : (a) Image GISAXS in situ issue d'un échantillon $\text{Co}_{67}\text{Pt}_{33}$ ($7.23 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$) après dépôt à température Ambiante. (b) et (c) respectivement, coupe parallèle et perpendiculaire. En rouge intensité expérimentale, en noir le résultat de la simulation ($D = 2.26 \text{ nm}$, $H = 2 \text{ nm}$, $\Lambda = 3.59 \text{ nm}$).

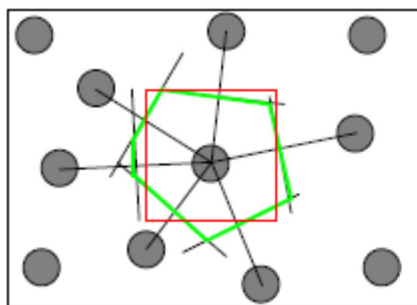


Figure (I.12) – Construction du diagramme de Voronoï, les nanoparticules sont représentées par des cercles gris. Le polygone vert est le polygone de Voronoï, et le carré rouge de côté Λ est l'approximation utilisée pour représenter la surface occupée par une nanoparticule.

À partir de Λ il est possible d'estimer le nombre de nanoparticules par unité de surface d , pour cela nous avons supposé que le polygone de Voronoï (voir schéma de la figure I.12) est un carré dont les côtés ont une longueur d . La référence suivante fournit une description des applications possibles des diagrammes de Voronoï [Okabe, 2000]. Sur la figure (I.12) on remarque que l'aire du carré est proche de celle du polygone de Voronoï, ce qui signifie que l'approximation est valable. La densité des nanoparticules d est alors égale à $\frac{1}{\Lambda^2}$. La coalescence statique est à l'origine de la formation de nanoparticules ramifiées, la détermination de leur diamètre est alors moins évidente que lorsque leur forme est sphérique.

I.2 Dispositif expérimental

La petite quantité de matière sondée conjuguée à la faible section efficace de diffusion des rayons X explique la nécessité d'utiliser le rayonnement synchrotron. Les expériences ont été réalisées sur la ligne ID03 du synchrotron ESRF de Grenoble. Ce dispositif, dédié à l'étude des surfaces et des interfaces, permet de réaliser la croissance de nanoparticules par évaporation sous ultravide, tout en caractérisant les échantillons par diffusion des rayons X en incidence rasante (voir figure I.13). Deux techniques sont disponibles sur cet instrument : GISAXS et GIXD. Le principe de l'expérience consiste à éclairer la surface d'un échantillon au cours de son élaboration sous ultravide et à collecter l'intensité diffusée à la fois aux petits angles (GISAXS) et aux grands angles (GIXD).

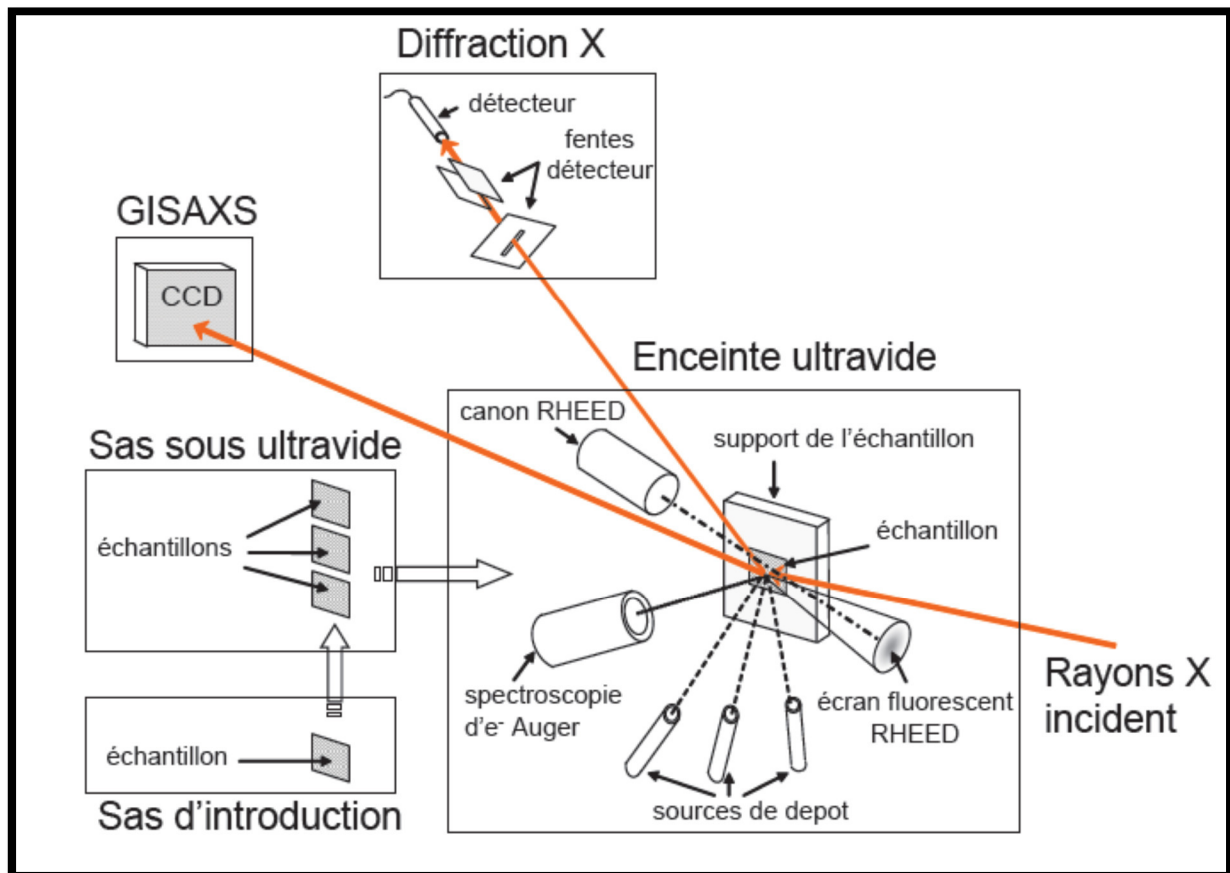


Figure I.13: Schéma du dispositif expérimental.

Dans ce travail l'énergie du faisceau est de 20 keV soit une longueur d'onde de 0.6 nm. Le dispositif permet de chauffer le porte échantillon et donc d'effectuer des recuits ou des croissances en température

La ligne de lumière ID03 à ESRF

ID03 est une ligne de transmission ondulée dédiée aux surfaces et aux interfaces des caractérisations structurales. La ligne de feu peut être utilisée pour effectuer des études de cristallographie en surface statique ou pour étudier les processus sur les surfaces en temps réel. L'énergie du photon est en permanence réglable entre 5 et 24 keV, ce qui permet d'effectuer des mesures à la résonance pour une grande partie des éléments.

I.3 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission est une technique fréquemment utilisée dans le domaine des nanomatériaux et plus particulièrement dans le domaine des nanoalliages. Les fonctionnalités des microscopes se sont enrichies au cours du temps et permettent actuellement, par l'analyse simultanée des phénomènes d'interactions entre les électrons et la matière, d'analyser la morphologie bi ou tri dimensionnelle et la composition d'un échantillon avec le même instrument avec souvent une résolution atomique. Une particularité majeure de cette technique est qu'elle permet l'analyse locale d'un échantillon, à l'échelle de la particule individuelle et est donc très complémentaire d'autres techniques comme la diffusion des rayons X [Williams, 1996]. Dans un microscope électronique en transmission, le principe consiste à illuminer un échantillon mince par un faisceau d'électrons. Le faisceau d'électrons est généré et accéléré par un système d'illumination composé de la source électronique, d'une anode portée à un potentiel pouvant aller jusque plusieurs centaines de kV. Un système de lentilles électromagnétiques permet de dévier ou focaliser les électrons et de contrôler la taille de sonde et l'angle de convergence du faisceau. L'échantillon est placé au sein de la lentille objective qui va permettre l'obtention de deux informations, la figure de diffraction qui est dans le plan focal arrière de la lentille et l'image agrandie qui est dans le plan image de cette même lentille. Les lentilles intermédiaires ou de projection placées après la lentille objectif permettent de projeter sur un écran phosphorescent soit la figure de diffraction, soit l'image agrandie. Cet instrument permet l'obtention d'images avec un grandissement pouvant aller à plus de 1 000 000 pour certains microscopes. La valeur la plus pertinente est davantage la résolution de l'appareil que son grandissement.

CHAPITRE II

La morphologie des nanoparticules

II.1 Introduction

Les nanoparticules deviennent des objets d'utilisation courante dans de multiples applications industrielles ou médicales. Elles continuent également de susciter un grand nombre que ce soit pour leur synthèse, caractérisation morphologie, optique magnétique ou électrique[Goudeau, 2009].

Les études dans le domaine des nanoparticules (Une nanoparticule est un assemblage de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes, soit un objet d'une taille de l'ordre du nanomètre) se situent donc à une échelle entre la matière macroscopique et les atomes ou molécules. Par leur taille, ces objets possèdent des propriétés qui peuvent être différentes des matériaux macroscopiques [Penuelas, 2009]. Ces propriétés sont fortement liées à la structure cristalline des nanoparticules qui elle-même dépend de leur taille et de leur morphologie. Un des exemples les plus connus est celui de l'or. En effet sous sa forme macroscopique ce métal est chimiquement inerte [Hummer, 2002], alors que sous forme de nanoparticules, l'or agit comme un catalyseur permettant d'oxyder le monoxyde de carbone [chen, 2005 et volmer, 1926]. Il en va de même dans le domaine de l'optique, où la réduction de la taille de métaux nobles crée une bande d'extinction modulable avec la taille.

L'emploi des particules métalliques finement divisées permet d'améliorer le rendement réactionnel du catalyseur en maximisant le rapport de la surface utile sur le volume du matériau. A titre d'exemple une particule de cobalt de 1.6 nm de diamètre, possède 60% d'atomes en surface [Balleto, 2002b].

Un nanobjet issue d'un matériau massif de structure cristalline est donc métastable. Son évolution vers l'état d'équilibre thermodynamique est régie à la fois par une maximisation de la coordination moyenne des atomes et une minimisation de l'énergie libre de surface. La minimisation de l'énergie de surface des petites particules tout en les rendant les plus sphériques possibles est l'idée de base du théorème de Wulff (Les facettes d'un polyèdre de Wulff vérifient la relation dite de Miller :

$\sigma_i \cdot S_i / h_i = \text{constante}$, avec σ_i , S_i et h_i qui sont respectivement la tension de surface d'une facette, l'aire de la facette i et la distance entre la facette i et le centre de la particule). Toutefois des études récentes indiquent que l'activité catalytique dépend très fortement de la taille et de la forme des nanoparticules ainsi que de la nature du support [Somorjai, 1994 et Haruta, 1997].

Certains métaux ont des structures variables en fonction de la température et de la pression. La taille influe également fortement sur la morphologie. La figure II.1 présente l'évolution de la morphologie d'un cluster en fonction de sa taille, allant de l'octaèdre au cube pour une structure cfc.

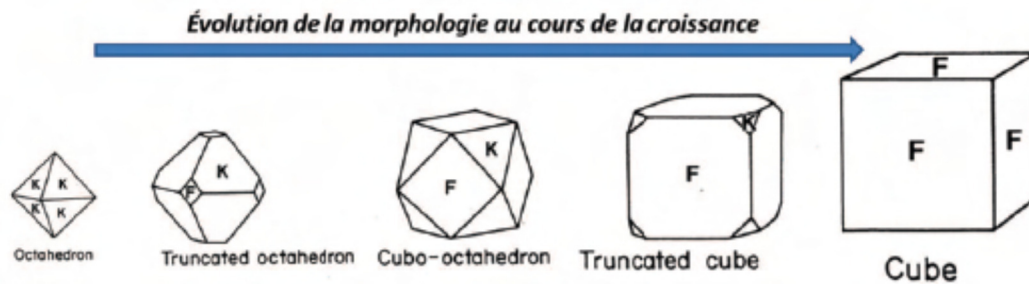


Figure II.1 – Evolution de la morphologie cluster au cours de la croissance.

D'un point de vue expérimental [Andreazza, 2012a], l'intérêt s'est d'abord concentré sur les méthodes de fabrication de ces nanoparticules avec une caractérisation de morphologie. Mais devant la diversité des résultats très dépendants de la méthode de fabrication, les efforts se sont concentrés sur le contrôle de la distribution en taille des nanoparticules conduisant à des études fondamentales permettant de comprendre certains mécanismes physiques spécifiques de l'échelle nanoscopique. Pour notre part, nous avons choisi une technique de fabrication (l'évaporation sous ultravide) modulable, permettant un contrôle reproductible de la taille, de la distribution, de la densité et de la composition des nanoparticules de CoPt.

