

Table des matières

1 Synthèse, structure et propriété des particules bimétalliques	13
1.1 Généralités sur les nanocomposites	13
1.1.1 Les nanoparticules monométalliques	13
1.1.2 Les particules bimétalliques	19
1.2 Le système FeBi	23
1.2.1 Structure et propriétés du bismuth	23
1.2.2 Structures et propriétés du fer	25
1.2.3 Particules bimétalliques - Fe@Bi	27
1.3 Les différentes voies de synthèses de nanoparticules bimétalliques	28
1.4 Méthode de synthèse de nanoparticules bimétalliques mise en œuvre dans cette étude	29
Bibliographie	32
2 Techniques expérimentales mises en œuvre pour étudier la structure et l'ordre atomique local	37
2.1 Techniques d'analyse structurale	37
2.1.1 Wide Angle X-ray Scattering (WAXS)	37
2.1.2 Microscopie Électronique en Transmission à Haute Résolution (HREM)	42
2.1.3 La spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) en transmission	49
2.2 Techniques de spectroscopie chimique	56
2.2.1 La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)	56
2.2.2 STEM-EELS	63
2.2.3 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)	67
2.2.4 Spectroscopie Auger	72
Bibliographie	75
3 Influence des conditions de synthèse sur la morphologie et la structure des particules de fer et de bismuth	77
3.1 Nanoparticules de bismuth	77
3.1.1 Réduction par diisopropylamine-borane à température ambiante	77
3.1.2 Réduction par du TOP à 150° C	78
3.1.3 Réduction sous H_2 à 150° C en présence de ligands	80
3.1.4 Résumé	83
3.2 Nanoparticules de fer	84
3.2.1 couplage iPr_2NHBH_3 et dihydrogène	84

3.2.2	excès d' iPr_2NHBH_3 en présence de dihydrogène	85
3.2.3	iPr_2NHBH_3 - dihydrogène et ajout de ligands	86
3.2.4	Réduction par dihydrogène en présence de ligands	86
3.2.5	Résumé	88
	Bibliographie	89
4	Structure et ordre chimique dans les nanocomposites bimétalliques fer-bismuth	91
4.1	Etude des bimétalliques synthétisées en deux étapes	91
4.1.1	Caractérisation d'un échantillon issu d'une réduction sous H_2 en présence de ligands	92
4.1.2	Caractérisation d'un échantillon issu d'une réduction sous H_2 /TOP et en présence de ligands	93
4.1.3	Résumé	94
4.2	Étude des bimétalliques synthétisés en une étape 'one pot'	95
4.2.1	Caractérisation d'un échantillon issu d'une réduction sous iPr_2NHBH_3 et H_2 , sans agent stabilisant	96
4.2.2	Caractérisation d'un échantillon issu d'une synthèse one pot sur différents paliers en présence d' iPr_2NHBH_3 et d'agents stabilisants	98
4.2.3	Caractérisation d'un échantillon issu d'une synthèse one pot sur différents paliers en présence d' iPr_2NHBH_3 et d'agents stabilisants - modification des ligands	102
4.2.4	Caractérisation d'un échantillon issu d'une synthèse one pot sur différents paliers- Diminution du taux de précurseurs de bismuth	110
4.2.5	Résumé	120
	Bibliographie	121
5	Analyse des mécanismes responsables de l'ordre structural	123
5.1	Inclusion de bore dans les nanoparticules de fer	124
5.2	Evolution de HMDS dans la synthèse	126
5.3	Origine de la formation de l'ordre chimique Bi@Fe	129
	Bibliographie	136

Introduction

Les nanoparticules métalliques sont d'un intérêt crucial tant d'un point de vue fondamental que pour leur fort potentiel technologique. La réduction de la taille vers l'échelle nanométrique va en effet induire de nouvelles propriétés, différentes de celles connues dans le massif. Par exemple une nanoparticule de fer, qui adopte à faible taille un comportement superparamagnétique, possède un moment magnétique remarquablement élevé¹. Les nanoparticules offrent ainsi de multiples applications dans le domaine de la catalyse, du magnétisme, de l'optique ou encore dans le biomédical.

Les nanoparticules bimétalliques vont encore accroître l'éventail des propriétés. En effet, dès lors que deux métaux sont associés au sein d'une même nanoparticule, ils peuvent former de nombreuses configurations chimiques : solution solide, alliage ordonné chimiquement ou encore domaines ségrégués. Or cet agencement particulier des deux éléments aura une influence déterminante sur les propriétés en plus du seul effet de taille. La présence de deux métaux offre aussi la possibilité d'associer au sein d'une nanoparticule des phases de propriétés différentes et de combiner ainsi plusieurs fonctions dans un même objet. Une large part des efforts dans le domaine porte aujourd'hui sur le développement de tels nano-systèmes bi-métalliques multifonctionnels, de préférence à moindre coût et aisément transposable à différents systèmes. La synthèse par voie chimique demeure donc largement privilégiée. Cependant, l'ordre chimique obtenu dans les nanoparticules bi-métalliques dépend de différents facteurs, de la nature des deux métaux en présence en tout premier lieu, mais aussi des conditions thermodynamiques et cinétiques lors de la synthèse et du milieu environnant. Certains de ces paramètres demeurent très difficiles à maîtriser et c'est un des grands enjeux des recherches sur les nanoalliages. La caractérisation précise des configurations structurales et chimiques obtenues suivant les différentes voies de synthèse est donc essentielle à la maîtrise des nanoalliages et de leurs propriétés.

La détermination de la structure et de l'ordre chimique dans les nanoparticules bimétalliques, en liaison avec les conditions de leur synthèse, est au cœur de cette étude. Le système auquel nous nous sommes intéressés est le système Fe-Bi, deux métaux aux propriétés très différentes. Le fer est ferromagnétique alors que le bismuth est un semi-métal diamagnétique. A l'échelle nanométrique, ces deux métaux, totalement immiscibles, sont susceptibles de présenter une configuration ségréguée de type cœur-coquille, qui pourrait permettre de protéger le fer de l'oxydation à laquelle il est particulièrement sensible. En effet, l'atome de bismuth est très volumineux et l'énergie de surface du bismuth est très faible comparée à celle du fer.

1. D. L. Huber, Synthesis Properties and Applications of Iron Nanoparticles, *Small*, WILEY-VCH Verlag, 2005, 1, 482-501

Les nanoparticules étudiées dans ce travail ont été synthétisées par Frédéric Pelletier, dans le groupe de Catherine Amiens au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) à Toulouse. Notre étude s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR visant à développer des Nano-plateformes magnétiques multifonctionnelles et associant 4 laboratoires : le CEMES et le LCC à Toulouse, l'IPREM à Pau et le LPEC au Mans.

Pour mener à bien ce travail, nous avons couplé différentes techniques expérimentales. Les échantillons ont été étudiés par microscopie électronique en transmission à haute résolution et diffusion des rayons X aux grands angles, techniques remarquablement complémentaires pour l'étude des particules et disponibles au CEMES. Nous avons également fait appel à des techniques spectroscopiques locales associées à la microscopie électronique comme la spectroscopie des pertes d'énergie des électrons et la spectroscopie des rayons X dispersive en énergie. Des analyses de surface, statistiques ou locales, ont été effectuées respectivement par spectroscopie des photo-électrons et Auger (deux techniques disponibles à l'IPREM), sur des échantillons de référence et sur les échantillons de notre étude. Enfin, nous avons complété l'analyse structurale en sondant l'environnement atomique des différents éléments au cours de plusieurs campagnes EXAFS (extended x-ray absorption fine structure) au synchrotron DESY à Hambourg.

Le premier chapitre du mémoire comprend quatre parties introductives à l'étude. La première partie est consacrée à une revue bibliographique des effets de taille, de la structure et des propriétés de nanoparticules mono et bimétalliques. Les matériaux utilisés pour notre étude y seront mentionnés. La seconde partie présente la structure et les propriétés du fer et du bismuth. La troisième partie présente différentes voies d'élaboration de nanoparticules bimétalliques, tandis que la dernière partie de ce chapitre est consacrée à la voie de synthèse mise en œuvre pour les nanoparticules étudiées.

Le deuxième chapitre porte sur les différentes techniques expérimentales utilisées lors de notre étude. Ces techniques sont regroupées en deux parties. Une partie consacrée aux techniques d'analyses structurales (diffusions des rayons X aux grands angles, microscopie électronique et EXAFS) et une deuxième partie traitant des techniques d'analyses chimiques : XPS, EDS, EELS et Auger.

Les résultats obtenus dans ce travail sont présentés dans les trois chapitres suivants. Nous avons tout d'abord étudié, au cours du chapitre trois, l'évolution morphologique et structurale de nanoparticules de bismuth et de fer purs en fonction des conditions de synthèse (nature des réducteurs, des ligands et température).

Le quatrième chapitre regroupe l'essentiel des résultats que nous avons obtenus sur les nanoparticules bi-métalliques fer-bismuth pour deux stratégies de synthèse, préalablement sélectionnées. Outre la caractérisation morphologique et structurale des nanoparticules, nos efforts ont largement porté sur la détermination de la distribution des deux éléments et de leur environnement atomique au sein des nanoparticules.

Enfin dans le dernier chapitre, nous essayerons d'expliquer les différents mécanismes qui ont

conduit aux structures et ordres chimiques observés. On étudiera plus particulièrement le rôle de chaque élément présent lors de la synthèse.

Chapitre 1

Synthèse, structure et propriété des particules bimétalliques

Les nanoparticules ont une très forte proportion d'atomes en surface due à leur faible taille. Dès lors, leur propriétés physicochimiques s'en trouvent modifiées et diffèrent très souvent de celles caractérisant le métal à l'état massif. Elles sont utilisées dans divers secteurs technologiques importants. Cela résulte de leurs propriétés remarquables pour la catalyse, l'électronique, l'optique [1], le magnétisme [2, 3], la biomédecine ou encore les biotechnologies [4]. Les agrégats bimétalliques, plus communément appelés nanoalliages, ont fait l'objet de diverses études théoriques et expérimentales durant ces 15 dernières années. Dans ces objets, les effets de taille se trouvent donc associés aux effets d'alliages métalliques, ce qui étend considérablement l'éventail des propriétés que l'on est susceptible d'engendrer.

1.1 Généralités sur les nanocomposites

1.1.1 Les nanoparticules monométalliques

Les nanoparticules sont des agrégats d'atomes, ions ou molécules ayant des dimensions de l'ordre de 1 à 100 nm. L'étude de la géométrie et de la structure électronique des clusters apportent de nouvelles informations sur les propriétés chimiques et physiques.

A - Des Structures et morphologies originales

Les nanoparticules peuvent cristalliser dans de nombreuses structures plus ou moins compactes, périodiques ou non périodiques donnant lieu à des morphologies différentes. Pour une taille supérieure à quelques dizaines de nanomètres, les particules présentent la même structure cristalline que le matériau à l'état massif, car le rapport surface/volume n'est pas encore trop important. Pour des tailles plus petites, certaines particules adoptent une structure cristalline n'existant qu'en état métastable dans le massif, d'autres présentent un arrangement atomique non périodique impossible à trouver dans un matériau massif. Nous présenterons par la suite quelques structures et morphologies que peuvent adopter certaines nanoparticules.

Morphologie des particules de structure compacte

Les structures compactes ont différentes caractéristiques : chaque atome possède 12 voisins,

l'espace occupé par les atomes représente 74% du volume et les sites interstitiels les plus importants sont les octaèdres et les tétraèdres.

On distingue deux types de structures compactes :

- *Les structures cubique face centrée.* Cette structure correspond à un empilement de plans atomiques dans une séquence ABCABC, les paramètres de maille étant : $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. On retrouve cette structure dans certains métaux comme Al, Ni ou Cu. La figure 1.1 présente un cuboctaèdre d'empilement cubique faces centrées dont les deux faces triangulaires au sommet et au pied sont inversées.
- *La structure hexagonale compacte.* Cette structure possède un empilement de plans atomiques dans une séquence A-B-A-B avec des paramètres de maille : $a = b$, $c = 1.63a$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Par exemple les métaux comme le Co, Zn ou Mg cristallisent dans ce type de structure. La figure 1.2 présente un cuboctaèdre maclé, polyèdre de coordination d'empilement hc, dont les deux faces triangulaires au sommet et au pied sont alignées.