II.2 Elaboration

II –2.1 Les méthodes d'élaboration des nanoparticules

Si l'on veut aborder la propriété des objets de taille nanométrique, deux approches s'offrent à nous : l'approche top-down ou l'approche bottom-up.

On rappelle que dans le premier cas, on considère l'évolution des propriétés d'un échantillon partant d'une taille macroscopique pour aller vers une dimension nanométrique.

Dans le deuxième cas, l'on part des propriétés des atomes et des molécules qui varient de façon discrète avec le nombre d'atomes et l'on fait grossir l'objet jusqu'à ce que cette discrétisation s'estompe pour laisser place à des variations continues : le paramètre pertinent devient la taille et non plus le nombre exact d'atome que contient l'objet. Dans cette approche on trouve deux catégories: Les méthodes d'élaboration par voie chimique et celles par voie physique [Lahmani, 2012].

II –2.1.1 Méthode de synthèse chimique

Les méthodes chimiques sont simples à manipuler et permettent souvent d'obtenir des nanomatériaux en grande quantité. Elles permettent d'obtenir des nanoparticules libres à l'état de poudres relativement faciles à disperser dans un liquide. Les plus couramment utilisées sont : la réduction chimique de sels métalliques, la décomposition thermique ou photochimique, la réduction électrochimique... . Principalement elle consiste en une décomposition de précurseurs moléculaires ou une réduction d'un sel métallique contenant les éléments composants les futures particules. Les éléments libérés lors d'une réduction, d'une décomposition thermique ou d'une irradiation ne sont pas stables au sein de la phase où se produit la réaction chimique et vont alors précipiter, en formant un solide poly-cristallin de petite taille. Pour limiter la taille des nanoparticules, il faut inhiber leur coalescence, et donc utiliser des stabilisants séparant les particules entre elles, qui peuvent être des matrices poreuses, des micelles ou des ligands.

Généralement les méthodes de synthèse chimique sont peu coûteuses et permettent d'obtenir des particules avec une distribution de tailles relativement étroite et de morphologies variées. Il faut noter que leurs propriétés sont souvent influencées par leur environnement (type de matrice) ou par des post traitements d'extraction des particules en solution.

II –2.1.2 Méthodes de synthèse physique

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

II –2.1.2.1 Dépôts d'agrégats

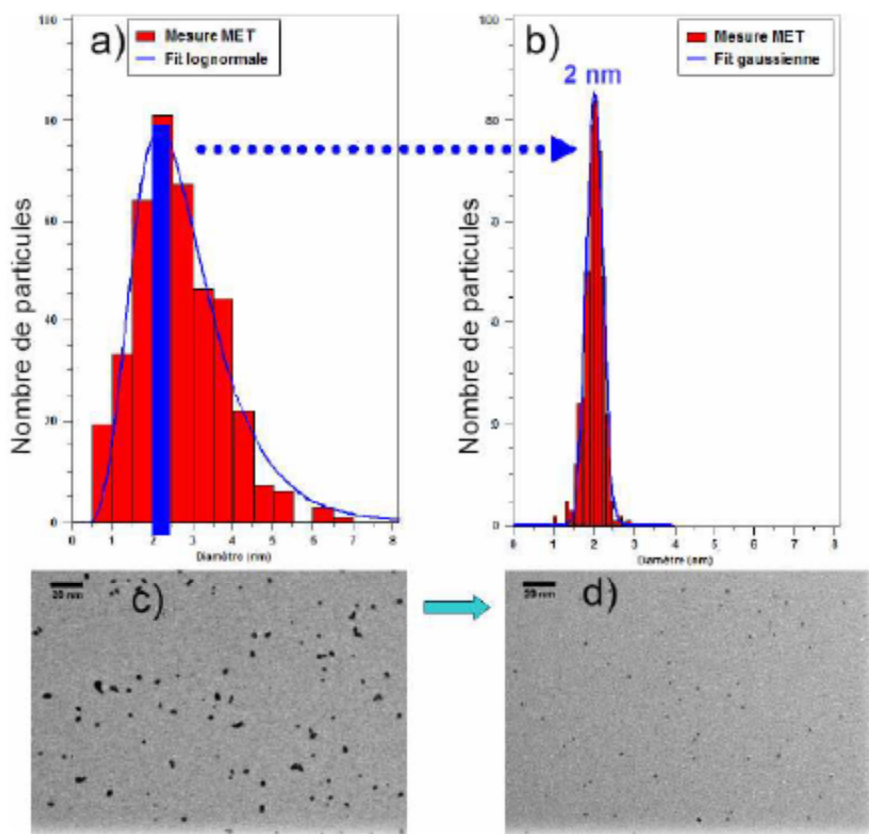


Figure II.2– Nanoparticules élaborées par la méthode LowEnergy Cluster BeamDeposition [Melinon, 1995].

La figure II.2 montre un exemple de résultats obtenus par la technique LECBD (LowEnergy Cluster BeamDeposition) par l'équipe "Nanostructures Magnétiques" du LPMCN (Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures) de Lyon. Les distributions en taille obtenues : (a) sans le tri en masse, et (b) avec le tri en masse, ainsi que les images de microscopie correspondantes (c) et (d).

La technique LECBD [Melinon, 1995] consiste à produire une vapeur du matériau à étudier qui subit ensuite des collisions avec un gaz inerte ce qui provoque la nucléation et la croissance d'agrégats. Pour cela un faisceau laser pulsé est focalisé sur une cible ayant la

composition souhaitée, ce qui a pour conséquence la création d'un plasma partiellement ionisé. Ensuite, la trempe du plasma par un gaz rare sous haute pression provoque l'agrégation des atomes et la nucléation des nanoparticules. Une détente adiabatique supersonique permet d'arrêter la croissance. La croissance se fait en vol dans un laps de temps très rapide (quelques ms), et donc loin des conditions de l'équilibre thermodynamique.

Les particules sont ensuite déposées sur un substrat. Récemment cette équipe s'est dotée d'un déviateur quadripolaire électrostatique [Alaya, 2004] permettant de trier les agrégats en fonction de leur masse et donc d'obtenir des distributions en taille très étroites comme l'illustre la figure II.2. D'après cette figure, on remarque que le déviateur agit comme un filtre en taille. En effet, sans le tri en masse, la largeur de la distribution log-normale est $\sigma = 40\%$ et avec le tri en masse, la distribution est gaussienne avec une largeur de $\sigma = 10\%$. On remarque sur les images MET que la densité de nanoparticules est très faible, ce qui permet d'éviter la coalescence induite par d'éventuels recuits thermiques, mais la quantité de matière totale est aussi très faible ce qui peut être un handicap pour les caractérisations ultérieures. Par contre cela peut être un avantage notamment concernant l'étude du magnétisme, en effet la grande distance interparticule permet de s'affranchir de phénomènes de couplage entre particules et donc d'étudier via des mesures macroscopiques les propriétés d'un agrégat unique [Tournus, 2008].

II –2.1.2.2 Dépôt d'atomes

Une autre méthode d'élaboration physique des nanoparticules consiste non pas à élaborer les nanoparticules en vol, mais à déposer des atomes sur une surface. Il existe plusieurs méthodes de dépôts d'atomes à savoir l'évaporation thermique, la décharge électrique, la pulvérisation cathodique et l'ablation laser [Rao, 2007 et Duleuil, 2001]. Nous analysons dans ce mémoire la méthode d'évaporation thermique utilisée pour élaborer échantillons.

Evaporation thermique sous ultravide

La technique d'évaporation thermique utilisée dans ce travail, consiste à évaporer des atomes à partir d'une source solide déposée dans un creuset ou sous forme d'un barreau [Bessot, 1985]. Ce type de préparation nécessite l'utilisation d'une enceinte sous ultravide. L'évaporation est réalisée soit par chauffage résistif de la cellule comportant le matériau à évaporer (mode utilisé pour évaporer les atomes de cobalt) soit par bombardement électronique notamment dans le cas où les températures de sublimation sont très hautes (mode utilisé pour évaporer les atomes d'Argent). Les atomes issus de la source se déposent ensuite sur le substrat placé en vis-à-vis. Le flux d'atomes arrivant à la surface est lié à la température

imposée à la source et à la pression résiduelle dans l'enceinte mais également à la distance source-substrat. Cette technique offre un bon contrôle de la vitesse de dépôt et permet de conserver une faible pression résiduelle au sein de l'enceinte de dépôt. Les vitesses de dépôt sont beaucoup plus faibles par rapport à celles que l'on peut avoir dans le cas de l'ablation laser ou de la pulvérisation cathodique [Langlois, 2008]. L'un des avantages de cette technique d'élaboration est de pouvoir contrôler séparément les flux de différentes sources d'atomes et donc la composition du dépôt. De plus, il est possible de faire des dépôts simultanés (plusieurs sources activées à la fois pour réaliser des nanostructures bi ou tri métalliques) ou des dépôts successifs de métaux pour obtenir des nanoparticules ségréguées sous certaines conditions expérimentales. La technique d'évaporation s'adapte facilement sur des lignes de lumière en rayonnement synchrotron, et permet ainsi de faire des expériences in situ et en temps réel pendant la croissance.

II –2.2 Croissance des nanoparticules

II –2.2.1 Modes de croissance

Lorsque les conditions expérimentales sont telles que le temps caractéristique de diffusion des couches de surface est rapide et en se plaçant dans l'hypothèse où l'adsorbat ne se mélange pas avec le substrat (la diffusion de volume est lente), on peut définir le phénomène de croissance cristalline comme un quasi-équilibre en surface. La morphologie du dépôt dépend alors essentiellement de considérations thermodynamiques. Le phénomène de croissance peut se faire selon un des trois modes illustrés par la figure II.3 :

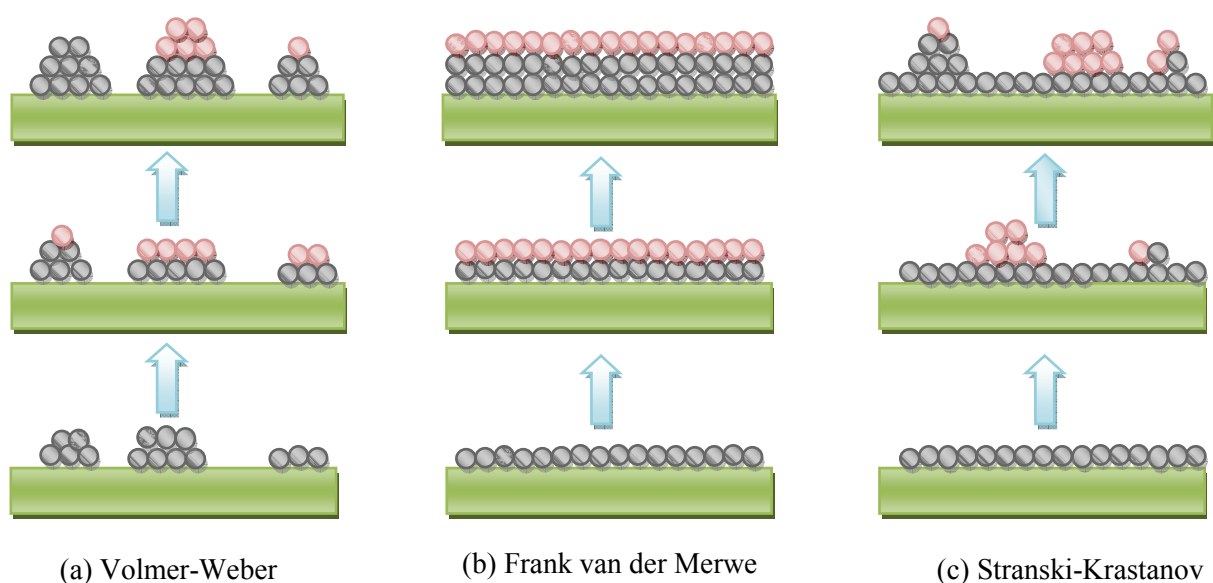


Figure (II.3) : Représentation schématique des différents modes de croissance.

La figure II.3 représente le schéma des différents modes de croissance, à gauche : en îlots (Volmer-Weber), au milieu : couche par couche (Frank-Van der Merwe) et à droite : couche plus îlots (Stranski-Krastanov) [Lantiat-Baillargue, 2006]. La nature du mode de croissance qui a lieu lors de la condensation de la phase vapeur sur une surface dépend des propriétés thermodynamiques du système substrat-adsorbat et de l'atmosphère. Plus spécifiquement c'est l'énergie libre totale du système qui favorise une croissance : bidimensionnelle de type Frank-van Der Merwe [Frank, 1949], tridimensionnelle, en îlots de type Volmer weber [Volmer, 1926] ou une croissance mixte couches et îlots de type Stranski-Krastanov [Stranski, 1938]. Cette énergie est la contribution de : l'énergie d'interface adsorbat/vide g_0 , l'énergie d'interface substrat/vide g_s et l'énergie d'interface substrat/adsorbat g_i [Bauer, 1986].

Croissance 2D de Frank-van Der Merwe : L'énergie libre du système est négative lorsque les énergies d'interfaces de l'adsorbat sont petites par rapport à l'énergie d'interface du substrat avec le vide. Dans ce cas le système minimise son énergie par un mouillage complet du substrat aboutissant à une croissance bidimensionnelle en couche.

Croissance 3D de Volmer-Weber : Lorsque l'énergie du substrat non recouvert (g_s) est inférieure à celles des interfaces de l'adsorbat (g_0, g_i), l'énergie libre totale est positive. Dans ce cas les atomes déposés sont plus liés entre eux qu'avec le substrat et ils le mouillent partiellement en formant des îlots tridimensionnels.

Croissance mixte de Stranski-Krastanov: C'est un mode intermédiaire entre les deux premiers modes. La croissance commence par un mouillage complet du substrat qui s'accompagne par la formation de contraintes lors de l'augmentation de l'épaisseur, à ce stade la formation d'îlots devient plus favorable énergétiquement et la croissance continue en 3D.

II –2.2.2 Processus élémentaires de nucléation

Pour comprendre le rôle et les effets des processus cinétiques qui interviennent au cours de la croissance par dépôt d'atomes sur substrat amorphe, il est nécessaire de s'intéresser aux mécanismes qui prennent place sur la surface à l'échelle de l'atome. Le mécanisme de formation des nanoparticules suivant le mode Volmer-Weber sur un support comporte plusieurs étapes. Lorsqu'un atome métallique arrive sur la surface du substrat, différents processus peuvent avoir lieu [Venable, 1926] ainsi que l'illustre le schéma de la figure II.4.

Les atomes métalliques arrivent sur la surface du substrat avec un flux F et peuvent être adsorbés.

Ce mécanisme est fonction de la nature de la surface, des atomes, de la température et de l'énergie des atomes incidents, ce qui permet de définir un coefficient de collage. Les atomes adsorbés diffusent sur la surface par sauts thermiquement activés d'un site vers un autre site voisin, cependant les phénomènes de diffusion d'amas de plusieurs atomes existent également. Ces phénomènes de diffusion conduisent à la migration d'atomes sur des défauts (structuraux, chimiques, bords de marches) et à l'agrégation de plusieurs ad-atomes permettant la nucléation d'une nanoparticule. Ce noyau élémentaire peut se dissocier ou bien rester stable et croître soit par capture directe d'atomes de la vapeur métallique ou d'ad-atomes migrant sur la surface, soit par coalescence dynamique (les agrégats déjà formés diffusent sur la surface et se collent les uns aux autres). Un autre processus peut avoir lieu : s'agit de l'interdiffusion au sein du substrat.

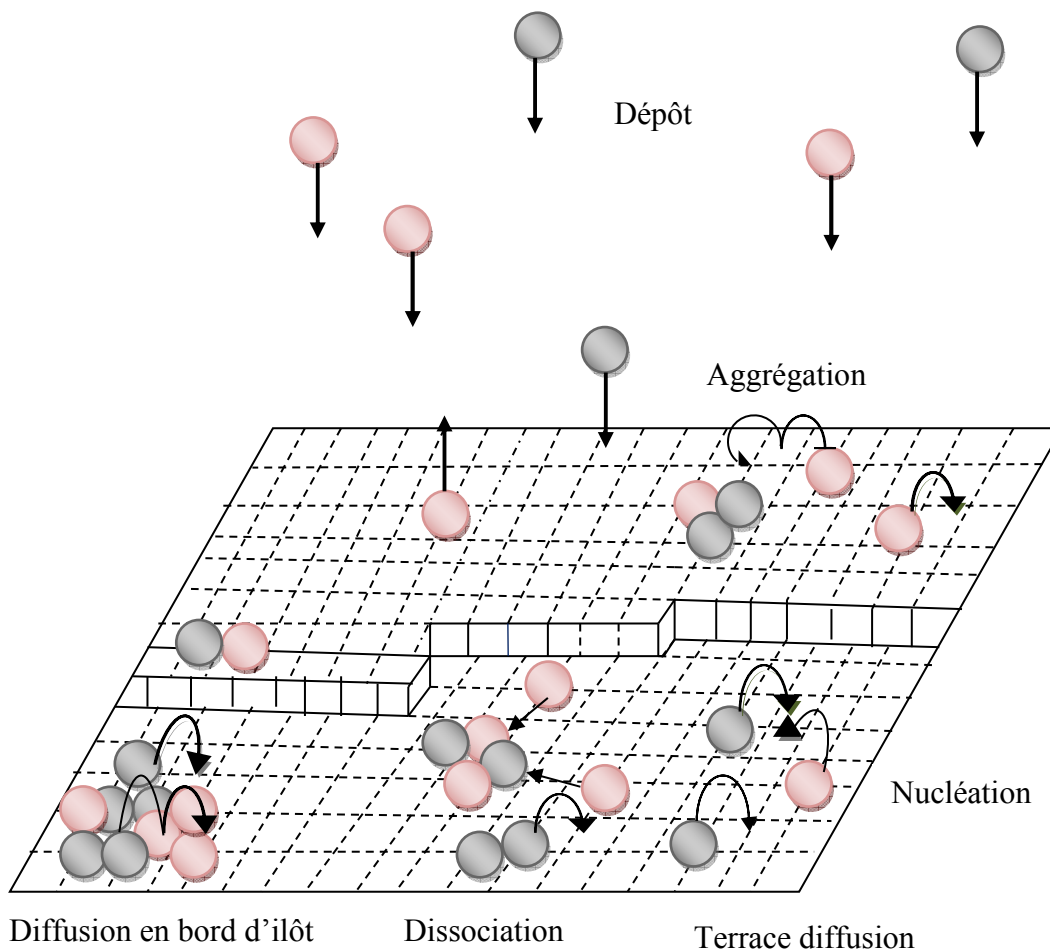


Figure (II.4) : Représentation schématique des différents processus atomiques lors de la croissance par dépôt d'atomes.

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

$$D_{at} = D_0 \exp(-E / k_{\beta} T) \quad (II.1)$$

Où D_0 représente une constante de diffusion dépendant de la nature de l'atome, E est la barrière d'énergie qu'il doit franchir pour se déplacer sur la surface, k_{β} est la constante de Boltzmann, et T est la température du substrat. Dans cette équation, on remarque que deux énergies sont comparées. La première est l'énergie apportée par la température ($k_{\beta}T$), son augmentation a pour effet d'accroître le coefficient de diffusion et donc la longueur de diffusion des atomes sur la surface. La seconde énergie est l'énergie de barrière de diffusion qui a pour effet de

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

II –2.2 .3 Phénomènes de croissance et de coalescence

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

- la coalescence statique.
- la coalescence dynamique.

La coalescence statique est réalisée lorsque deux nanoparticules sont suffisamment proches sur la surface, permettant la création d'un pont d'interdiffusion entre les deux nanoparticules. Typiquement ce phénomène peut être observé à des températures faibles, pour lesquelles les particules sont immobiles, et pour des quantités de matières importantes.

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

$$D_{NP} \propto D_{at} / N^\alpha \quad (\text{II.2})$$

où α est un coefficient > 0 dépendant de la nature de la surface. Ainsi des vitesses de diffusion élevées sont observées sur certaines surfaces [Bardotti, 1995 et Deltour, 1997], ce qui illustre l'importance de l'interaction entre le métal déposé et la surface (force de Van der Waals, épitaxie...). D'une manière générale, plus une nanoparticule comporte d'atomes, moins elle est mobile [Kaganer, 2006]. Lorsque les particules sont mobiles (donc la température assez élevée pour activer la diffusion), celles-ci peuvent se rencontrer et donner naissance à une nouvelle entité formée de la somme des atomes des deux entités ayant coalescé. Cette coalescence dynamique induit généralement des réorganisations structurales. Nous définissons également un autre régime que l'on qualifiera de quasi-statique. Dans ce régime la température est modérée et les particules sont faiblement mobiles. Il en résulte que les nanoparticules peuvent se rencontrer pour former une nouvelle entité mais le temps caractéristique de coalescence τ est long, et il est possible d'observer des nanoparticules comme celle de la figure (II.5-b) avec une forme ramifiée. Il est alors difficile de conclure si la coalescence est statique ou dynamique. Après un laps de temps suffisamment long, la nanoparticule se réorganise, et les deux entités élémentaires ayant coalescé ne sont plus discernable figure (II.5-c).

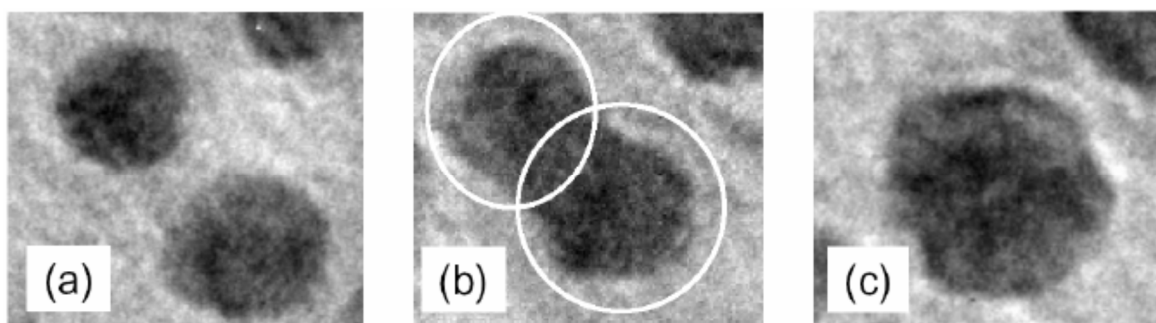


Figure (II.5) : Images MET illustrant les différentes étapes de la coalescence.

La figure représente l'image MET illustrant les différentes étapes de la coalescence, (a) deux particules sont isolées sans interaction, (b) deux particules en étape de coalescence statique,

on distingue les deux entités élémentaires avant la coalescence entourées par des cercles, (c) deux particules ayant coalescé après diffusion des nanoparticules sur la surface, coalescence dynamique.

Le temps caractéristique de coalescence τ [Mullins, 1957 et Nichols, 1965] est défini par :

$$\tau_c = \frac{k_B T}{C D_s \gamma} \left(\frac{R}{a} \right)^4 \quad (\text{II.3})$$

Où R est le rayon de la particule, γ l'énergie de surface, C une constante numérique (de l'ordre de 25 [Palasantzas, 2006]), D_s le coefficient de diffusion de surface, et a la taille d'un atome, k_B la constante de Boltzmann, T la température. Soit τ_R le temps pour qu'une nanoparticule rejoigne une autre particule, si $\tau_c/\tau_R > 1$ alors des objets ramifiés seront formés, alors que si $\tau_c/\tau_R < 1$ des objets compacts seront formés sans mémoire des entités élémentaires de départ [Lahmani, 2012]. Enfin, au cours de la croissance, il peut y avoir le cas du mûrissement d'Ostwald qui apparaît lors de la présence sur le support de particules instables car trop petites. Il y a alors dissociation de cette particule instable, les atomes vont alors diffuser sur le support et servir à la croissance des particules voisines.

II –2.3 Dispositif de croissance

II –2.3.1 Le bâti ultravide

Le dispositif utilisé pour élaborer les échantillons dans cette mémoire est montré sur la figure II.6, il comprend plusieurs modules :

- Le sas permet de faire le transfert des échantillons entre l'extérieur et le dispositif.
- Le carrousel est une chambre permettant le stockage d'échantillons et le transfert vers l'enceinte de caractérisation XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou vers l'enceinte de dépôt.
- Le spectromètre XPS est un modèle Thermo Fischer ESCALAB 250 utilisé pour l'analyse chimique des surfaces.
- La chambre de dépôt (voir le paragraphe suivant) est celle où sont élaborés les échantillons.

– La chambre de préparation est utilisée pour préparer les surfaces avant dépôt ou pour faire des tests de dépôts ou bien de recuits à haute température.