Suivant l'organisation atomique et le nombre d'atomes, les particules adoptent des morphologies différentes afin de minimiser leur énergie totale. Dans les structures cristallines la minimisation de l'énergie de surface permet d'atteindre la forme d'équilibre d'un cristal selon le théorème de Wulff :

$$\sigma_i/h_i = \text{constante} \quad (1.1)$$

σ_i étant l'énergie de surface d'une face i (énergie qu'il faut fournir pour couper toutes les liaisons des atomes des faces hkl par unité de surface) et h_i la distance entre la face i et le centre du cluster. La forme d'équilibre des clusters dépend donc des valeurs relatives des énergies de surface. De ce fait, le polyèdre est limité par les faces de plus basses énergies. Lorsqu'on se rapproche de la forme d'équilibre du cristal, les faces possédant les énergies de surfaces les plus fortes disparaissent au profit des faces d'énergies les plus faibles. Ainsi pour une particule de structure cfc, la forme d'équilibre du cristal est un octaèdre tronqué possédant les faces (111) et (100).

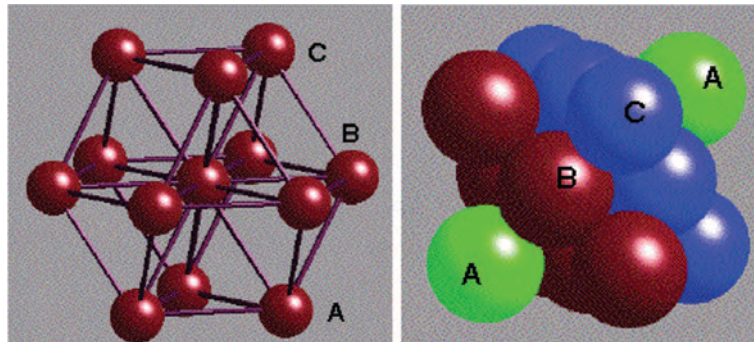


FIGURE 1.1 – Cuboctaèdre possédant un empilement cubique faces centrées.

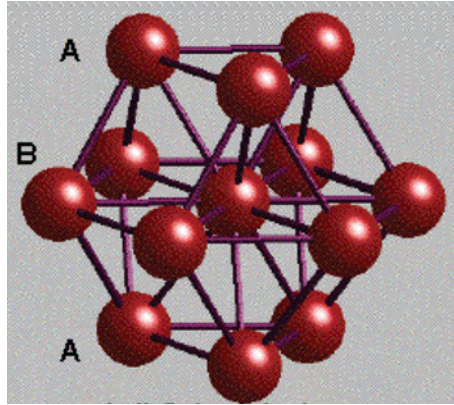


FIGURE 1.2 – *Cuboctaèdre maclé possédant un empilement hexagonal compacte.*

L'icosaèdre : une structure compacte non périodique

L'assemblage le plus compact que l'on puisse avoir pour trois atomes est un triangle équilatéral. Ainsi, pour quatre atomes l'assemblage le plus compact est le tétraèdre. Un icosaèdre est formé de 20 tétraèdres partageant un sommet commun (atome central). Les faces qui composent la surface d'un icosaèdre sont des faces de type (111). Selon Mackay (figure 1.3), un icosaèdre est composé de 20 tétraèdres identiques possédant un sommet commun et reliés entre eux par des faces adjacentes qui constituent autant de plans de macle. Les tétraèdres constituant l'icosaèdre ont autant d'atomes sur l'arête que lui. Ils présentent en lère approximation la structure c.f.c. et donc 4 faces 111. Mais en réalité cette structure est un peu déformée, car les tétraèdres ne sont pas tout à fait réguliers. Les 3 arêtes radiales, issues du sommet commun, sont égales, de même que les trois arêtes de surface. Mais les secondes sont plus longues que les premières d'environ 5%. De même les 3 faces des tétraèdres, intérieures à l'icosaèdre, ne sont pas équilatérales. L'angle au centre est plus important et vaut $63,26^\circ$.

Il existe d'autres types de morphologies dans les particules où l'arrangement des atomes n'est

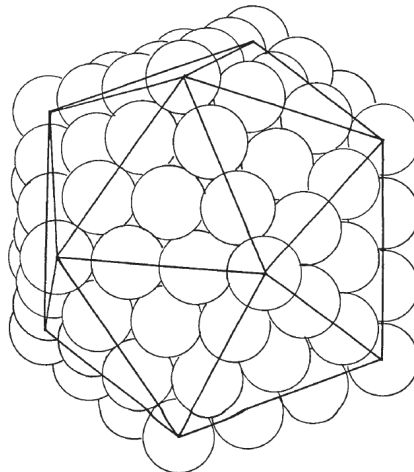


FIGURE 1.3 – *Assemblage icosaédrique de sphères de même tailles.*

pas périodique, comme par exemple : le décaèdre.

Structure non compacte

Certains métaux cristallisent dans des structures non compactes comme par exemple le fer, le molybdène et le chrome. Une de ces structures non compactes est *la structure cubique centrée*. Elle possède une maille telle que $a=b=c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. L'espace occupé par les atomes est de 68%. La morphologie d'équilibre d'une particule cubique centrée est un polyèdre de Wulff (figure 1.4).

La structure polytétraédrique est également une structure de faible compacité, on la retrouve

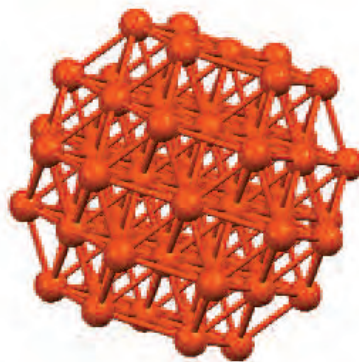


FIGURE 1.4 – *Morphologie d'équilibre d'une nanoparticule cc.*

dans des clusters de fer [5], de Co [6] mais également de Rh [7]. Cette structure s'apparente à celle du manganèse β (phase à haute température) [8] qui possède une maille cubique primitive : $a=b=c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ et le groupe d'espace $P4_132$. La figure 1.5 présente la répartition des atomes dans cette maille. Une maille de $Mn\beta$ est constituée de 20 atomes parmi lesquels on distingue deux types : 12 atomes de "type 1" et 8 atomes de "type 2". Ces deux types d'atomes diffèrent sur leur nombre de coordination. Un atome de "type 1" possède 3 proches voisins alors qu'un atome de "type 2" possède 2 proches voisins. Ce qui rend cette structure beaucoup moins dense qu'un cfc ou un hc.

La figure 1.6 présente un agrégat de structure $Mn\beta$ possédant un diamètre de 1.6 nm et constitué de 194 atomes.

Certains métaux ont des structures variables en fonction de la température et de la pression. La taille influe également fortement sur la structure et la morphologie. La figure 1.7 présente l'évolution de la morphologie d'un cluster en fonction de sa taille, allant de l'octaèdre au cube pour une structure cfc.

La figure 1.8 présente un histogramme de tailles de cluster de cuivre dont la structure varie sur une gamme de 7 nm d'un icosaèdre à un cubique face centrée en passant par un décaèdre [9].

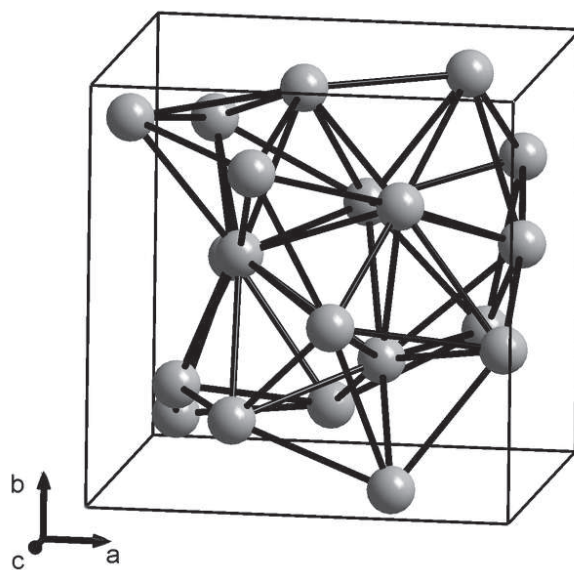


FIGURE 1.5 – *Maille du manganèse β .*

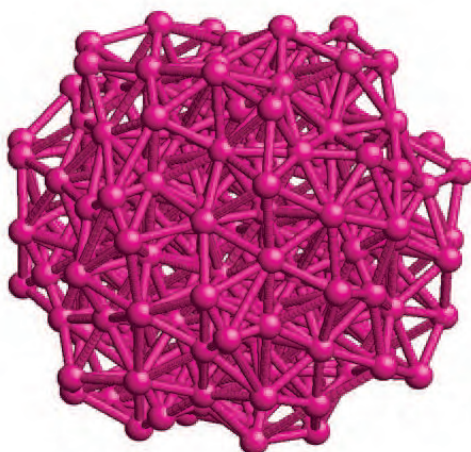


FIGURE 1.6 – *Modèle basé sur la structure du manganèse β .*

Les morphologies adoptées dépendent aussi beaucoup des conditions de synthèses et de l'environnement de nanoparticules (vide, substrat, matrice, ligands ...)

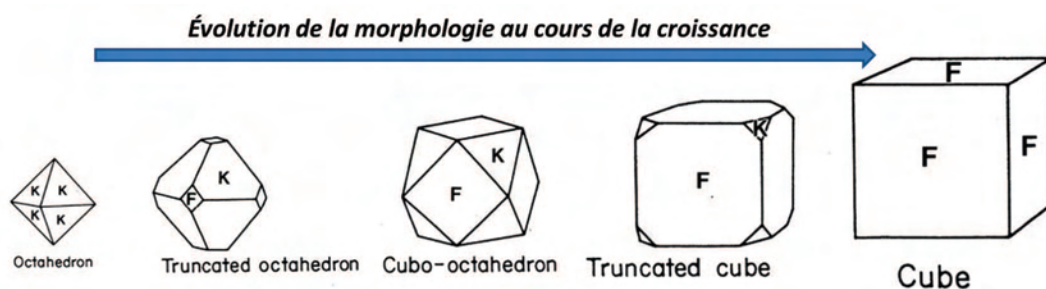


FIGURE 1.7 – *Evolution de la morphologie de cluster au cours de la croissance.*

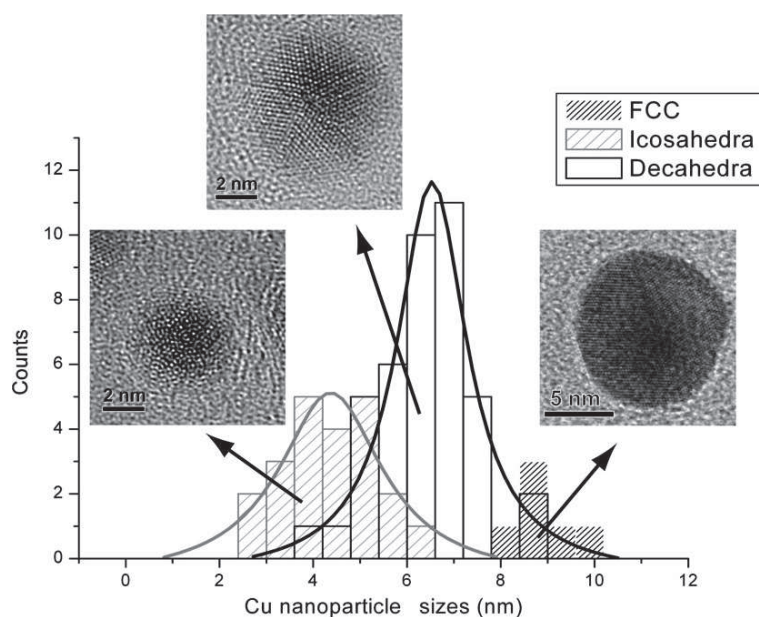


FIGURE 1.8 – *Distribution de taille de nanoparticules de cuivre selon trois morphologies différentes [9].*

B - Effets de tailles et propriétés

L'intérêt des clusters monométalliques est porté sur l'évolution de leurs propriétés et leur structure en fonction de leur taille. En effet, leur forme géométrique et leur stabilité énergétique évoluent radicalement avec leur taille.

En accord avec les prédictions de Pawlow [10], Buffat et Borel [11] ont démontré que la température de fusion d'une particule métallique suit une loi en $1/R$ (R étant la taille de la nanoparticule). Cela signifie qu'en dessous d'une taille critique, plus la taille du cluster diminue plus **la température de fusion** décroît. Par exemple, un particule d'or de 2.5 nm possède une température de fusion d'environ 300° C contre 1063° C dans le massif.