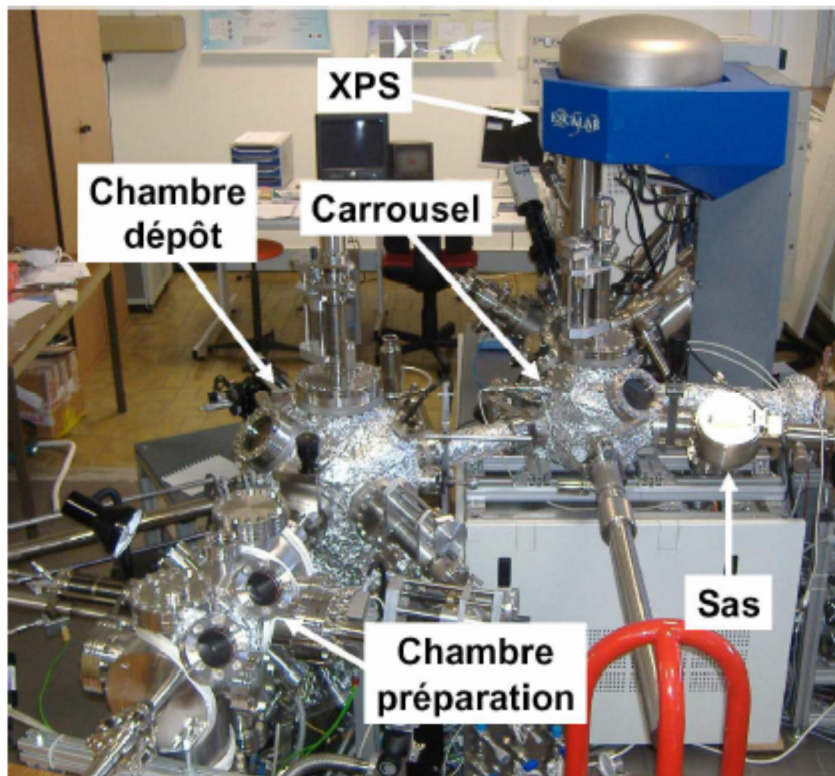


Figure (II.6) : Photographie des différents modules du dispositif ultravide .

La pression est mesurée par des jauges de type cathode froide ou Bayer-Alper et est comprise entre 10^{-7} mbar pour le sas et 10^{-10} mbar pour les chambres de dépôts, XPS et de préparation. Un étuvage des chambres UHV à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ est régulièrement réalisé pendant une durée de 24 à 72 heures. Le dispositif de croissance des nanostructures est une chambre - d'évaporation sous ultravide, la pression dans cette chambre de dépôt est de l'ordre de 10^{-10} mbar qui est nécessaire pour l'élaboration des échantillons afin d'éviter les phénomènes d'oxydation ou d'autres contaminations, qui pourraient avoir des conséquences importantes sur la structure et les propriétés des nanoparticules. Cette chambre comprend (voir figure II.7) :

– Deux bras manipulateurs, l'un a deux degrés de liberté (une rotation et une translation) et l'autre à quatre degrés de liberté (une rotation et trois translations). Le premier manipulateur est équipé d'un four résistif qui permet d'atteindre environ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le four du deuxième manipulateur fonctionne par bombardement électronique et permet d'atteindre $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Trois évaporateurs omicron EFM3, permettant de faire les dépôts de différentes natures notamment d'argent. Chacun des évaporateurs est équipé d'un cache à son extrémité qui permet un contrôle précis de la durée de dépôt.
- Une source de type Knudsen RIBER 110L servant à l'évaporation du cobalt. La température de la source fixe le flux d'atomes de cobalt. Un cache permet de contrôler la durée du dépôt. La chambre de préparation comprend un manipulateur chauffant par bombardement électronique.

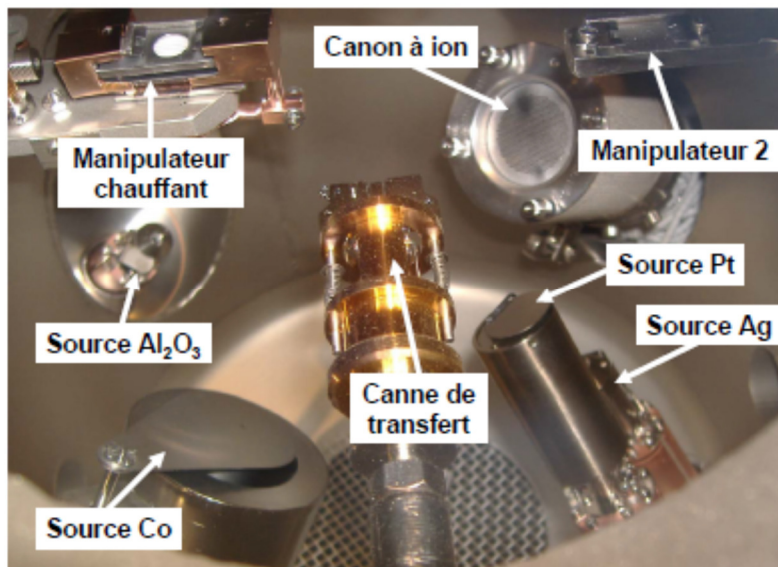


Figure (II.7) : Photographie de l'enceinte de dépôt

Chapitre III

**Croissance en temps réel des
nanoparticules CoPt**

Introduction

Les propriétés physico-chimiques intrinsèques fortement liées à la structure et à la morphologie sont à la base de l'intérêt des nanoparticules bimétalliques. Comprendre les propriétés du système bimétallique nécessite en première étape de comprendre et définir la morphologie des particules monométalliques de chacune des deux espèces. Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus sur des échantillons élaborés dans le bâti de la ligne ID03 du synchrotron ESRF de Grenoble. Sur cette ligne de lumière, il est possible de faire un suivi in-situ et en temps réel de la croissance et du recuit le cas échéant, par diffusion des rayons X aux petits angles (GISAXS) L'exploitation des données GISAXS suit les procédures développées dans le chapitre I avec un modèle de sphère tronquée et une prise en compte d'une distribution en taille des nanoparticules.

III.1 Analyse in situ d'un co-dépôt de CoPt

Nous présentons dans cette section les résultats obtenus sur l'un des échantillons élaboré et caractérisé sur la ligne de lumière ID03 de l'ESRF de Grenoble. Il s'agit d'un co-dépôt de cobalt et de platine dont les vitesses de dépôt sont respectivement $0.66 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2/\text{h}$ et $0.37 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2/\text{h}$. Le temps de dépôt est de **7 heures** soit une quantité totale à la fin de dépôt de $7.23 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ et une composition $\text{Co}_{67}\text{Pt}_{33}$. Cet échantillon est en suite soumis in-situ à des recuits thermiques à différents paliers de températures jusqu'à **700°C**.

III.1.1 Analyse de la morphologie par GISAXS

Une analyse en temps réel a été réalisée par GISAXS (Grazing incidence small-angle x-ray scattering) à l'ESRF sur la ligne ID03, pour obtenir des informations sur l'évolution de la structure, la morphologie et la densité des nanoparticules. Ces résultats ont été confrontés à des simulations numériques de spectres GISAXS à l'aide du programme IsGISAXS, qui nous ont permis de mettre en évidence les comportements morphologiques et structuraux pendant les étapes de nucléation, croissance et coalescence. La figure III.1 montre une image 2D de l'intensité diffusée aux petits angles pour un angle d'incidence de 0.06° . Sur cette image on distingue le pic de corrélation dans la direction de q_y caractéristique de la distance interparticules et donc de la densité moyenne des nanoparticules sur le substrat. Les paramètres morphologiques du dépôt (formes, tailles, distances, . . .) sont ajustés simultanément sur deux coupes expérimentales. L'une est effectuée selon la direction parallèle à la surface, (q_y), au maximum d'intensité en q_z (à l'angle d'émergence critique) et

l'autre est effectuée perpendiculairement à la surface à la position du pic d'interférence en q_y . Sur les deux coupes, sont réalisés des ajustements théoriques (voir méthodes dans le chapitre I) montrés sur la figure III.1b dont les résultats sont résumés dans la première ligne du tableau III.1. Notons que l'ajustement théorique est obtenu moyennant certaines hypothèses détaillées dans le chapitre I :

- Une diffusion multiple traitée dans le cadre de l'approximation DWBA.
- Les nanoparticules ont une forme sphérique quelque soit leurs tailles.
- La distribution en taille des nanoparticules suit une distribution Gaussienne.
- Un facteur d'aspect ou de forme (hauteur sur le diamètre) constant.

Température de recuit (°C)	Diamètre D (nm)	Hauteur H (nm)	σ/D l'écart type	Distance interparticules Λ (nm)
25	2.26	2.05	0.3	3.59
240	2.54	2	0.3	3.60
430	3.2	2.4	0.3	4.2
630	3.3	2.44	0.3	10.5

Tableau (III.1) : Paramètres morphologiques de l'échantillon $Pt_{33}Co_{67}$ obtenus à la fin du dépôt et après recuits *in situ* à différentes températures.

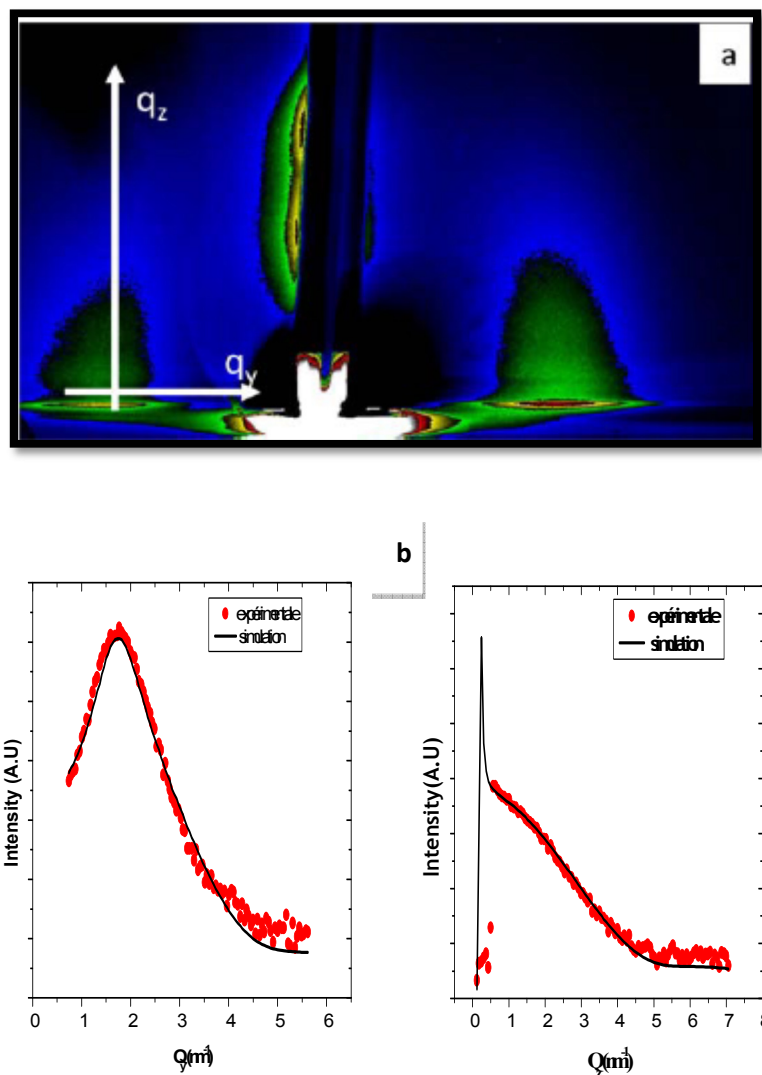


Figure (III.1) : (a) Images GISAXS d'un échantillon $Co_{67}Pt_{33}$ élaboré à température ambiante par dépôt simultané sur substrat de silicium couvert par une fine couche de carbone amorphe $Q = 7.23 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$; (b) coupes parallèle et perpendiculaire (suivant Q_y et Q_z respectivement) et ajustements théorique correspondants.

À partir des ajustements et à température ambiante, nous avons déduit que le diamètre des nanoparticules est $D = 2.26 \text{ nm}$, la hauteur $H = 2.05 \text{ nm}$ et la distance moyenne inter-agrégats $\Lambda = 3.59 \text{ nm}$, soit une densité ($d = 7.7 \cdot 10^{12} \text{ nanoparticules/cm}^2$).

Le rapport d'aspect H/D vaut donc 0.73 ce qui montre que les nanoparticules ont une forme de sphère tronquée. Ce rapport d'aspect est la même que la thèse J.Panuelas [Panuelas, 2008] pour des nanoparticules de même taille, de composition équiatomique et de quantité totale déposée de $5.5 \cdot 10^{15}$ atomes. En effet dans ses travaux de thèse N.Bouet [Bouet, 2006] a montré pour des compositions allant de Co pur à Pt pur, que la densité à saturation est déjà

atteinte pour des faibles quantités de matière de l'ordre de 1×10^{15} atomes/cm². Ceci montre que les particules riches en cobalt.

Pour de telles quantités de matière, la taille des agrégats est inférieure à 1 nm en moyenne, ce qui rend la détermination précise de la densité difficile par GISAXS puisque de telles quantités de matière sous forme de nanoparticules sont difficilement détectables.