Certaines propriétés telles que l'énergie d'ionisation, l'énergie de cohésion, la conductivité et la réactivité chimique suivent également une loi d'échelle.

La structure électronique d'un cluster dépend fortement de sa taille, cela va accroître leur **réactivité** avec d'autres espèces. En effet, dès lors que les nanoparticules ont un fort pourcentage d'atomes en surface, cela induit des similarités avec les propriétés de surface d'un matériau

massif. Ces similarités seront d'autant plus importantes qu'un cluster possède un assez grand ratio de $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ (qui lui même varie en $1/R$).

De plus, les atomes de surface ont un nombre de coordination plus faible que ceux du substrat, il y a alors possibilité de réarrangement de surface des nanoparticules. Ceci implique que les nanoparticules aient une grande réactivité et donnent lieu à des applications telle que la catalyse [12], [13].

Parmi les effets de taille, les effets quantiques sont également très importants. Ils sont dus au confinement des électrons mais également aux diverses excitations élémentaires d'un solide comme par exemple les phonons ou les plasmons qui, appliqués à l'échelle nanométrique, en modifient les propriétés. En effet, si une particule métallique ayant les propriétés de l'état massif est réduite à quelques centaines ou quelques dizaines d'atomes, la densité des états dans les bandes de conduction et de valence diminue, et les propriétés électroniques changent alors radicalement.

Par exemple certains cristaux atteignant des tailles de l'ordre de 10 nm voient s'accroître l'espacement de leur niveaux d'énergie modifiant ainsi la longueur d'onde de la fluorescence. Les quantum dots ont de remarquables propriétés de fluorescence utilisées par exemple en imagerie biomédicale.

Des propriétés magnétiques intéressantes sont également observées dans les nanoparticules. Dans les matériaux ferromagnétiques, les moments magnétiques atomiques sont orientés parallèlement sur de petits domaines qui ont donc une aimantation homogène. La taille caractéristique de ces domaines varie selon le type de matériau mais est généralement de l'ordre de 10 nm [14]. Si, par exemple, une particule de fer est de taille inférieure à ce domaine caractéristique, elle ne possédera qu'un seul domaine magnétique et sera donc susceptible de contenir un bit d'information dans le domaine de l'enregistrement magnétiques et des nano-mémoires.

Cependant, cette aimantation n'est pas stable dans les nanoparticules du fait des fluctuations thermiques.

L'aimantation se retourne ainsi spontanément dans les petites particules : il s'agit d'un comportement *superparamagnétique*. Pour un temps de mesure donné, on définit la température de blocage comme la température de transition entre un comportement ferromagnétique (on observe une seule orientation d'aimantation) et un comportement superparamagnétique (il y a eu des retournements d'aimantation). Le superparamagnétisme est donc préjudiciable au stockage d'information. C'est la raison pour laquelle dans ce domaine, on s'intéresse énormément aux nanoalliages qui présentent de fortes anisotropies magnétiques.

1.1.2 Les particules bimétalliques

L'enjeu des recherches concernant les nanoalliages est d'explorer de nouvelles propriétés. En effet, les métaux monométalliques sous forme de clusters permettent déjà par leur taille d'obtenir de nouvelles propriétés. La combinaison de deux métaux différents au sein d'un même cluster permet d'élargir considérablement l'éventail de ces propriétés et d'en susciter de nouvelles.

Les différents facteurs (pression, température, taille etc...) permettant des changements structuraux chez les clusters monométalliques agissent d'autant plus dans les nanoparticules bimétalliques. Par exemple la montée en haute pression (> 19 GPa) permet une transition de phase du cu-

bique centré vers le cubique faces centrées pour des nanoparticules bimétalliques FeRh [15] induisant une modification des propriétés magnétiques de cet alliage.

Il a ainsi été démontré que les nanoparticules bimétalliques possèdent des propriétés structurales [16], électroniques, diélectriques, magnétiques, optiques et chimiques différentes de celles correspondant aux alliages à l'état massif [2, 17].

Dans le domaine du magnétisme, il est bien connu que le moment magnétique ainsi que l'anisotropie magnétique peuvent être augmentés en basse dimension. Par exemple, les nanoparticules d'alliages comme FePt et CoPt présentent une forte anisotropie magnétique dans la phase $L1_0$ [18–20]. Dans le cas des cœur/coquille, l'intérêt d'utiliser une coquille de métal noble est de protéger le cœur de l'oxydation tout en isolant magnétiquement les nanoparticules les unes des autres [21]. Dans le cas d'une coquille d'oxyde, il peut exister un couplage ferromagnétique/antiferromagnétique.

Les systèmes cœur-coquille présentent également un intérêt dans le domaine de la catalyse. La différence de paramètre de maille des deux métaux va induire une modification de la structure au sein de la coquille. On peut ainsi jouer sur la variation de l'énergie d'adsorption des molécules afin d'optimiser l'activité catalytique en permettant aussi une meilleure sélectivité des réactions catalytiques [22].

A - Différents ordres chimiques

Les deux éléments constituant une particule bimétallique peuvent s'assembler en alliage ou bien ségréger dans différents domaines tels des arrangements cœur-coquille, Janus ou un arrangement multi-coquille "oignon" (figure 1.10) [23].

Une nanoparticule modèle cœur-coquille est un arrangement où le cœur est constitué d'un seul type d'atomes A et la coquille est constituée uniquement d'atomes B du deuxième élément (figure 1.10).

Une nanoparticule peut également ségréger en deux domaines accolés (type "Janus") : une partie comprenant des atomes A et une partie constituée d'atomes B, l'interface entre les deux parties est constituée d'un alliage d'atomes A et B. Ce type de particule présente en général deux propriétés distinctes.

Une nanoparticule cœur coquille peut cependant évoluer en Janus. Sur la figure 1.9 sont présentés des cartographies chimiques de particules Cu-Ag obtenue par une technique de filtrage en énergie (EFTEM). Cela a permis de décrire un potentiel de transition en fonction de l'accroissement de nanoparticules [9].

Si l'alliage a une forte tendance à l'ordre, le nanoalliage peut l'être également. Une nanoparticule type alliage peut être ordonnée, elle donc constituée d'un agencement de plan d'atomes A et d'atomes B. Ces alliages peuvent être également désordonnés (solution solide).

B - Règles de ségrégation

On a vu que les nanoparticules présentaient à l'équilibre des morphologies leur permettant de minimiser leur énergie totale incluant, en surface, de facettes de basse énergie [24]. Dans les nanoalliages, la nature des espèces en surface des particules va induire des modifications supplémentaires [25].

Ces phénomènes sont décrits par différentes règles :

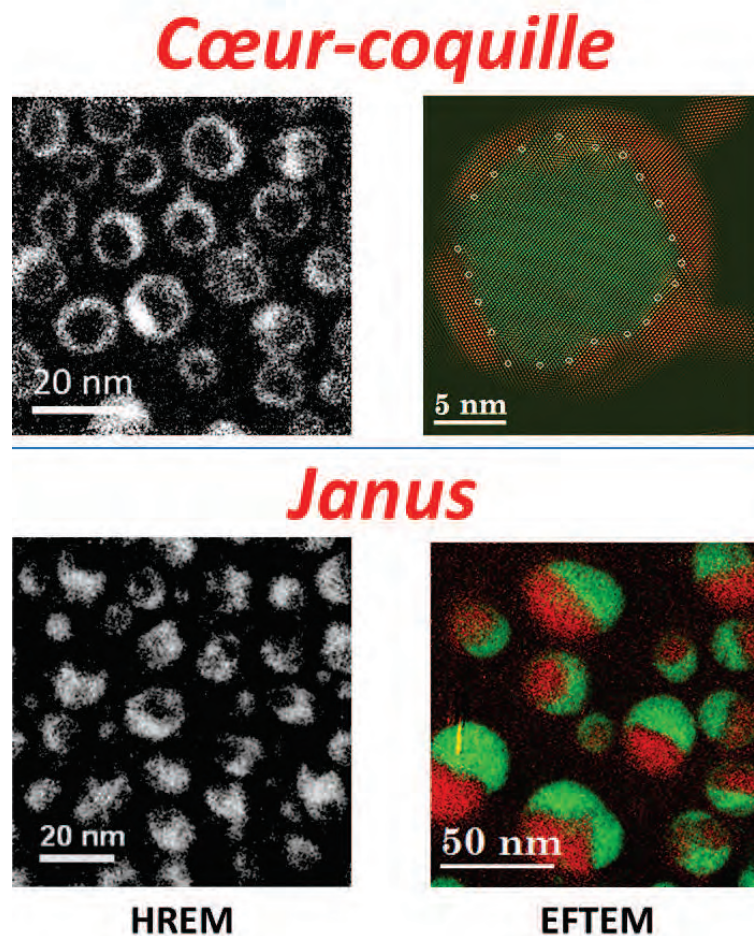


FIGURE 1.9 – Clichés HREM et d'EFTEM de particules Cu-Ag de types Janus et cœur-coquille.

La liaisons forte - Contribution covalente Cette règle établit que l'élément possédant l'énergie de cohésion la plus élevée occupera préférentiellement le cœur de la particule. Cette règle découle donc également des **énergies de surfaces**. En effet l'espèce possédant l'énergie de surface la plus forte se placera en cœur de la particule tandis que l'espèce possédant l'énergie de surface la plus faible viendra se placer en surface afin de minimiser l'énergie totale de surface.

Les liaisons hétérogènes - Contribution ionique Cette règle concerne le caractère ionique des différentes espèces établissant des liaisons métal-métal. La liaison ionique est due aux différences d'électronégativité entre deux éléments. Lorsqu'un système possède deux éléments présentant une électronégativité différente, il tend alors à stabiliser son énergie. Dans ce cas, le système tend à maximiser le nombre de liaisons hétérogènes. Dans le cas de petites nanoparticules, les éléments les plus électronégatifs occuperaient préférentiellement la surface du cluster.

Dans le cas de très petit cluster (1 nm), cette règle concerne généralement les réarrangements des atomes de surfaces. Si l'un des deux éléments est minoritaires, cette règle implique que

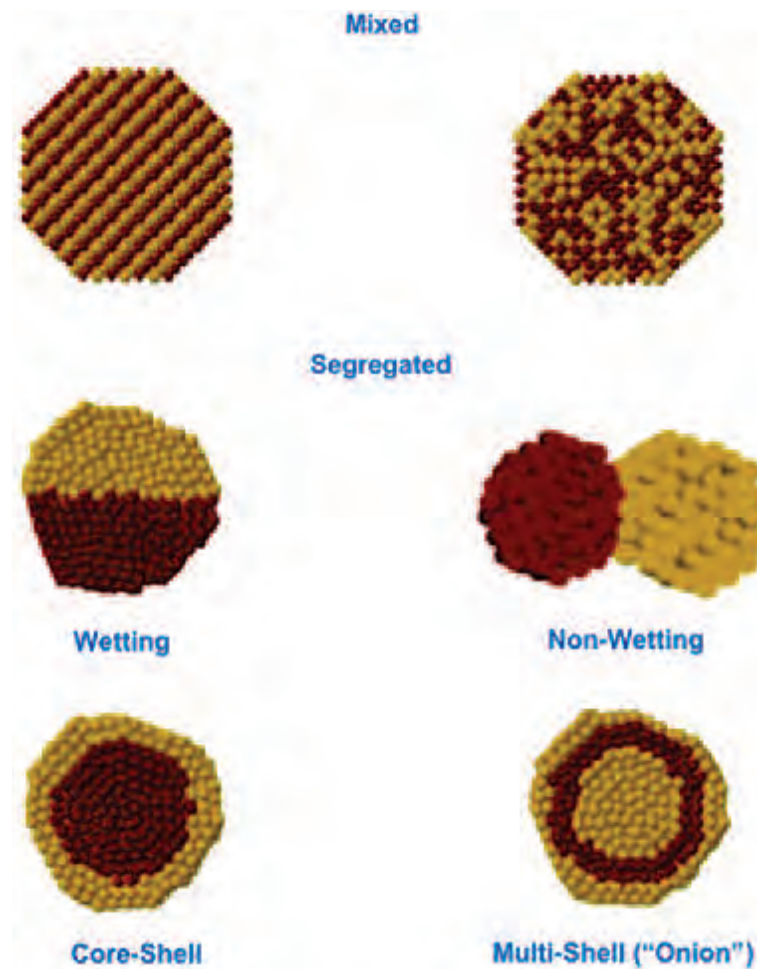


FIGURE 1.10 – *Différents arrangements de nanoparticules bimétalliques.*

les atomes de l'espèce minoritaires soient ainsi totalement dispersés ou “fragmentés” afin de maximiser les liaisons hétérogènes. Cela se nomme “la règle des atomes de surface”.