III.1.2 Effet du recuit thermique

Afin d'obtenir une information sur l'évolution de la morphologie des agrégats, nous avons mesuré le signal GISAXS pendant le recuit. Le recuit a été réalisé sur l'échantillon élaboré à température ambiante présenté précédemment au début de ce chapitre.

La figure III.2 montre l'évolution des images GISAXS obtenues à différentes températures sur laquelle est tracée une ligne guide qui montre l'évolution de la position du pic de corrélation en fonction de la température vers les petites valeurs de q_y conséquence d'une diminution de la densité des nanoparticules en fonction de la température du recuit. Les coupes selon q_y et q_z et les différents ajustements théoriques associés sont présentés sur la figure III.3.

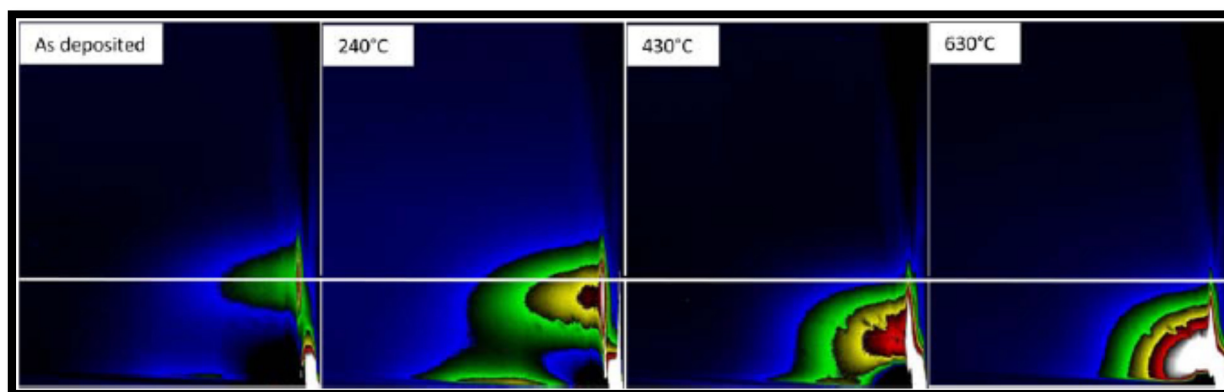


Figure (III.2) : Evolution des intensités GISAXS 2D mesurées aux différentes températures de recuits de l'échantillon $Co_{67}Pt_{33}$, ($Q = 7.23 \frac{10^{15} \text{ at}}{\text{cm}^2}$). La ligne blanche montre le déplacement du pic d'interférence (au maximum d'intensité) au fur à mesure que la température de recuit augmente.

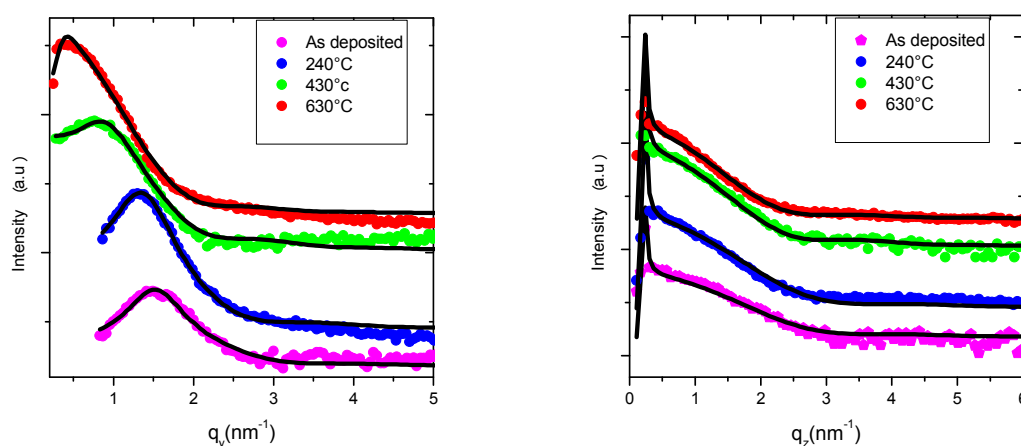


Figure (III.3) : Evolution des intensités GISAXS 1D, extraites des images de la figure (III.2), suivant q_y et q_z aux différentes températures indiquées de l'échantillon $Co_{67}Pt_{33}$, ($Q = 7.23 \frac{10^{15} \text{ at}}{\text{cm}^2}$). Les ajustements théoriques, obtenus selon un modèle de nanoparticules sphériques tronquées, sont représentés par une ligne noire continue.

Les diamètres, hauteurs et distances moyennes inter-particules sont présentés dans le tableau III.1.

- À 240°C (b) après 10 minutes de recuit, la morphologie des nanoparticules est proche de celle à température ambiante. Dans les premières minutes du recuit le diamètre et la hauteur augmentent jusqu'à 2.54 nm et 2 nm respectivement, la densité diminue jusqu'à 7.4×10^{12} nanoparticules par cm^2 (voir tableau III.1).

- À 430°C après 4 heures de recuit la morphologie des nanoparticules évolue considérablement : la hauteur évolue peu 2.4 nm en revanche le diamètre est de 3.2 nm soit une augmentation de l'ordre de 16% et 20% relativement à 240°C. Cette augmentation du diamètre est attribuée au phénomène de coalescence et de murissement d'Ostwald [(Brune 1998), (Fradkov, Glicksman et March 1996)] induit par la mobilité des petites nanoparticules. La température permet une réorganisation des nanoparticules vers une forme plus sphérique (on peut supposer qu'il y a une réorganisation structurale).

- À 630°C le diamètre et la hauteur des nanoparticules varient très peu par rapport à ceux obtenus à 430°C, ils varient respectivement de 3% et 2% et une densité d'agrégats de 9×10^{11} agrégats/ cm^2 cela indique que les modifications morphologiques importantes causées par les

effets de coalescence ont eu lieu durant la montée en température 430°C et sont stables ensuite 240°C.

- Après recuit à 660 °C la hauteur et le diamètre augmentent de 10% et la forme est presque sphérique ($D = 3.62 \text{ nm}$ et $H = 2.6 \text{ nm}$).

III.2 Croissance en temps réel des nanoparticules de platine

Les résultats qui sont présentés dans cette partie concernent des particules de platine obtenues, à température ambiante, avec une vitesse de dépôt de $0.78 \cdot 10^{14}$ atomes par heure et dont la quantité de matière finale est de $1.26 \cdot 10^{15}$ atomes. A notre connaissance, des suivis en temps réel et in-situ notamment de particule de platine et de cobalt sont inexistantes.

La croissance des nanoparticules par dépôt d'atomes sur un support est généralement décomposée en trois étapes [Brault 1998, Andreazza 2002] se succédant en fonction de la quantité de matière déposée.

- La première étape est la phase de nucléation durant laquelle le nombre de nanoparticules par unité de surface (la densité notée d) augmente avec la quantité de matière déposée jusqu'à une valeur maximale appelée densité à saturation.

- Durant la seconde étape, appelée étape de croissance la densité de nanoparticules sur la surface reste quasi-constante (la densité à saturation). La taille des nanoparticules augmente avec la quantité de matière déposée.

- La troisième étape est la coalescence dite statique : les nanoparticules sont si proches qu'elles finissent par coalescer les unes avec les autres et par former des agrégats ramifiés. Chaque agrégat est alors composé de plusieurs entités élémentaires qui continuent de croître.

S'il y a diffusion des particules sur le support on parle alors de coalescence dynamique.

Les images (2D) GISAXS présentées sur la figure III.4 montrent l'évolution de l'intensité diffusée au cours du dépôt de Pt.

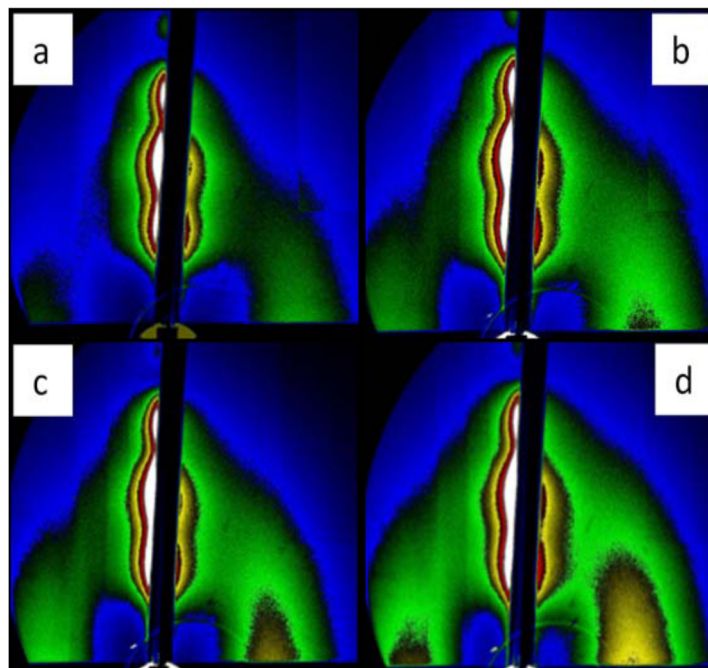


Figure (III.4) : Evolution des intensités GISAXS 2D durant la croissance *in situ* et en temps réel des particules de Platine sur substrat de silicium couvert par une fine couche de carbone amorphe. (a) : $Q = 0.63 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$, (b) : $Q = 0.82 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$, (c) : $Q = 1.06 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$, (d) : $Q = 1.26 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$.

Durant les premières heures de dépôt de Pt, le faible signal de l'intensité diffusée, notamment en géométrie GISAXS ne permet pas une quantification possible des paramètres morphologiques. En effet, la vitesse d'évaporation des atomes de platine est faible, la détermination précise des paramètres n'est possible qu'après 8 heures de dépôt soit une quantité de matière de $0.63 \cdot 10^{15}$ atomes ou encore pour des agrégats dont la taille moyenne est d'environ 30 atomes par agrégats soit un diamètre inférieur à 1 nm. Le modèle morphologique adopté et qui correspond le mieux aux nanoparticules élaborées est celui d'une sphère tronquée avec une distribution en taille de type Gaussienne. A la fin du dépôt de platine, la taille moyenne des nanoparticules est 1.5 nm soit 150 atomes en trois couches atomiques concentriques.

Qt (10^{15}) at/cm ²	D(nm)	H (nm)	Λ (nm)	σ/D (nm)
0.63	0.94	0.62	1.81	0.33
0.82	1.12	0.77	2.16	0.4
1.02	1.24	0.91	2.38	0.37
1.1	1.28	0.91	2.35	0.36
1.26	1.48	1.04	2.63	0.32

Tableau (III.2) : Paramètres morphologiques des nanoparticules de platine obtenus à partir des intensités GISAXS au cours du dépôt de platine.

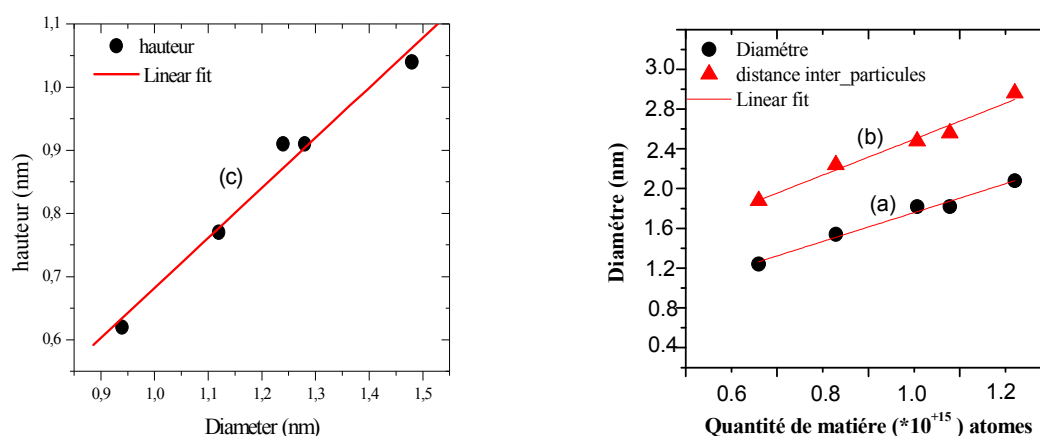


Figure (III.5) : Résultats obtenus par ajustements des intensités expérimentales GISAXS. A gauche : évolution du diamètre (a) et des distance inter-nanoparticules (b) des nanoparticules de Pt et les ajustements (lignes continues) en loi de puissance correspondants. A droite (c) : évolution de la hauteur en fonction du diamètre des nanoparticules au cours du dépôt.