Les effets de taille Lorsque des atomes de tailles différentes sont présents au sein d'un cluster cela induit des tensions élastiques locales. L'énergie élastique peut être alors relaxée en favorisant la ségrégation des gros atomes vers la surface. Si les atomes de l'espèce minoritaire ont un rayon supérieur au rayon de l'autre espèce, cette règle s'applique d'autant plus ; les gros atomes migreront vers la surface du cluster.

Effets d'environnement Cela concerne, par exemple, les clusters synthétisés en présence de ligands (afin d'empêcher toute coalescence). L'élément qui possèdera la liaison la plus forte avec le ligand sera alors tiré vers la surface du cluster.

Effets magnétiques Cette règle dépend souvent de la taille ou de la composition où les réarrangements atomiques issues de la ségrégation sont stabilisés par les interactions de spin.

1.2 Le système FeBi

1.2.1 Structure et propriétés du bismuth

Le bismuth offre de nombreuses caractéristiques intéressantes. En effet, le bismuth est un semi-métal qui transite vers un état semi-conducteur lorsque l'on augmente la température. Le bismuth possède une structure électronique particulièrement intéressante ce qui le rend très attractif vis à vis de l'électronique de par son anisotropie électronique mais également par son potentiel thermo-électrique [26] ou optique [27]. Les états électroniques de surface possèdent un niveau de Fermi assez faible ce qui permettrait d'établir une transition du semi-métal vers le semi-conducteur en modifiant la taille des objets. Cependant, les propriétés du bismuth à l'état massif sont radicalement altérées par les effets de tailles quantiques [28]. Cette transition ne s'effectuerait que sur des films de bismuth parfaitement cristallisés et de surface parfaitement plane.

A l'échelle nanométrique, les effets de tailles étant trop importants cela rend la transition impossible. Cependant les surfaces du bismuth possèdent un caractère beaucoup plus métallique que le massif. A l'échelle nanométrique, les nanoparticules auront donc un caractère plus métallique. Il est possible de synthétiser des nanoparticules de bismuth à basse température, les clusters peuvent être facilement dispersés dans des solutions colloïdales. De nombreuses techniques de synthèse permettent ainsi de synthétiser des nanoparticules de bismuth de l'ordre de 3 à 50 nm [29]. Elles sont généralement assez dispersées avec quelques domaines comprenant des amas de nanoparticules de bismuth. Cependant, lors de caractérisations par microscopie électronique à transmission, le faisceau d'électrons irradiant les nanoparticules pendant un certain temps peut induire une coalescence [30]. Cela est dû à la sensibilité du point de fusion assez bas des nanoparticules de bismuth.

Le bismuth, $Z=83$, de configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ cristallise dans la structure du rhomboédrique typique des éléments semi-métalliques du groupe V, son groupe d'espace est le $R\bar{3}m$ (n° 166).

Le bismuth rhomboédrique possède un paramètre de maille de $a=4,546\text{\AA}$ et $\alpha = 57.24^\circ$ [30]. Chaque atome est entouré de trois proches voisins équidistants, puis les seconds voisins sont également équidistants et au nombre de 3 [31]. La maille est représentée sur la figure 1.11.

La figure 1.13 présente différentes valeurs des distances entre plans en fonction des indices hkl . Les plans les plus intenses sont les (110) avec $d_{110}^* = 3.048\text{ nm}^{-1}$

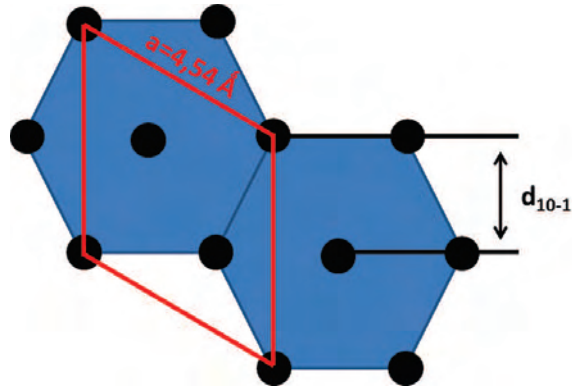


FIGURE 1.11 – Maille du bismuth rhomboédrique projetée selon la direction $[1,1,1]$ - $a = 4,54 \text{ \AA}$ et $d_{(10-1)} = 2,27 \text{ \AA}$.

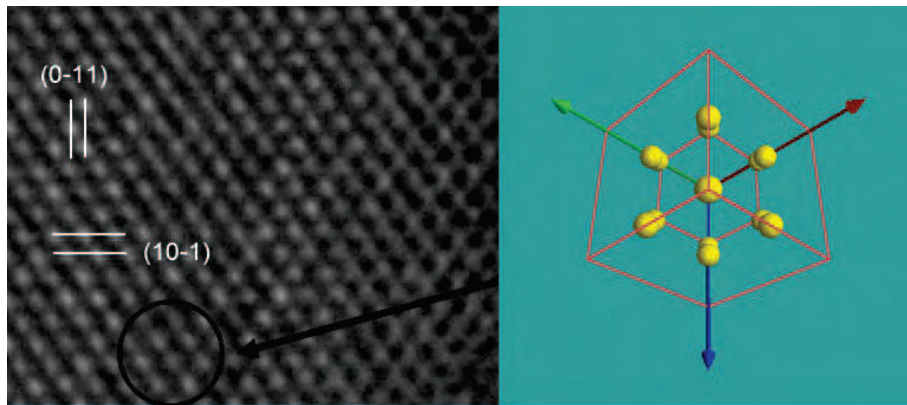


FIGURE 1.12 – Représentation de la maille du bismuth rhomboédrique projetée selon l'axe de zone $[1,1,1]$ - $d_{(10-1)} = 2,27 \text{ \AA}$.

$d_{hkl} \text{ (\AA)}$	HKL
3,95	1 1 1
3,28	1 1 0
2,36	2 1 1
2,27	0-1 1
2,03	2 2 1
1,86	2 0 0

FIGURE 1.13 – Valeur des distances hkl (en \AA) de certains plans du Bi rhomboédrique.

1.2.2 Structures et propriétés du fer

Le fer, comme de nombreux métaux, est un excellent conducteur thermique et électrique. Son arrangement électronique le rend également très intéressant vis à vis du magnétisme. Son point faible réside dans sa très faible résistance à l'oxydation. A l'état massif, le fer est un matériaux ferromagnétique, cependant lorsqu'il atteint la taille de nano-grains (typiquement $\sim < 20\text{nm}$) il devient superparamagnétique [32].

Structures du fer

Le fer, $Z=26$, de configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ présente à l'état massif différentes structures en fonction de la température.

A température ambiante, le fer cristallise dans la phase cubique centrée (phase α , groupe d'espace $\text{Im-}3\text{m}$ n°229) avec un paramètre de maille de : $a=2,8665\text{\AA}$.

Au-dessus de 910°C , le fer adopte la structure cubique face centrée (phase γ) avec un paramètre de maille de : $a=3,5910\text{\AA}$. A haute pression, le fer peut également cristalliser dans une structure hcp hexagonal compact. (phase ϵ , groupe d'espace 194, $a = 2,45\text{\AA}$, $c = 3,93\text{\AA}$). A haute température ou à haute pression le fer adoptera les structures les plus compactes.



FIGURE 1.14 – *Nanoparticule de fer constituée de 59 atomes cristallisant dans la phase cubique centrée.*

Le fer sous forme de nanoparticule peut présenter cette même structure cubique centrée stable à l'ambiante. Une synthèse à partir de la méthode sol-gel permet de réaliser des nanoparticules de fer de forme sphérique de taille moyenne de 2 nm, présentant une structure cubique centrée [33]. Des synthèses par ultra-son peuvent également fournir des nanoparticules de fer cubique centré [32].

Cependant il a été observé dans le cas de nanoparticules qu'en deçà d'une taille critique ($< 2\text{nm}$), le fer peut s'arranger sous une forme polytétraédrique type $\text{Mn-}\beta$ [5, 33]. Ce type de nanoparticules est obtenu par réduction de précurseurs de fer sous dihydrogène à 150°C .

Propriétés magnétiques

Le comportement magnétique peut être également lié à la structure de ces nanoparticules. Les particules de fer α (cubique centré) sont généralement ferromagnétiques et en dessous d'une certaine taille elles deviennent superparamagnétiques [34] alors que les particules de fer

γ (cfc) sont, elles, généralement anti-ferromagnétiques ou paramagnétiques.

De plus, il a été montré que des particules de fer polytétraédriques présentent également des propriétés magnétiques qui dépendent fortement de l'environnement et du paramètre cristallin.

Propriétés chimiques

Les nanoparticules de fer ont une extrême réactivité avec les agents oxydants notamment l'eau et l'air. De nombreuses recherches ont alors été effectuées dans le but d'atténuer cette réactivité. Elles ont permis d'orienter les manipulations de nanoparticules de fer dans des dispersants solides ou liquides afin de ralentir la diffusion de l'oxygène sur la surface des nanoparticules de fer.

Il est possible de passiver les particules en formant un oxyde en surface à condition que les particules ne soient pas de trop petite taille. IL existe également la méthode de l'alliage, en mélangeant le fer avec un métal beaucoup moins réactif à l'air. Par exemple, l'alliage fer-platine, sous forme de nanoparticules est plus stable à l'air. Le véritable challenge est de modifier ces nanoparticules de fer de manière à réduire leur réactivité mais tout en conservant leur propriétés, notamment magnétiques.

Cependant la forte réactivité des nanoparticules de fer n'est pas toujours préjudiciable, en effet une telle réactivité peut être très bénéfique dans le domaine de la catalyse.

1.2.3 Particules bimétalliques - Fe@Bi

En associant du fer et du bismuth dans les nanoparticules, il est possible d'obtenir des particules présentant certaines fonctionnalités.

Il faut noter que le système Fe-Bi est totalement immiscible dans le massif [35]. La miscibilité est toute fois possible à l'état liquide [36]. La figure 1.15 présente un diagramme de phase du système binaire Fe-Bi à l'état liquide pour de très faibles dilutions.

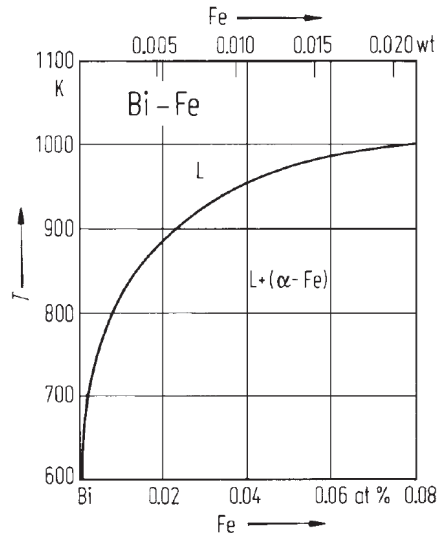


FIGURE 1.15 – Solubilité du fer dans un liquide de bismuth.

Du point de vue de l'ordre chimique, le bilan énergétique du système fer-bismuth devrait favoriser la ségrégation du bismuth en surface dans une particule bimétallique. En effet, l'énergie de surface du bismuth est considérablement plus faible que celle du fer (typiquement 0.537 Jm^{-2} pour le bismuth et 2.222 Jm^{-2} pour le fer) [37]. Aussi, un atome de bismuth possède une taille beaucoup plus importante que celle d'un atome de fer ce qui favoriserait également la ségrégation du bismuth en surface si l'on se réfère à la règle des effets de tailles [24]. Et enfin, du fait de leur immiscibilité on peut supposer que le système Fe-Bi sera ségrégué tel un cœur-coquille ou Janus.

Le système Fe-Bi est donc à priori favorable pour synthétiser des objets de type Fe@Bi. Un tel système multifonctionnel Fe@M (fer en cœur et Métal non magnétique en surface) peut être utilisé dans différents domaines comme la catalyse, la biologie ou la physique fondamentale [38].

De plus, le bismuth peut protéger le fer de l'oxydation en s'oxydant lui même, fournissant alors un système type Fe@Bi₂O₃, comprenant un cœur magnétique entouré d'une coquille semi-conductrice. Un tel système peut ainsi offrir de nouvelles propriétés.

Notons que très peu d'études ont été consacrées au système immiscible Fe-Bi. La plus part de ces études concernent les films multicouches Fe/Bi [38], des films bimétalliques Fe-Bi obtenus par co-pulvérisation [39] ou par un bombardement ionique sur une multicouche préalablement formée donnant lieu à mélange [40].

1.3 Les différentes voies de synthèses de nanoparticules bimétalliques

Diverses voies de synthèses sont employées pour la synthèse de nanoparticules bimétalliques. Elles sont issues de voie physique ou chimique. Les bimétalliques peuvent être générés de différentes façons, en phase gazeuse [41], en solution, supporté sur un substrat [42], ou dans une matrice.

Les différentes méthodes par voie chimique peuvent offrir une grande variété de voie de synthèse permettant d'obtenir des nanoparticules de taille uniforme et contrôlée. De plus, la modification d'un paramètre lors d'une synthèse peut donner lieu à la création de nouvel objet nanométrique.

Synthèse par jet moléculaire

Les méthodes par voie physique implique en général une vaporisation (production d'atome ou molécule en phase gazeuse). Les étapes suivantes sont : la nucléation (condensation d'atomes pour former le cœur de la particule), la croissance (addition d'atome supplémentaires sur le cœur initialement formé) et la coalescence (agrégation de plusieurs clusters pour former des clusters de taille plus importante).

Les étapes de nucléation et de croissance se font généralement sur un substrat sur lequel les atomes de la phase vapeur viennent se condenser. Pour l'essentiel, les techniques diffèrent dans l'étape de vaporisation qui s'effectue soit dans des cellules d'effusion (jets moléculaires) soit par bombardement de cibles avec un faisceau laser ou d'ions.

Réduction chimique

Les particules métalliques colloïdales sont généralement produites par réduction chimique de sels métalliques en présence de polymères (ou ligands). Ces ligands ont pour but de passiver la surface de la particule. Une particule métallique colloïdale est donc constituée d'un cœur métallique protégé par une coquille de ligands. Cette technique permet de former des germes métalliques de l'ordre de 1 nm.

Les agents réducteurs généralement utilisés dans ce type de synthèses sont les hydrures, les citrates, les alcools, H_2 ainsi que le monoxyde de carbone. Les stabilisants employés sont généralement des polymères (PVP, PVA et PVE) ou des ligands.

Lors du processus de réduction, l'espèce métallique possédant le plus fort potentiel rédox précipite généralement la première en formant ainsi le cœur de la particule sur lequel viendra se déposer le deuxième élément pour former la coquille. Par exemple, du fait du fort potentiel rédox du palladium, une co-réduction d'argent et de palladium conduit à la formation de clusters constitués d'un cœur de Pd et d'une coquille d'Ag.

Décomposition thermique

Cette technique de synthèse consiste à décomposer des composé organométalliques ou des sels métalliques dans le but d'obtenir des mono ou bimétalliques. Cette méthode est appliquée par thermolyse en présence d'agent stabilisant telle que la PVP. La montée en température permet de décomposer le complexe organométallique, les atomes alors libérés vont diffuser et former des nanoparticules.

Pour le même type de synthèse la décomposition peut être également de nature photochimique ou sonochimique [43].

Synthèse électrochimique

Il s'agit d'une méthode très polyvalente qui permet de générer des nanoparticules mono- ou bimétalliques en solution. Cette méthode consiste en la dissolution oxydante d'une anode dans le but de créer des ions métalliques qui sont alors réduits à la cathode. L'agglomération d'atomes métalliques en présence de sel d'ammonium (ligands) permet d'obtenir des nanoparticules par effet électrostatique.

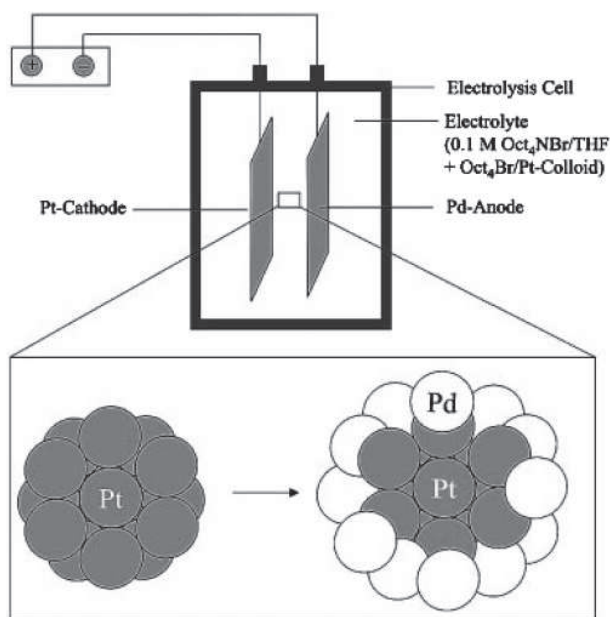


FIGURE 1.16 – Représentation d'une cellule à électrolyse pour la préparation de nanoparticules PdPt [44].

1.4 Méthode de synthèse de nanoparticules bimétalliques mise en œuvre dans cette étude

Le processus de synthèse établi consiste en la réduction de précurseur organométallique. Un précurseur organométallique est composé d'un atome de métal lié à une chaîne organique. La figure 1.17 présente le processus de synthèse de nanoparticules à partir d'un précurseur organométallique. On observe ainsi différentes étapes : **réduction**, **germination** et **croissance**. Ce type de synthèse consiste tout d'abord à décomposer le précurseur de métal à l'aide d'un réducteur, c'est la **réduction**. L'atome de métal une fois libéré va alors diffuser dans la solution et former des germes avec d'autres atomes, c'est la **germination**. Ces germes vont alors croître progressivement, c'est l'étape de la **croissance**. Lors de la croissance des germes, il est nécessaire d'empêcher toute coalescence. Pour pallier à cela, des agents stabilisants (ligands) sont placés dans la solution.

La méthode de synthèse mise en œuvre pour les nanoparticules que nous avons étudiées vise à décomposer à la fois un précurseur organométallique de fer et de bismuth afin de libérer les atomes de métal tout en jouant sur la **cinétique de décomposition**.

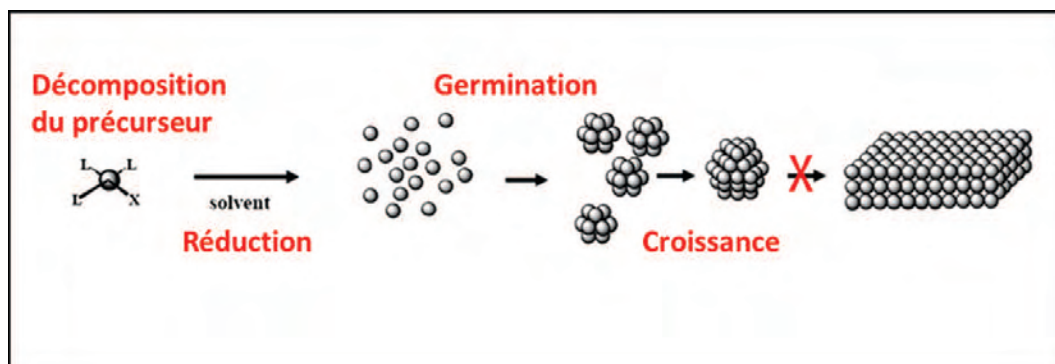


FIGURE 1.17 – Schéma de synthèse de nanoparticules à partir d'un précurseur organométallique.

Cette stratégie de synthèse fut déjà employée pour le système Fe-Rh [45]. La figure 1.18 présente deux cinétiques de décompositions différentes donnant lieu à deux systèmes Fe-Rh différents. En effet, en réduisant les deux précurseurs à l'aide de dihydrogène, la vitesse de décomposition du précurseur de rhodium étant plus importante que celle du précurseur de fer, les atomes de rhodium vont diffuser les premiers et former ainsi des germes de rhodium (futur cœur). Les atomes de fer libérés viendront ensuite former la coquille. À l'inverse, en utilisant $iPr_2NH \rightarrow BH_3$ comme réducteur, le précurseur de fer sera décomposé en premier, ce qui permettra la formation d'un cœur de fer et une coquille de rhodium.

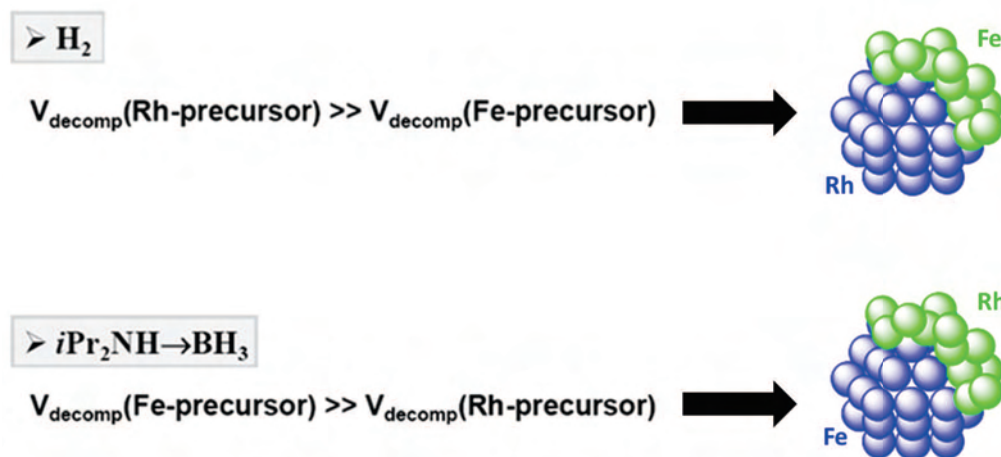


FIGURE 1.18 – Synthèse de clusters bimétalliques Fe-Rh selon deux schémas de décomposition différents.

Pour favoriser un ordre Fe@Bi, les conditions de synthèse visent à obtenir la décomposition du précurseur de fer avant celui du bismuth.

Le précurseur de fer choisi pour les différentes synthèses est **l'amidure de fer** [46], $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$ [47]. En effet, ce précurseur semble le plus adéquat en terme de conservation car il reste stable des mois en boîte à gants. Soluble dans la plupart des solvants organiques, sa réactivité est très grande vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène. Néanmoins sa grande réactivité est un atout car il permet de travailler dans des conditions douces. Ainsi, il est possible de réduire $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$ sous pression d'hydrogène à partir de 110 ° C ou encore de le réduire à température ambiante ou à très basse température en présence d' iPr_2NHBH_3 . Après réduction, le seul sous produit généré est une amine, l'hexaméthylidisylazane (HMDS), peu coordinante qui n'a aucune influence sur le magnétisme des nanoparticules générées et joue, par ailleurs, le rôle de ligand.

Le précurseur de bismuth choisi est **l'amidure de bismuth**, $Bi[N(SiMe_3)_2]_3$, qui aux vues de la littérature se décompose sous atmosphère inerte à partir de 220 ° C. Les tests de réactivité montrent que sous pression d' H_2 (3 bar) l'amidure de bismuth est réduit à 150 ° C sans stabilisant pour former de gros amas et des agglomérats de petites particules [39, 48, 49].

Dès -10° C, le précurseur $Bi[N(SiMe_3)_2]_3$ est réduit par 3 équivalents de diisopropylamine borane (iPr_2NHBH_3) pour former des nanoparticules de 3,2 nm relativement bien dispersées. La dispersion en taille est relativement bien contrôlée malgré l'absence de stabilisant autre que HMDS (hexaméthylidisylazane) issu de la décomposition du précurseur. Il semblerait que la basse température joue un rôle déterminant dans l'absence d'agglomération. Toutefois le rendement de la réaction est très faible. Il en est de même pour la réaction entre $Bi[N(SiMe_3)_2]_3$ et la diisopropylamine-borane (iPr_2NHBH_3).

En conclusion, l'amidure de bismuth présente une réactivité intéressante tant vis-à-vis de H_2 que de iPr_2NHBH_3 . En effet, ce complexe de bismuth réagit moins violemment vis-à-vis de ces réducteurs que le complexe de fer analogue $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$. Ainsi, l'amidure de fer se réduit à partir de 110 ° C sous pression d' H_2 alors que l'amidure de bismuth ne se réduit qu'à 150 ° C.

Nous pourrions donc utiliser cette différence de cinétique comme cela fut le cas pour des systèmes tels que les Fe@Rh [45], [50].