A partir du tableau III.2, l'évolution du diamètre des nanoparticules en fonction la quantité de matière est tracée figure (III.5a), la figure III .5b montre l'évolution du diamètre des nanoparticules et de la distance inter-particules respectivement en fonction de la quantité de matière déposée, ces résultats montrent que l'évolution du diamètre suit une loi de puissance

du type $D = aQ^\alpha$ où a et α sont des constantes. D'après nos mesures l'exposant α vaut 0.6, ce résultat n'est pas surprenant puisqu'il est attendu généralement pour la croissance de type Volmer-Weber de nanoparticules en faible interaction avec le support [Zinke 1992, Popa 1993]. A. Steyer et N. [Bouet] ont montré que l'exposant pour une croissance tridimensionnelle sur une surface est $\alpha = 0.47$, en revanche lorsque la croissance des agrégats se fait par coalescence des nanoparticules et non plus par diffusion des atomes sur la surface qui se traduit par une diminution de la densité d'agrégats même faible et qui leur exposant attendu augmente et tend vers $\alpha = 1$ [(Renaud, Lazzari et Leroy 2009)]. Le début de la coalescence a été identifié pour cette composition à partir de 3.5×10^{15} atomes/cm² [Bouet, 2006].

L'évolution de la hauteur en fonction du diamètre est représentée par le graphe de la figure III.5c. Elle montre une valeur quasiment constante du facteur d'aspect (H/D) tout au long du dépôt due probablement aux mêmes mécanismes de croissance qui contribuent à la croissance latérale et transversale des nanoparticules. Cette constance du facteur d'aspect est également rapportée par d'autres études notamment celle réalisée par [Klimenkov, Kuhlenbeck et Nepijko, 2003] où des nanoparticules de Pt sont élaborées sur un substrat γ -Al₂O₃(111)/NiAl(110). Dans cette étude, un rapport $H/D \approx 0.5$ est déterminé. Une valeur légèrement inférieure à celle déterminée par Lee et al (Lee, et al. 2005) $H/D \approx 0.63$ et comparable à celle qu'on a calculé dans ce travail $H/D \approx 0.65$. Une telle différence est probablement due aux conditions expérimentales et notamment à la nature du substrat.

III.3 Dépôt en temps réel des atomes du cobalt sur des nanoparticules de platine

L'une des questions que nous tentons d'élucider, expérimentalement, est liée aux phénomènes de ségrégation ou de démixtion de deux espèces métalliques à l'échelle nanométrique en tenant compte de l'effet de taille et des conditions expérimentales (cinétique et thermodynamique de croissance) dans lesquelles les nanoparticules sont préparées. En plus des effets d'alliages, de mouillage et/ou de ségrégation complète ou partielle des deux espèces métalliques, la stabilité cinétique et thermodynamique des nanoparticules ainsi formées sera discutée. L'un des avantages de la technique d'évaporation sous ultravide est de permettre des dépôts simultanés ou séquentiels. Dans le premier cas, les sources d'évaporation des différents métaux sont activées simultanément tandis que dans le deuxième cas elles ne sont activées que l'une après l'autre. Sur le dépôt de platine décrit précédemment, des atomes de cobalt sont déposés in-situ pour un suivi en temps réel durant 7 heures. Ces échantillons seront nommés dans la suite du texte Pt@Co. Les conditions d'acquisition des intensités

diffusées sont les mêmes que celles du dépôt de platine. La quantité finale de cobalt déposée est $Q = 10.8 \cdot 10^{+15}$ atomes soit une composition à la fin du dépôt de 89.5%Co. Une attention particulière est accordée à l'étape correspondante à la composition Pt₃₃Co₆₇ qui a été décrite au début de ce chapitre dans la configuration d'un dépôt simultané des deux métaux.

III .4 Dépôt séquentiel pt-Co

III .4.1 Dépôt séquentiel : particules d'équicomposition Co-pt

Plusieurs échantillons ont été préparés par dépôt séquentiel des métaux : le platine a été déposé en premier, suivi du Cobalt. Dans tous les cas les dépôts sont effectués sur des couches de carbone amorphe. les échantillons étudiés en diffusion des rayons X, ceux-ci ont été élaborés au laboratoire Pour le dépôt de cobalt, fait sur la ligne de lumière ID03 de l'ESRF, dès la première heure de dépôt, la taille moyenne des nanoparticules de cobalt, déterminée par ajustement GISAXS, est estimée 6 nm.

III.4.1.1 Modèles morphologiques

Les images MET montrent que le dépôt de platine a conduit à la formation de particules de 1.32 nm. Suite au dépôt de Co, le diamètre moyen augmente pour atteindre 1.45 nm avec une distribution de taille relative $\sigma_D / D = 0.38$ et une densité moyenne des particules de $1.08 \cdot 10^{13}$ NPs / cm². (figure III.6)

Résultats MET	Qt(10^{15}) at/cm ²	D (nm)	d(10^{13} Nps/cm ²)	σ/D
Pt	1.26	1.32	$1 \cdot 10^{13}$	0.31
Pt@Co	2.53	1.45	$1.08 \cdot 10^{13}$	0.38

Tableau III.3 : paramètres morphologiques des NPs de Pt et Pt₃₂@Co₆₈ déterminés par analyse MET.

Pour les nanoparticules de Pt@Co obtenu par dépôt séquentiel un modèle d'une structure cœur-coquille est utilisé pour tenir compte d'une éventuelle ségrégation du cobalt .

L'ajout de Co montre une légère augmentation de la densité qui pourrait être due soit à la nucléation de nouvelles particules soit au fait que certaines particules de platine de très petites tailles, donc non visible par MET, aient augmenté en taille par ajout de Co et de ce fait deviennent visibles au MET. Pour pouvoir aller plus loin dans la détermination de la localisation du Co, les données de la diffusion des rayons X aux petits angles en incidence

rasante ont été analysées en considérant différents types d'arrangements atomiques (cœur-coquille, alliage).

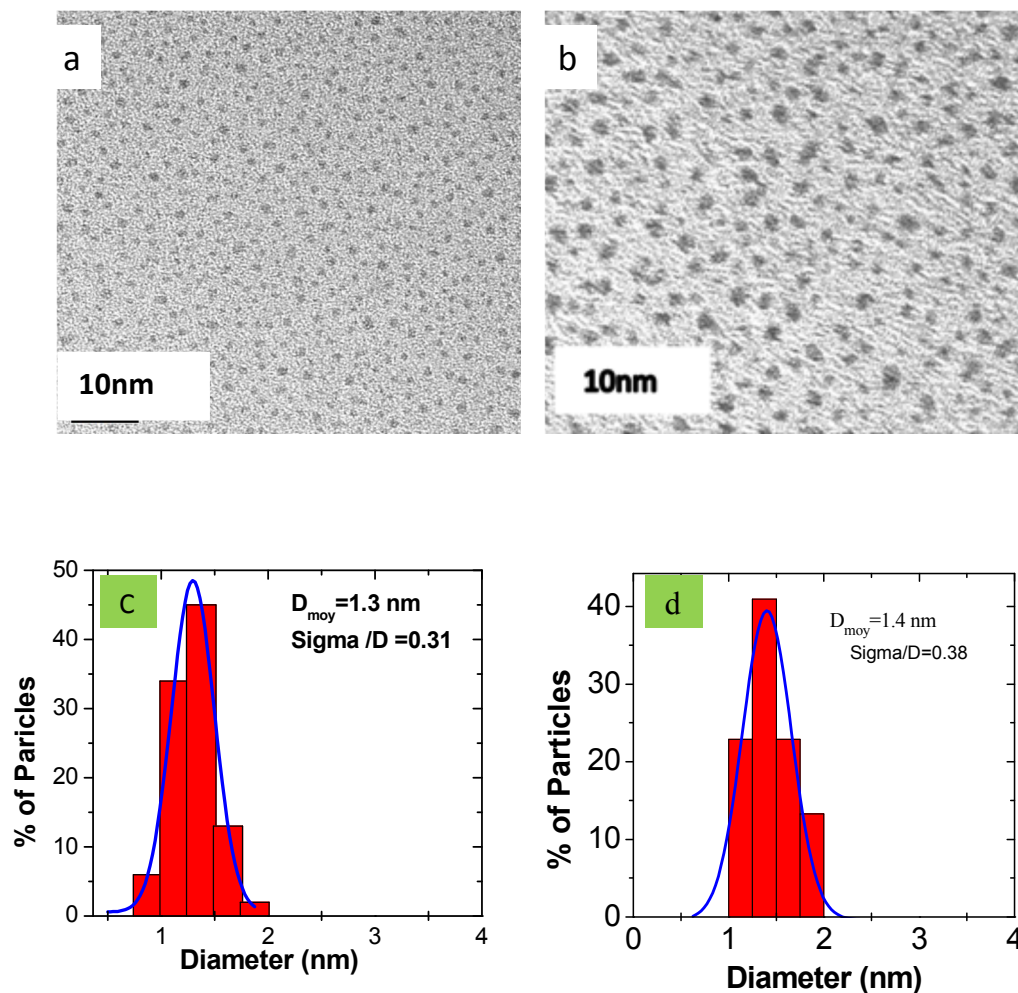


Figure III.6 : Images MET et histogrammes de taille des nanoparticules de Pt (a et c) et des nanoparticules du dépôt séquentiel $\text{Pt}_{32} @ \text{Co}_{68}$ (b et d). La barre d'échelle sur les images MET.

Nous représentons sur la figure III.7 deux ajustements (et dans les deux directions), effectués avec un modèle « alliage » et un modèle « cœur-coquille » obtenus à la fin du dépôt de cobalt ($Q_{\text{Co}} = 10.8 \cdot 10^{+15}$ atomes) qui nous laissent penser que la structure des nanoparticules est bloquée dans une configuration ségréguée de type cœur-coquille.

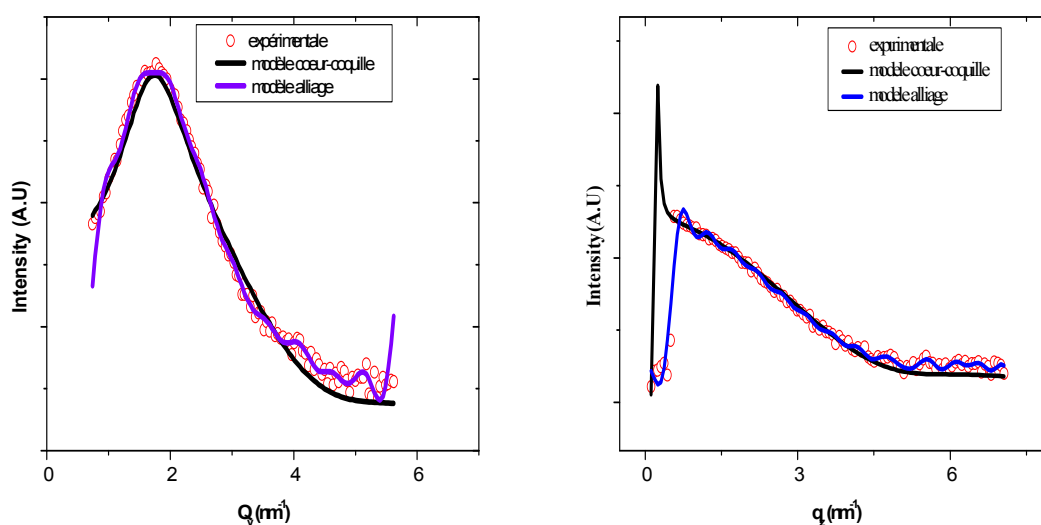


Figure (III.7) : Ajustements de l'intensité GISAXS ($Q_{Co} = 12.06 \cdot 10^{+15}$ atomes), à la fin de dépôt de cobalt, avec deux modèles. Courbe noire : modèle cœur-coquille, courbe Bleue : modèle alliage.

Les graphes de la figure III.8, extraits des images 2D des intensités expérimentales représentés sur la figure III.9, montrent l'évolution des intensités GISAXS parallèles et perpendiculaires (points expérimentaux) obtenues pendant le dépôt de cobalt ainsi que les ajustements théoriques correspondants (lignes continues). Les paramètres morphologiques obtenus sont résumés dans le tableau III.4 sur lequel nous indiquons également la concentration en cobalt. 1.54 nm pour une composition 50%Co et une quantité de matière de $2.52 \cdot 10^{+15}$ atomes à 3.14 nm pour une composition 90%Co. En effet, à la fin de dépôt du platine le diamètre moyen était de 1.48 nm à l'issue d'une heure de dépôt il ne variera que de 10% environ.

A noter que lors des ajustements théoriques des spectres de diffusion, une augmentation du rayon moyen des nanoparticules est souvent accompagnée d'une augmentation de la distance interparticules même minime. Pour les autres étapes de croissance montrées sur le tableau III.5, les distances inter-particules augmentent avec la quantité de cobalt déposées et les agrégats ainsi formés deviennent ramifiés et de plus en plus proches les uns des autres.

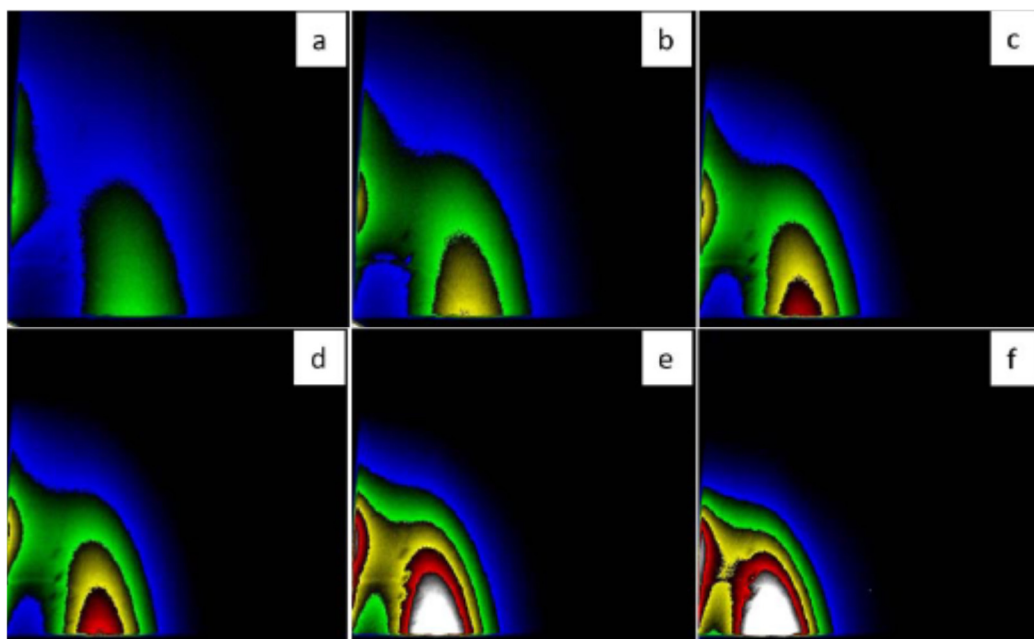


Figure (III.8) : Evolution des intensités GISAXS 2D durant la croissance in-situ et en temps réel des particules de Platine@Cobalt sur substrat de silicium couvert par une fine couche de carbone amorphe. (a) : $Q = 2.53 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$, (b) : $Q = 4.01 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$, (c) : $Q = 5.68 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$, (d) : $Q = 6.86 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$, (e) : $Q = 9.22 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$, (f) : $Q = 12.06 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$.

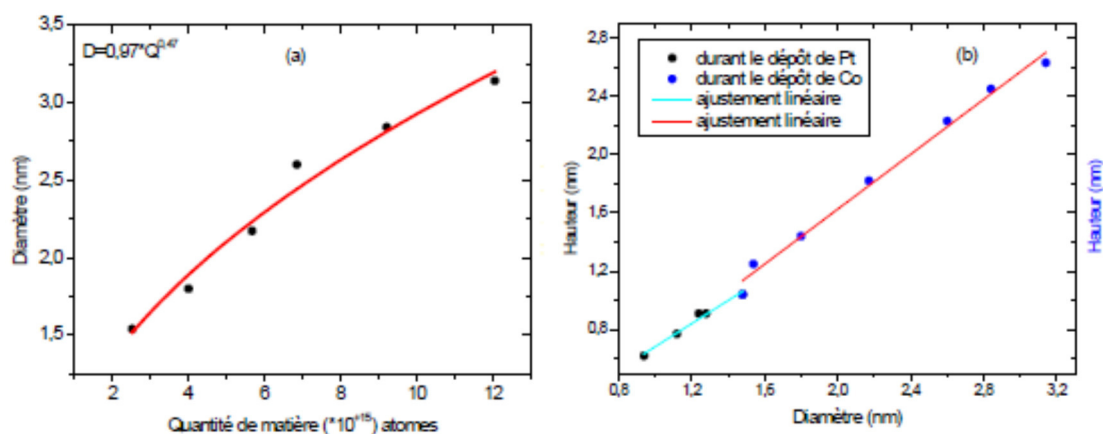


Figure (III.9) : Résultats obtenus par ajustements des intensités expérimentales GISAXS. (a) évolution du diamètre de Pt@Co en fonction de la quantité d'atomes déposée et les fits (lignes continues) en loi de puissance correspondant. (b) évolution de la hauteur en fonction du diamètre des nanoparticules Pt@Co au cours de dépôt de platine et de cobalt.

Quantité de matière totale (10^{15}) at/cm ²	Diamètre D (nm)	Hauteur H (nm)	σ/D σ est l'écart type	Distance interparticules Λ (nm)	Concentration du cobalt (%)
2.53	1.4	1.25	0.38	2.83	50
4.01	1.8	1.44	0.38	3.01	70
5.8	2.17	1.82	0.4	3.36	78
6.81	2.6	2.23	0.3	3.7	82
9.22	8.84	2.45	0.3	4.05	87
12.06	3.14	2.63	0.3	4.53	90

Tableau (III.4) : Paramètres morphologiques des nanoparticules cœur-coquille de Pt@Co obtenus à partir des intensités GISAXS pour chaque heure de dépôt.

Nous concluons que la densité de nanoparticules obtenue pour une composition équiatomique (1er ligne du tableau III.4) reste quasiment inchangée : les atomes de cobalt contribuent au grossissement des nanoparticules de platine qui forme le cœur d'une structure à priori ségréguée. Pour toutes les étapes de dépôt de cobalt sélectionnée et résumé dans le tableau III.4, la forme des nanoparticules est modélisée par des sphères avec un facteur d'aspect inférieur à 1 qui suggère des sphères tronquées mais l'évolution de la hauteur des nanoparticules reste néanmoins dépendante linéairement du diamètre voir figure III.8b sur laquelle nous ajoutons l'évolution de paramètre durant le dépôt de platine. Bien que la hauteur des nanoparticules évolue de la même façon par rapport au diamètre moyen dans les deux cas, la différence de pente entre les deux évolutions suggère un facteur d'aspect différent, plus élevé lors du dépôt de cobalt probablement dû aux vitesses d'évaporation des deux métaux et croissance des nanoparticules de Pt@Co par apport direct d'atomes de cobalt sur le cœur du platine. Enfin nous présentons sur le graphe de la figure III.8 l'évolution du diamètre des nanoparticules de Pt@Co. L'ajustement théorique (ligne continue) est obtenu par une loi de puissance de type $D = 0.97 * Q^{0.47}$. Un exposant légèrement inférieur à celui obtenu précédemment pour les nanoparticules de platine purs mais qui traduit fidèlement un mode de croissance de type Volmer-Weber. Les différentes lois de puissance établies dans le cas des deux dépôts de platine et de cobalt montrent que les différents paramètres à savoir la taille, la hauteur et la densité d'agrégats évoluent différemment d'un dépôt à l'autre .

Conclusion générale

Grâce aux sources synchrotron de la diffusion des rayons X permet de sonder la croissance de dépôts très inférieurs à la monocouche atomique. Un dispositif expérimental combinant la diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS) permet d'accéder, in situ, en ultra-vide et durant la croissance, à la structure atomique et à la morphologie d'un dépôt à l'échelle nanométrique.

Dans ce travail de mémoire était de préparer et d'étudier la morphologie nanoparticules de CoPt alliage et cœur coquille. Les premiers résultats que nous avons présentés concernent des dépôts sous ultravide caractérisés par un rayonnement synchrotron in situ et en temps réel. La techniques diffusion des rayons X en petits angles nous ont permis d'étudier la morphologie des nanoparticules de CoPt obtenues sous contrôle de différents paramètres expérimentaux notamment la nature de dépôt et la température du substrat. Pour pouvoir interpréter les résultats obtenus, nous avons fait appels à la microscopie électronique en transmission (MET) ainsi qu'aux simulations numériques de la morphologie des nanoparticules. La corrélation entre les paramètres d'élaboration, la morphologie et la configuration des nanoparticules est ainsi établie : l'une des configurations étudiée concerne un dépôt séquentiel du platine suivi d'un dépôt de cobalt et qui a conduit à la formation, à température ambiante, d'une structure cœur-coquille constituée d'un cœur de platine et d'une coquille de cobalt.

D'autre part il serait nécessaire d'étudier la structure et les propriétés magnétiques des nanoparticules.

Bibliographies

Bibliographies

1. [Alaya, 2004] I. Alaya, C. Solnon, K. Ghedira. Ant algorithm for the multi-Dimensional knapsack problem Proceedings of International Conference on Bioinspired Optimization Methods and their Applications (BIOMA 2004) (2004), pp. 63-72.
2. [Andreazza, 2010], P. Andreazza et al. «Probing nanoscale structural and order/disorder Phase transitions of supported Co-Pt clusters under annealing.» physical review b82, 2010: 155453.
3. [Andreazza, 2012a] P. Andreazza, D. Alloyeau, C. Mottet, C. Ricolleau. Probing nanoalloys structure and morphology by x-ray scattering and absorption methods, in « Nanoalloys : Synthesis, Structure & Properties », Springer Eds, (2012).
4. [Babonneau, 2009] D. Babonneau. Etude de matériaux nanostructures préparés par faisceaux d'ions, HDR, Université de Poitiers (2009).
5. [Babonneau, 2010] D. Babonneau. "FitGISAXS: software package for modelling and analysis of GISAXS data using IGOR Pro", J. Appl. Cryst. 43 (2010) 929–936.
6. [de Boer, 1994] D.K.G. de Boer, Phys. Rev. B **49**, 5817 (1994).
7. [Balleto, 2002b] F. Balleto, C. Mottet, R. Ferrando. Freezing of silver nanodroplets J. Chem. Phys. Lett, 354 (2002) 82.
8. [Bardotti, 1995] L. Bardotti, P. Jensen, A. Hoareau, M. Treilleux, B. Cabaud, Experimental observation of fast diffusion of large antimony clusters on graphite surfaces, Physical Review Letters 74, 4694 (1995).
9. [Bauer, 1986] E. Bauer, J.H. Van Der Merwe. Structure and growth of crystalline superlattices: from monolayer to superlattice, Physical Review B33 (1986) 3657.
10. [Bessot, 1985] J.J. Bessot. "Dépôt par évaporation sous vide." techniques de l'ingénieur, (1985)1655.
11. [Bouet, 2005] N. Bouet. Croissance de nanoparticules CoPt_{1-x} : effets dus à l'échelle nanométrique. thèse de Doctorat, Orléans: Université d'Orléans, 2005.

Bibliographies

12. [Brault, 1998] P. Brault, A.L. Thomann, C. Andreazza-Vignole. Percolative growth of palladium ultrathin films deposited by plasma sputtering, *Surface Science* 406, L597 (1998).
13. [Brune, 1998] H. Brune. «Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation.» *Surface Science Reports* 31, 1998: 121-229.
14. [Cabane, 1987] B. Cabane. *Small-Angle Scattering methods in Surfactants Solutions : New methods and investigations*. Ed R. Zana, Marcel Dekker, New York (1987).
15. [Chen, 2005] L. J. Chen. *Metal silicides : An integral part of microelectronics*, *JOM* 57, 9 (2005) ; *Silicide Technology for Integrated Circuits*, edited by L. J. Chen, IEE, London, (2004).
16. [Deltour, 1997] P. Deltour, J.-L. Barrat, P. Jensen. Fast diffusion of a Lennard-Jones cluster on a crystalline surface, *Physical Review Letters* 78, 4597 (1997).
17. [Dureuil, 2001b] V. Dureuil, *Croissance et propriétés structurales de nanoparticules de Cobalt sur alumine amorphe*, thèse de Doctorat, Paris: Université Paris 7 (2001).
18. [Dureuil, 2001a] V. Dureuil, C. Ricolleau, M. Gandais, C. Grigis. Phase transitions in Co nanoclusters grown by pulsed laser deposition, *Eur. Phys. J. D* 14 (2001) 83.
19. [Fradkov, 1996], V.E Fradkov, M.E Glicksman, et S.P March. «Coarsening kinetics in finites clusters.» *Physical Review E* Vol 53 N° 04, 1996: 10.
20. [Frank, 1949] F.C. Frank, J.H. Van Der Merwe. *Proceeding of the Royal Society A*, London, (1949) 216.
21. [Hammer, 2002] B. Hammer, J. K. Norskov, Why gold is the noblest of all the metals, *Nature* 376 (2002) 238.
22. [Haruta, 1997] M. Haruta. Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catalysis Today* 36, 153 (1997).
23. [Henry, 1998] C.R. Henry. *Surface studies of supported model catalysts*, *Surf. Sci.*