Les résultats obtenus sur la réactivité individuelle des deux précurseurs, $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$ et $Bi[N(SiMe_3)_2]_3$, permet ainsi de cibler différentes stratégies de synthèse en vue de l'obtention de bimétalliques FeBi.

La synthèse de nanomatériaux bimétalliques FeBi a été envisagée selon différentes conditions opératoires incluant différents réducteurs, ligands et procédures que nous présenterons par la suite.

L'objectif de cette étude est de caractériser ces nanoparticules bimétalliques Fe-Bi. Pour ce faire, F. Pelletier de l'équipe de C.Amiens du laboratoire LCC a développé un nouveau type de synthèse de nanoparticules bimétalliques.

Bibliographie

- [1] Jan Becker, Inga Zins, Arpad Jakab, Yuriy Khalavka, Olaf Schubert, and Carsten Sönnichsen. Plasmonic focusing reduces ensemble linewidth of silver-coated gold nanorods. *Nano Letters*, 8(6) :1719–1723, 2008. PMID : 18454558.
- [2] David Zitoun, Marc Respaud, Marie-Claire Fromen, Marie José Casanove, Pierre Lecante, Catherine Amiens, and Bruno Chaudret. Magnetic enhancement in nanoscale CoRh particles. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :037203, Jun 2002.
- [3] Sung-Jin Cho, Ahmed M. Shahin, Gary J. Long, Joseph E. Davies, Kai Liu, Fernande Grandjean, and Susan M. Kauzlarich. Magnetic and maüssbauer spectral study of core/shell structured fe/au nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 18(4) :960–967, 2006.
- [4] Hye-Young Park, Mark J. Schadt, Wang, I-Im Stephanie Lim, Peter N. Njoki, Soo Hong Kim, Min-Young Jang, Jin Luo, and Chuan-Jian Zhong. Fabrication of magnetic Core@Shell Fe Oxide@Au nanoparticles for interfacial bioactivity and bio-separation. *Langmuir*, 23(17) :9050–9056, 2007.
- [5] Olivier Margeat, Marc Respaud, Catherine Amiens, Pierre Lecante, and Bruno Chaudret. Ultrafine metallic Fe nanoparticles : synthesis, structure and magnetism. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 1 :108–118, 2010.
- [6] F. Dassenoy, M.-J. Casanove, P. Lecante, M. Verelst, E. Snoeck, A. Mosset, T. Ould Ely, C. Amiens, and B. Chaudret. Experimental evidence of structural evolution in ultrafine cobalt particles stabilized in different polymers—from a polytetrahedral arrangement to the hexagonal structure. *The Journal of Chemical Physics*, 112(18) :8137–8145, 2000.
- [7] Robert Choukroun, Dominique de Caro, Bruno Chaudret, Pierre Lecante, and Etienne Snoeck. H₂-induced structural evolution in non-crystalline rhodium nanoparticles. *New J. Chem.*, 25 :525–527, 2001.
- [8] Dmitry P. Dinega and M. G. Bawendi. A solution-phase chemical approach to a new crystal structure of cobalt. *Angewandte Chemie International Edition*, 38(12) :1788–1791, 1999.
- [9] Cyril Langlois, Damien Alloyeau, Yann Le Bouar, Annick Loiseau, Tetsuo Oikawa, Christine Mottet, and Christian Ricolleau. Growth and structural properties of CuAg and CoPt bimetallic nanoparticles. *Faraday Discuss.*, 138 :375–391, 2008.
- [10] Pawlow. Melting point dependence on the surface energy of a solid body. *Phys Chem*, 65 :545, 1909.
- [11] Ph. Buffat and J-P. Borel. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A*, 13 :2287–2298, Jun 1976.
- [12] H. Borchert, B. Jürgens, V. Zielasek, G. Rupprechter, S. Giorgio, C.R. Henry, and M. Bäumer. Pd nanoparticles with highly defined structure on MgO as model catalysts : An FTIR study of the interaction with CO, O₂, and H₂ under ambient conditions. *Journal of Catalysis*, 247(2) :145 – 154, 2007.
- [13] Young-wook Jun, Jin-sil Choi, and Jinwoo Cheon. Heterostructured magnetic nanoparticles : their versatility and high performance capabilities. *Chem. Commun.*, pages 1203–1214, 2007.
- [14] Dal L. Huber. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*, 1(5) :482–501, 2005.

- [15] V. Kuncser, R. Nicula, U. Ponkratz, A. Jianu, M. Stir, E. Burkel, and G. Filoti. Structural phase transition induced in Fe₅₀Rh₅₀ alloys by high pressure. *Journal of Alloys and Compounds*, 386(1-2) :8 – 11, 2005.
- [16] M. Laradji, D. P. Landau, and B. Dünweg. Structural properties of Si_{1-x}Gex alloys : A monte carlo simulation with the stillinger-weber potential. *Phys. Rev. B*, 51 :4894–4902, 1995.
- [17] Hao Zeng and Shouheng Sun. Syntheses, properties, and potential applications of multi-component magnetic nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, 18(3) :391–400, 2008.
- [18] Yingfan Xu, M.L. Yan, and D.J. Sellmyer. Nanostructure and magnetic properties of fept :c cluster films. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 40(4) :2525 – 2527, july 2004.
- [19] Guoqing Li, Yuanping Zheng, Kenichi Hayashi, and Koki Takanashi. Accelerating the l1[sub 0] ordering transition of fept(001) nanograins using composite buffer layers. *Applied Physics Letters*, 99(4) :043108, 2011.
- [20] Kim J, Lee Y, and Sun S. Structurally ordered fept nanoparticles and their enhanced catalysis for oxygen reduction reaction. *J Am Chem Soc*, 132(14) :4996–4997, April 2010.
- [21] L. Favre, V. Dupuis, E. Bernstein, P. Mélinon, A. Pérez, S. Stanescu, T. Epicier, J.-P. Simon, D. Babonneau, J.-M. Tonnerre, and J.-L. Hodeau. Structural and magnetic properties of copt mixed clusters. *Phys. Rev. B*, 74(1) :014439, Jul 2006.
- [22] G.A. Somorjai. Introduction to surface chemistry and catalysis. Wiley, New York, 1994.
- [23] Julius Jellinek. Nanoalloys : tuning properties and characteristics through size and composition. *Faraday Discuss.*, 138 :11–35, 2008.
- [24] Stéphane Andrieu Pierre Muller. *Les surfaces solides : concepts et méthodes*. EDP sciences, 2005.
- [25] Boon K. Teo, Alex Strizhev, Ron Elber, and Hong Zhang. Iconography of icosahedra. calculations of metallic energies and relative stabilities of stereoisomers of binary icosahedral clusters. *Inorganic Chemistry*, 37(10) :2482–2495, 1998.
- [26] Joseph P. Heremans, Christopher M. Thrush, Donald T. Morelli, and Ming-Cheng Wu. Thermoelectric power of bismuth nanocomposites. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :216801, May 2002.
- [27] R. E. Sherriff and R. P. Devaty. Size effects in the far-infrared magneto-optical absorption of small bismuth particles. *Phys. Rev. B*, 48 :1525–1536, Jul 1993.
- [28] H.T. Chu. Quantum size effect in ultra-thin bismuth films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 48(9) :845 – 851, 1987.
- [29] Yanbao Zhao, Zhijun Zhang, and Hongxin Dang. A simple way to prepare bismuth nanoparticles. *Materials Letters*, 58(5) :790 – 793, 2004.
- [30] Lavinia Balan, Raphael Schneider, Denis Billaud, Yves Fort, and Jaafar Ghanbaja. A new synthesis of ultrafine nanometre-sized bismuth particles. *Nanotechnology*, 15(8) :940, 2004.
- [31] P Hofmann. structure and properties of bismuth. *Progress in Surface Science*, 81(5) :191–245, 2006.
- [32] Kenneth S. Suslick, Mingming Fang, and Taeghwan Hyeon. Sonochemical synthesis of iron colloids. *Journal of the American Chemical Society*, 118(47) :11960–11961, 1996.

- [33] M. Alagiri, C. Muthamizhchelvan, and S. Ponnusamy. Structural and magnetic properties of iron, cobalt and nickel nanoparticles. *Synthetic Metals*, 161 :1776 – 1780, 2011.
- [34] Dominique de Caro, Teyeb Ould Ely, Alain Mari, Bruno Chaudret, Etienne Snoeck, Marc Respaud, Jean-Marc Broto, and Fert. Synthesis, characterization, and magnetic studies of nonagglomerated zerovalent iron particles. unexpected size dependence of the structure. *Chemistry of Materials*, 8(8) :1987–1991, 1996.
- [35] G. Jiang J. Xu, J. Chen. *A Method for Designing and Predicting the Sucker Rod String in Deviated Pumping Wells*, volume 29. 1993.
- [36] M. Hansen and K. Anderko. Metallurgy and metallurgical engineering : Constitution of binary alloys. 1985.
- [37] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, and J. Kollar. The surface energy of metals. *Surface Science*, 411 :186 – 202, 1998.
- [38] F. Z. Cui, Y. D. Fan, Y. Wang, A. M. Vredenberg, H. J. G. Draaisma, and R. Xu. *Journal of Applied Physics*, (2) :701 –704, jul.
- [39] Fudong Wang, Rui Tang, Heng Yu, Patrick C Gibbons, and William E Buhro. Size- and shape-controlled synthesis of bismuth nanoparticles.
- [40] D. W. Forester, J. H. Schelleng, P. Lubitz, P. D’Antonio, and C. George. A new magnetic amorphous alloy system : (fe,co)-bismuth. *Journal of Applied Physics*, 53(3) :2240–2242, 1982.
- [41] M. Hartmann, V. Loup, G. Rolland, P. Holliger, F. Laugier, C. Vannuffel, and M.N. Smria. Sige growth kinetics and doping in reduced pressure-chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 236 :10–20, 2002.
- [42] H. Borchert, B. Jürgens, T. Nowitzki, P. Behrend, Yu. Borchert, V. Zielasek, S. Giorgio, C.R. Henry, and M. Bäumer. Decomposition of methanol by Pd, Co, and bimetallic Co-Pd catalysts : A combined study of well-defined systems under ambient and UHV conditions. *Journal of Catalysis*, 256(1) :24 – 36, 2008.
- [43] Yoshiteru Mizukoshi, Taku Fujimoto, Yoshio Nagata, Ryuichiro Oshima, and Yasuaki Maeda. Characterization and catalytic activity of Core-Shell structured Gold/Palladium bimetallic nanoparticles synthesized by the sonochemical method. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(25) :6028–6032, 2000.
- [44] Riccardo Ferrando, Julius Jellinek, and Roy L. Johnston. Nanoalloys : From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, 108(3) :845–910, 2008. PMID : 18335972.
- [45] Diana Ciuculescu, Catherine Amiens, Marc Respaud, Andrea Falqui, Pierre Lecante, Robert E. Benfield, Linqin Jiang, Kai Fauth, and Bruno Chaudret. One-pot synthesis of Core-Shell FeRh nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 19(19) :4624–4626, 2007.
- [46] O Margeat A, F Dumestre A, C Amiens A, B Chaudret A, P Lecante B, and M Respaud C. Synthesis of iron nanoparticles : Size effects, shape control and organisation.
- [47] P Renaud P Fejes F Dumestre, B Chaudret C Amiens. Superlattices of iron nanocubes synthesized from Fe[N(SiMe₃)₂]₂. *Science*.
- [48] Maksym Yarema, Maksym V Kovalenko, Dmitri V Talapin, and Wolfgang Heiss. Highly monodisperse bismuth nanoparticles and their three-dimensional superlattices.

- [49] Marko Vehkamäki, Timo Hatanpää, Mikko Ritala, and Markku Leskela. Bismuth precursors for atomic layer deposition of bismuth-containing oxide films. *J. Mater. Chem.*, 14 :3191–3197, 2004.
- [50] Hnin Yu Yu Ko and Takao Suzuki. Synthesis and magnetic properties of self-organized FeRh nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 101 :09J103, 2007.

Chapitre 2

Techniques expérimentales mises en œuvre pour étudier la structure et l'ordre atomique local

Dans ce chapitre, nous présenterons les techniques mises en œuvre pour caractériser les différents composés et les appareils utilisés pour cette étude. Nous avons cherché à déterminer à la fois la morphologie, l'organisation structurale et la distribution des éléments dans les matériaux étudiés, en utilisant une combinaison de techniques statistiques ou locales, sélectives ou pas en élément. Les études structurales ont ainsi été réalisées à l'aide de la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS), la microscopie électronique en transmission (TEM) à haute résolution (HREM) ainsi que l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Notons que l'EXAFS renseigne également sur l'environnement atomique de chaque métal et donc aussi sur une éventuelle oxydation. La distribution spatiale des éléments dans les nanomatériaux élaborés a été analysée dans un microscope électronique en transmission, essentiellement en mode balayage (STEM), par spectroscopie des rayons X réémis (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDS) et par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons transmis (Electron Energy Loss Spectroscopy : EELS). La spectroscopie des photo-électrons induits par rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) et celle des électrons Auger ont été utilisées afin de caractériser les différentes espèces chimiques présentes en surface.

2.1 Techniques d'analyse structurale

2.1.1 Wide Angle X-ray Scattering (WAXS)

La diffusion des rayons X aux grands angles est adaptée à l'étude de petits objets tels des nanoparticules cristallisées, peu cristallisées ou même amorphe. En effet, un objet cristallin massif, donne par diffraction des pics parfaitement bien définis. Si l'on réduit la taille et par conséquent l'étendue du domaine cristallin, les pics s'élargissent jusqu'à se recouvrir et se noient dans le fond continu, ceci rend alors toute analyse difficile voire impossible.

Pour extraire ces données, et en particulier l'ordre à moyenne distance, il est préférable de poursuivre l'analyse dans l'espace réel et donc d'effectuer une transformée de Fourier de ce signal. Ceci implique cependant de faire des mesures sur un large domaine angulaire et avec une courte longueur d'onde. C'est le principe utilisé pour la technique WAXS, technique des

mieux adaptées pour sonder l'organisation atomique à courte distance.

A - Principe de la technique

Si l'on réduit la valeur de la longueur d'onde, d'après la loi de Bragg ($2d\sin(\theta) = n\lambda$), l'analyse peut se faire aux grands angles ce qui dans l'espace réel par le biais d'une transformée de Fourier permet une analyse sur de très petites distances.

Un composé est irradié par un rayonnement X monochromatique d'une longueur d'onde λ . Cela provoque la réémission dans toutes les directions de l'espace d'un rayonnement secondaire, soit un rayonnement diffusé noté $I(s)$ où 's' correspond au module de vecteur d'onde et est égal à $4\pi\sin(\theta)/\lambda$, θ étant l'angle de Bragg. L'intensité $I(s)$ diffusée élastiquement s'écrit :

$$I(s) = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M f_i(s) \cdot f_j(s) \cdot \exp^{i\phi_{ij}(s)} \quad (2.1)$$

où :

- M est le nombre d'atomes compris dans le volume d'échantillon irradié
- $f_i(s)$, le facteur de diffusion de l'atome i
- $\phi_{ij}(s) = \vec{s} \cdot \vec{r}_{ij}$, avec r_{ij} le vecteur distance entre les atomes i et j

Les molécules ou agrégats étant orientés de manière aléatoire dans le volume d'échantillon étudié, on peut intégrer l'équation et on obtient :

$$I(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(s) \cdot f_j(s) \cdot \frac{\sin(s \cdot r_{ij})}{s \cdot r_{ij}} \exp^{-b_{ij}s^2} \quad (2.2)$$

où N est maintenant le nombre d'atomes associés dans la molécule, ou le nombre d'atomes dans l'agrégat et b_{ij} un terme de dispersion affectant l'interaction entre les atomes i et j .

On peut alors décomposer cette équation en deux termes :

$$I(s) = I_{indep}(s) + I_{intra}(s) \quad (2.3)$$

- L'intensité indépendante, $I_{indep}(s)$, décrit la diffusion par des électrons appartenant à un même atome. Ce terme est donc fonction de la composition chimique et est égal à la somme des carrés des facteurs de diffusion de tous les éléments.
- L'intensité intramoléculaire, $I_{intra}(s)$, décrit la diffusion par des électrons appartenant à des atomes différents dans une même particule. Le terme $I_{intra}(s)$ correspond ainsi à la formule de Debye et nous renseigne sur l'information structurale :

$$I_{intra}(s) = 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N f_i(s) \cdot f_j(s) \cdot \frac{\sin(s \cdot r_{ij})}{s \cdot r_{ij}} \exp^{-b_{ij}s^2} \quad (2.4)$$

On définit alors l'**intensité réduite $i(s)$** comme étant la différence entre l'intensité de diffusion du rayonnement totalement corrigée et normalisée, et l'intensité indépendante. Cette intensité réduite contient toute l'information structurale, elle peut être exprimée de deux façons :

– Expérimentale

$$i_{exp}(s) = I(s) - I_{indep}(s) \quad (2.5)$$

– Théorique

$$i_{the}(s) = I_{intra}(s) \quad (2.6)$$

Afin d'extraire l'information structurale, des corrections sont apportées sur l'intensité réduite expérimentale. Les corrections apportées concernent plusieurs phénomènes : la diffusion multiple, l'absorption, la polarisation et la fluorescence.

L'intensité réduite $i(s)$ est reliée via une transformée de Fourier à la **fonction de distribution radiale** électronique (FDRE).

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi \rho_0 r^2 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s.i(s). \sin(r.s).ds \quad (2.7)$$

Où

– $\rho(r)$ est la fonction de densité électronique radiale

– ρ_0 est la densité électronique moyenne dans l'échantillon

Cette fonction permet de visualiser statistiquement les distances interatomiques. L'exploitation de cette fonction nous permet également d'obtenir la longueur moyenne du domaine cristallin. La FDR représente les oscillations de l'étendue du domaine cristallin où chaque maximum correspond à une distance inter atomique. L'étendue du domaine cristallin au sein d'une FDR est appelée « longueur de cohérence ». L'amortissement des oscillations d'une FDR indiquent la valeur de cette longueur. Ainsi pour un échantillon comprenant des particules parfaitement cristallisées, cette longueur de cohérence nous renseignera sur la taille de ces particules, dans la limite de la résolution angulaire du diffractomètre utilisé.

La caractérisation précise de la structure nécessite de comparer les FDR expérimentales avec des FDR théoriques obtenues par simulation à partir d'un modèle.

B - Dispositif expérimental

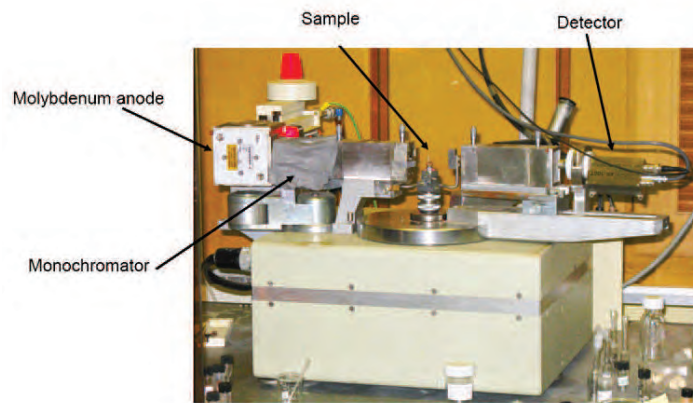


FIGURE 2.1 – *Dispositif WAXS.*

La Figure 2.1 présente le diffractomètre pour effectuer les mesures WAXS. La source de rayonnement utilisée est la raie K_α du molybdène ($\lambda=0.071069$ nm). Les mesures WAXS sont réalisées sur de petites quantités de poudre. L'échantillon est disposé dans un tube cylindrique

à parois minces, soit un capillaire en verre de Lindemann. L'utilisation d'un échantillon cylindrique présente un grand intérêt dans le cas de composés liquides ou solides ne supportant pas l'air ou l'humidité. Ce verre spécial, caractérisé par de faibles absorptions et diffusions des rayons X, ne nécessite généralement pas de correction particulière pour des échantillons fortement absorbants ou diffusants. Le montage impose cependant à l'échantillon une forme cylindrique nécessitant une correction d'absorption spécifique. Nous utilisons donc des capillaires de Lindemann car dans notre cas le fer doit être maintenu dans une atmosphère absente de toute trace d'oxygène. L'introduction de l'échantillon dans le capillaire est réalisée en boîte à gant afin d'éviter toute oxydation, le capillaire est ensuite scellé. Lors de la mesure, le capillaire est disposé face à la source de rayons X de manière à ce que le faisceau incident traverse l'échantillon perpendiculairement. L'intensité diffusée issue de l'échantillon est alors collectée par un détecteur selon différents angles de diffusion (2θ) avec $0 \leq \theta \leq 65^\circ$, voir Figure 2.2. Cela permet ainsi d'obtenir une mesure de l'intensité en fonction de l'angle de diffusion $I(2\theta)$. Nous

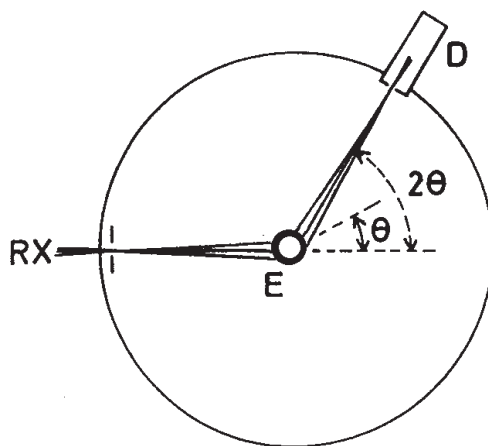


FIGURE 2.2 – Schéma d'une analyse WAXS pour un échantillon cylindrique.

avons utilisé un détecteur silicium dont la résolution en énergie élevée permet de s'affranchir dès la mesure des fluorescences particulièrement gênantes dans le cas du fer et du bismuth.

C - Traitements des données

Le diagramme $I(2\theta)$ obtenu présente différents pics de diffusion du réseau. Cela se traduit par une courbe composée de différents pics (fins ou larges) correspondant aux réflexions de différents plans appartenant à une structure donnée. Il s'agit donc de déterminer à quelle structure les pics de la courbe expérimentale appartiennent. La base ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), base de données regroupant des phases de différents composés inorganiques cristallisés, nous fournit des fichiers contenant toutes les informations sur l'élément : structure et symétries. Ces fichiers (issus de mesures expérimentales) permettent de calculer les diffractogrammes des composés en vu de les comparer aux mesures expérimentales.

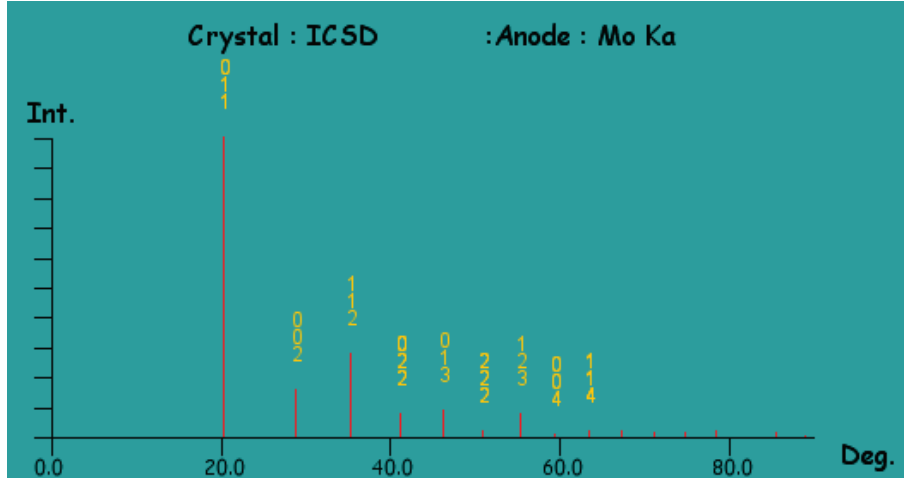


FIGURE 2.3 – *diffraction théorique du fer α à partir de la base ICSD.*

Les diffractogrammes sont calculés pour un faisceau monochromatique d'une longueur d'onde identique à celle du WAXS et donc d'un rayonnement $K\alpha$ du Molybdène. La Figure 2.3 représente le diffractogramme du fer cristallisé dans la structure cubique centrée, on observe les pics les plus intenses correspondant à la diffraction des plans cristallins : (110), (200), (112) et (002) situés respectivement à 20° , 28.7° , 35.3° , 41° . La Figure 2.4a montre le diffractogramme du bismuth de structure rhomboédrique. Les plans diffractants sont également indiqués. Notons que les pics les plus intenses correspondent aux plans : (110) situés à 12.5° , (211) à 17.2° , (0-11) à 17.9° et (200) à 22° . La Figure 2.4b montre le spectre WAXS d'un échantillon cristallin de bismuth pur (en rouge) ainsi que les pics de diffraction du bismuth rhomboédrique (en vert). On observe ainsi que les pics de la courbe WAXS sont en accord avec ceux issus de la fiche ICSD.