Bibliographies

- Rep. 31, 235 (1998).
24. [Holý et al., 2001] V. Holý, T. Roch, J. Stangl, A. Daniel, G. Bauer, T. H. Metzger, Y. Zhu, K. Brunner and G. Abstreiter. Grazing incidence small angle x-ray scattering study of self-organized SiGe wires, Phys. Rev. B, 63, 205318 (2001).
25. [Hosemann et Bagchi, 1962] R. Hosemann and S.N. Bagchi. Direct Analysis of Diffraction by Matter (North-Holland, Amsterdam, 1962).
26. [Goudeau , 2009] P. Goudeau, R .Guinebretière. Rayons X et matière RX2009 p55.
27. [Guinier, 1955] A. Guinier, G. Fournet. Small-Angle Scattering of X-rays, Wiley, New York (1955).
28. [Kaganer, 2006] V. M. Kaganer, K. H. Ploog, K.K. Sabefeld. Coarsening of faceted two dimensional islands bydynamic coalescence, Physical Review B 73, 115425 (2006).
29. [Klimenkov, 2003] M.Klimenkov, H. Kuhlenbeck, et S.A. Nepijko. Surface. Science 539 , 2003: 31-36.
30. [Kataya ,2014] Z. Kataya , Effets de température sur les nanoparticules de CoAg : structure et effets de ségrégation. Autre [cond-mat.other]. Université d'Orléans, 2013.
31. [Lahmani,2012] M.Lahmani, C.Bréchnac, P.Houdy. les nanosciences 2.Nanomatériaux et nanochimie.
32. [Langlois, 2008] C. Langlois, et al. "Growth and structural properties de CuAg and CoPt bimetallic nanoparticles." Faraday discussions 138 (2008) 375.
33. [Lantiat-Baillargue, 2006] D. Lantiat-Baillargue, Morphologie et auto-organisation de nanoparticules d'argent dispersées dans des matrices diélectriques : influence sur les propriétés optiques, thèse de doctorat, Université de Poitiers (2006).
34. [Lazzari IsGisaxs] <http://ln-www.insp.upmc.fr/axe4/Oxydes/IsGISAXS/isgisaxs.htm>

Bibliographies

35. [Lazzari, 2002] R. Lazzari. IsGISAXS : a program for Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering analysis of supported islands, *J. Appl. Cryst.* 35, 406 (2002).
36. [Lazzar, 2008] R. Lazzari, IsGISAXS : a tool for grazing incidence small angle x-ray scattering analysis for nanostructures, Version 2.5. Manuel du logiciel IsGISAXS (2008).
37. [Lazzari IsGisaxs] <http://ln-www.insp.upmc.fr/axe4/Oxydes/IsGISAXS/isgisaxs.htm>
38. [Lee,2005] Lee, Byeongdu, et al. «Anomalous grazing incidence small-angle x-ray scattering studies of platinum nanoparticles formed by cluster deposition.» *The Journal of Chemical Physics* 123, , 2005: 074701 .
39. [Leroy, 2004] F. Leroy, Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante appliquée à l'étude in situ de la croissance de nanostructures : Vers la croissance auto-organisée, Thèse de Doctorat de l'université Grenoble 1 (2004).
40. [Levine et al., 1989] J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, and P. Georgopoulos. Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering : a new tool for studying thin film growth, *J. Appl. Cryst.* 22, 528 (1989).
41. [Levine et al., 1991] J. R. Levine, J. B. Cohen, and Y. W. Chung. Thin film island growth kinetics : a grazing incidence small angle X-ray scattering study of gold on glass, *Surf. Sci.* 248, 215 (1991).
42. [Lewis, 1997] L. Lewis, P. Jensen, J.-L. Barrat, Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters, *Physical Review B* 56, 2248 (1997).
43. [Mariscal, 2008] M. M. Mariscal, N. A. Oldami, S.A. Dassie and E.P.M. Leiva, Atomistic computer simulations on the generation of bimetallic nanoparticles, *Faraday Discuss* 138 (2008) 89-104.
44. [Melinon, 1995] P . Melinon, V. Paillard, V .Dupuis, A. Perez, P .Jensen, A .Hoareau, JP Perez. ...*International Journal of Modern Physics B* 9 (04n05), 339-397.

Bibliographies

45. [Metzger et al., 1999] T. H. Metzger, I. Kegel, R. Paniago and J. Peisl. Grazing incidence x-ray scattering : an ideal tool to study the structure of quantum dots, *J. Phys D : Appl. Phys.* 32, A202 (1999).
46. [Mullins, 1957] W. W. Mullins. Theory of thermal grooving, *Journal of Applied Physics* 28, 333 (1957).
47. [Naudon et al., 1997] A. Naudon and D. Thiaudière. Grazing Incidence Small-Angle X- ray Scattering. Morphology of deposited clusters and nanostructures of thin films, *J. Appl. Cryst.* 30, 822 (1997).
48. [Naudon et al., 2000] A. Naudon, D. Babonneau, D. Thiaudière and S. Lequien. Grazing incidence small-Angle X-ray scattering applied to the characterization of aggregates in surface region, *Physica B*, 283, 69 (2000).
49. [Nichols, 1965] F. A. Nichols, W. W. Mullins, Morphological changes of a surface of revolution due to capillarityinduced surface diffusion, *Journal of Applied Physics* 36, 1826 (1965).
50. [Palasantzas, 2006] G. Palasantzas, T. Vystavel. S. A. Koch, Th. M. De Hosson, Coalescence aspects of cobalt nanoparticles during in situ high-temperature annealing, *Journal of Applied Physics* 99, 024307 (2006).
51. [Pedersen, 1997] J.S. Pedersen, Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting, *Adv. Colloid InterfaceSci.* 70, (1997)171-210.
52. [Penuelas ,2008] J. Penuelas. Evolution structurale, morphologique et magnétique de nanoparticules de CoPt. *Physique [physics]. Université d'Orléans*, 2008.
53. [Popa, 1993] H. Popa. Nucleation, growth, and TEM analysis of metal particles and clusters deposited in UHV, *Catalysis Review Science and Engineering* 35, 359 (1993).
54. [Rao, 2007] C.N.R. Rao, P.J. Thomas, and G.U. Kulkarni. *Nanocrystals: Synthesis, properties and application*, berlin: Springer, 2007.

Bibliographies

55. [Rauscher et al., 1999] M. Rauscher, R. Paniago, T. H. Metzger, Z. Kovatz, J. Domke, J. Peisl, H. -D. Pfannes, J. Schulze and I. Eisele. Grazing incidence small-angle X-ray scattering from free-standing nanostructures, *J. Appl. Phys.* 86 , 6763 (1999).
56. [Renaud, 2003] G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, F. Leroy, J. Jupille, Y. Borensztein, C. R. Henry, J.-P. Deville, F. Scheurer, J. Mane-Mane, O. Fruchart, Real-time monitoring of growing nanoparticles, *Science* 300, 1416 (2003).
57. [Renaud, 2009] G. Renaud, Rémi Lazzari, et Frédéric. Leroy. «Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering.» *Surface Science Reports* 64, (2009) 255-380.
58. [Revenant, 2009] C. Revenant. Diffusion central des rayons X en incidence rasante appliquée à l'étude in situ de la croissance des nanoparticules. Thèse universitaire de Grevoble I 2006.
59. [Robach et al., 1999] O. Robach, G. Renaud and A. Barbier. Structure and morphology of the Ag/MgO(001) interface during in situ growth at room temperature, *Phys. Rev. B* 60(8), 5858 (1999).
60. [Sinha et al., 1988] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley. X-ray and neutron scattering from rough surfaces, *Phys. Rev. B* 38, 2297 (1988).
61. [Somorjai, 1994] G. Somorjai dans *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York (1994).
- 62.[Steyer, 1991] A. Steyer ; P. Guenoun, D. Beysens, C. M. Knobler, Growth of droplets on a substrate by diffusion and coalescence, *Physical Review A* 44, 8271 (1991).
63. [Stranski, 1938] I.N. Stranski, L. Krastanov. *Math.-Naturwiss. Kl.* 146, 1938: 797
64. [Thiaudiere, 1996] D. Thiaudière. Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante. Faisabilité et application à l'étude morphologique de couches d'or assistées par implantation ionique. Thèse de l'Université de Poitiers (1996).

Bibliographies

65. [Tournus, 2008] F. Tournus, S. Rohart, et V. Dupuis. Magnetic anisotropy dispersion in copt nanoparticles : an evaluation using the Néel model. *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 44, no. 11, pages 3201–3204, Nov. 2008. doi : 10.1109/TMAG.2008.2002776.
66. [Venable, 1973] J. A. Venables, Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics, *Phil. Mag.* 27 (1973) 697–738
67. [Volmer, 1926] M. Volmer, A. Weber. *Z. Physik. Chem.* 119 (1926) 277.
68. [Williams, 1996] B. Williams and C. Barry Carter, *transmission electron microscopy*. Ed. Plenum, New York (1996) 1 à 4
69. [Yoneda, 1963] Y. Yoneda. Anomalous surface reflection of X-rays, *Phys. Rev.* 131, 2010 (1963).
70. [Yoon, 2005] B. Yoon, H. Hakkinen, U. Landmann, A. S. Worz, J. M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, U. Heiz, Charging effects on bonding and catalyzed oxidation of CO on Au₈ clusters on MgO, *Science* 307 (2005) 403.
71. [Zhang, 2001] K. Zhang, C. Heyn, W. Hansen, T. Schmidt, and J. Falta, *Appl. Surf. Sc.* 175- 176, 606 (2001).

Résumé

Les caractéristiques morphologiques (taille, dispersion,...) des particules métalliques de taille nanométrique conditionnent largement leur propriétés physiques ou physico-chimique. Cette travail nous a permis d'étudier la morphologie des nanoparticules de CoPt qui sont des objets complexes. En raison des très faibles quantités de matière mises en jeu et des tailles des nanoparticules étudiées, nous avons systématiquement cherché à comparer nos résultats obtenus par diverses techniques de caractérisation afin de vérifier leur validité. Ainsi le couplage des techniques de mesures locales comme la microscopie électronique en transmission(MET) et la technique de diffusion des rayons X en petits angles(GISAXS), ont permis d'obtenir des informations très fines sur la morphologie et les phénomènes de croissance des nanoparticules de CoPt avec un remarquable accord entre ces deux techniques. L'ordre chimique, d'une grande importance dans les nanoparticules de CoPt. Nous avons recouru aux simulations numériques afin d'interpréter au mieux les données expérimentales. La compréhension des phénomènes de croissance, et la maîtrise de divers paramètres expérimentaux nous ont permis d'élaborer des échantillons avec une bonne reproductibilité.

Abstract

The morphological characteristics (size, dispersal...) metal particles of nanometric size condition widely their physical properties or physico-chemical. This work has allowed us to study the morphology of nanoparticles of CoPt who are complex objects. Because of the very low quantities of material put in game and the sizes of nanoparticles studied, we have systematically sought to compare our results obtained by various techniques of characterization in order to verify their validity. As well the coupling of the techniques of local measures such as the transmission electron microscopy (MET) and the technique of Grazing Incidence Small Angles X-ray Scattering (GISAX) , have allowed to obtain information very fine on the morphology and the phenomena of growth of nanoparticles of CoPt with a remarkable agreement between these two techniques. The chemical order, of a great importance in the nanoparticles of CoPt. We have resorted to numerical simulations in order to interpret the best experimental data. The understanding of the phenomena of growth, and the mastery of various experimental parameters have allowed us to develop samples with a good reproducibility.

ملخص

الخصائص المورفولوجية (حجم، انتشار) للجزيئات المعدنية من حجم النانومتري تحدد إلى حد كبير خواصها المادية أو الفيزيائية الكيماوية، هذا العمل سمح لنا بدراسة الشكل الخارجي للجسيمات التي هي أنظمة معقدة، ونظرا للكميات الضئيلة جدا من تلك المواد المعنية بالعملية Copt النانوية 1 وأحجام الجسيمات النانوية المدروسة، سعينا بشكل منظم إلى مقارنة النتائج التي تحصلنا عليها من خلال مختلف تقنيات التوصيف من أجل التحقق من صحتها. وبذلك فإن اقتران تقنيات القياسات المحلية مثل الجهرية الالكترونية الناقلة للحركة وتقنية نشر الأشعة السينية في زوايا صغيرة سمحت بالحصول على باتفاق ملحوظ بين Copt معلومات دقيقة جدا عن الشكل الخارجي وعن ظواهر نمو الجسيمات النانوية هاتين التقنيتين. ويكتسي النظام الكيماوي أهمية كبرى في الجسيمات النانوية كوبر. ولقد استعنا بالمحاكاة العددية لتفسير أحسن للبيانات التجريبية، ثم إن فهم ظواهر النمو والتحكم في مختلف المعلمات التجريبية قد سمح لنا بتطوير عينات مع تكاثرية جيدة الجسيمات متناهية الصغر.