Cette technique permet également, par une transformée de Fourier via le logiciel Reduwaxs

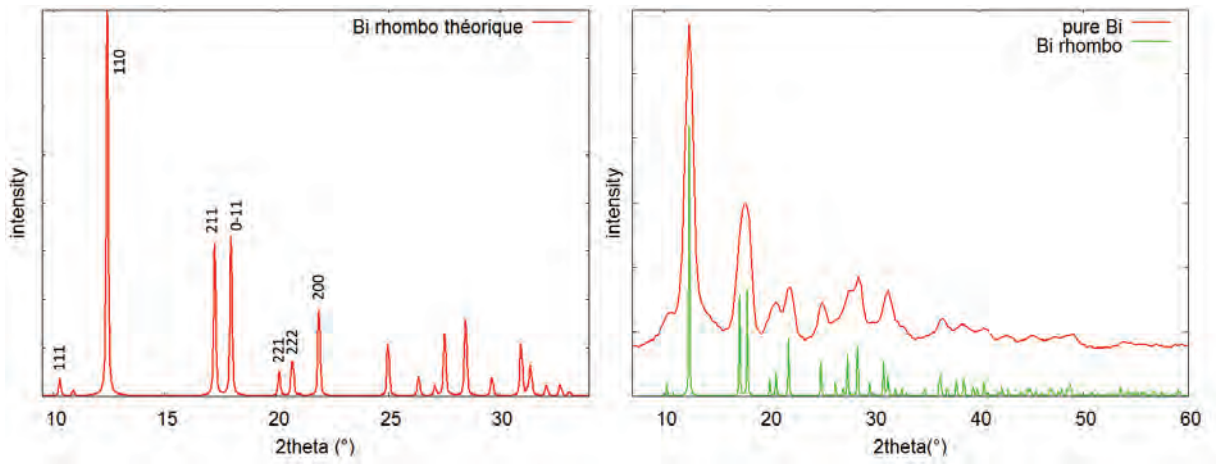


FIGURE 2.4 – *a) diffraction théorique du bismuth rhomboédrique superposé au diffractogramme WAXS des composés de bismuth étudiés dans ce travail .*

(développé par P. Lecante au laboratoire du CEMES) d'accéder à la distribution radiale (FDR)

des distances inter-atomiques présentes dans les objets qui composent notre échantillon.

La taille du domaine sondé dans l'espace réel dépend de la résolution angulaire du dif-

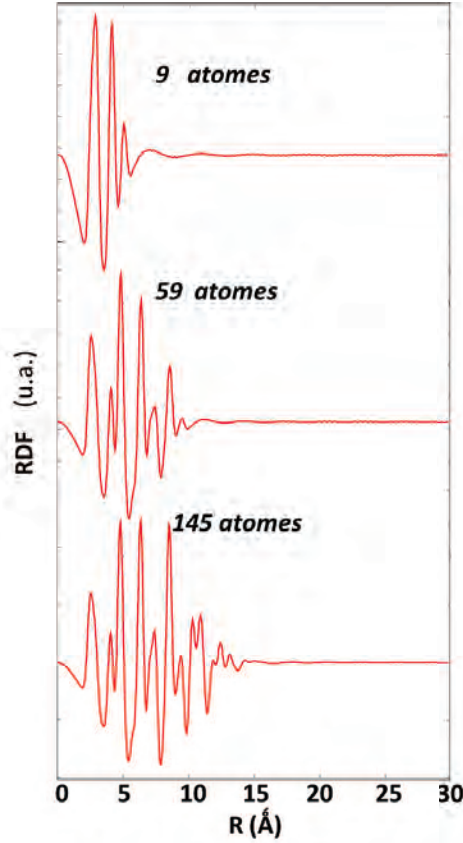


FIGURE 2.5 – *FDR de modèles de fer cubique centré de 9, 59 et 145 atomes.*

fractomètre, dans notre cas cette taille de domaine est limitée à 5 nm. Nous pouvons donc déterminer des longueurs de cohérence ≤ 5 nm. Sur la figure 2.5, sont représentées les FDR correspondant à différentes particules de fer cubique centré contenant respectivement : 9, 59 et 145 atomes. La longueur de cohérence est déterminée selon la longueur de l'enveloppe en fuseau des oscillations. Le modèle à 59 atomes possède ainsi une longueur de cohérence de 1,2 nm et le modèle à 145 atomes une longueur de cohérence de 1,5 nm.

Les données issues de la base ICSD peuvent également d'être exploitées dans l'espace réel. En effet le logiciel Théowaxs (développé également au laboratoire du CEMES) permet, en utilisant l'équation de Debye, de calculer des FDR à partir de modèles. Ces FDR calculées sont ensuite comparées à des FDR expérimentales afin de déterminer la structure de l'élément cristallisé.

2.1.2 Microscopie Électronique en Transmission à Haute Résolution (HREM)

La microscopie électronique en transmission (TEM) utilise la très forte interaction électrons-matière pour sonder des échantillons suffisamment minces pour être transparents aux électrons et en donner une représentation dans l'espace direct (mode image) ou dans l'espace réciproque (mode diffraction). Cette technique amène différents types d'informations suivant le mode

utilisé. En TEM dit conventionnel, elle permet de déterminer la **morphologie**, la distribution spatiale des objets contenus dans un échantillon (par exemple des particules), ainsi que plus généralement la microstructure des échantillons étudiés (défauts, joints de grains, dislocations, macles...), analysée en mode image ou en mode diffraction. La TEM haute résolution (HREM) permet de plus d'observer directement le réseau atomique et ceci à une échelle très locale, et d'analyser toutes les variations dans ce réseau dues à des défauts cristallins, de l'amorphisation locale, des déformations induites par les contraintes, etc.

A - Principe général

Le microscope électronique en transmission utilise comme rayonnement des électrons de longueur d'onde $\lambda = h/mv$ où m et v sont respectivement la masse et la vitesse de l'électron, fonction de la tension d'accélération V . Les électrons sont des particules chargées ce qui permet de les dévier en utilisant un champ électromagnétique. Le microscope électronique comprend ainsi un système de lentilles électromagnétiques permettant de focaliser le faisceau d'électrons sur un échantillon (condenseur), de former une image (lentille objectif) ou un diagramme de diffraction, d'agrandir cette image (projecteur). Compte-tenu de la très forte interaction des électrons avec la matière, il est nécessaire de parvenir à faire un vide extrêmement poussé au niveau du canon à électrons ainsi que dans toute la colonne : de l'ordre de 10^{-7} Torr au niveau de l'échantillon. L'image ou le diagramme de diffraction obtenus peuvent être observés sur un écran fluorescent ou bien grâce à des caméras CCD. Les principaux éléments contenus dans un microscope électronique à transmission sont représentés sur la Figure 2.6. A la traversée de

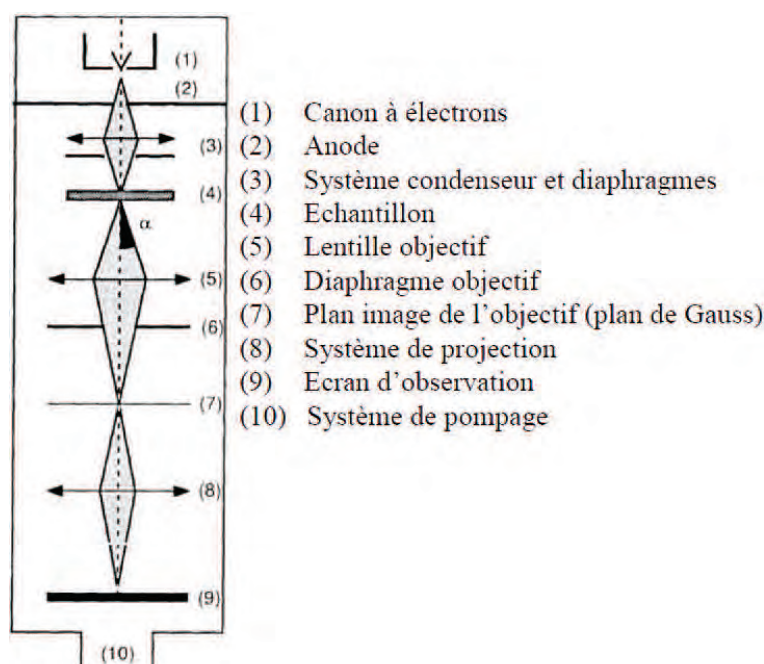


FIGURE 2.6 – *Eléments d'un microscope électronique à transmission.*

l'échantillon, le faisceau d'électrons est modifié tant en amplitude qu'en direction. Les zones épaisses, les zones très denses ou encore les zones composées d'éléments lourds vont fortement atténuer l'intensité du faisceau (absorption) ou le diffuser à très grand angle après des diffusions

multiples. Dans les échantillons cristallins, il est possible d'orienter une zone donnée pour qu'une famille de plans cristallins diffracte fortement le faisceau incident (position de Bragg). La microscopie électronique à transmission conventionnelle utilise le contraste créé dans les images par ces différentes variations. On parle de **contraste d'amplitude** (ou contraste de diffraction). Celui-ci est obtenu lorsque les images sont produites à l'aide d'un seul faisceau : le faisceau transmis ou l'un des faisceaux diffractés par l'échantillon, les relations de phase entre les différents faisceaux sont alors masquées. Dans une image faite avec le faisceau transmis (on parle d'image en champ clair), les zones les plus sombres sont celles où le faisceau a été le plus fortement absorbé (zones épaisses, éléments lourds, forte densité) ou celles où le faisceau a été fortement diffracté. A titre d'exemple, à taille égale, une nanoparticule de bismuth ($Z=83$) apparaîtra beaucoup plus sombre qu'une nanoparticule de fer ($Z=26$). Dans une image faite avec un des faisceaux diffractés, apparaîtront claires les zones ayant donné naissance à ce faisceau. Toutes les autres zones seront sombres (on parle de champ sombre).

En mode haute résolution (HREM) on utilise une large ouverture du diaphragme objectif afin que plusieurs faisceaux contribuent à la formation de l'image. Leur relation de phase est alors préservée. L'image obtenue est le résultat de l'interférence du faisceau transmis avec les faisceaux diffractés. L'intensité obtenue est fonction de l'amplitude et de la phase des différents faisceaux. On parle d'imagerie en **contraste de phase**. Le but étant d'obtenir une image du réseau cristallin, il est nécessaire d'orienter l'échantillon afin que le faisceau incident soit parallèle à un axe cristallin majeur (généralement un axe de bas indices de Miller, typiquement $[100]$, $[110]$ ou $[111]$ dans les systèmes cubiques). Tous les plans contenant cet axe (plans en zone) sont alors en position de diffraction et la direction du faisceau incident est définie comme l'axe de zone. Dans l'étude de nanoparticules dispersées sur une grille (non supportées par un substrat cristallin), il est très difficile d'orienter précisément une particule donnée. Cependant, leur nombre est suffisamment important pour qu'on observe plusieurs nanoparticules orientées dans un certain axe de zone.

Interaction électron-matière Le faisceau d'électron est assimilable à une onde plane $\Psi(\vec{r}) = \exp^{2i\pi\vec{k}_0 \cdot \vec{r}}$, de vecteur d'onde \vec{k}_0 , interagissant avec le champ de potentiel du matériau. Lorsque l'échantillon est cristallin, ce potentiel est périodique et la fonction d'onde à l'intérieur de l'échantillon peut s'écrire comme la somme du faisceau transmis et des différents faisceaux diffractés. Une fois l'échantillon traversé, la fonction d'onde à la sortie de l'échantillon, $\Psi_s(\vec{r})$, peut s'écrire sous la forme d'une somme d'ondes planes correspondant aux différents faisceaux qui se sont propagés au travers du cristal :

$$\Psi_s(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}(z)} \exp^{i\varphi_{\vec{g}(z)}} \exp^{2i\pi(\vec{k}_0 + \vec{g}) \cdot \vec{r}} \quad (2.8)$$

où $a_{\vec{g}(z)}$ et $\varphi_{\vec{g}(z)}$ représentent respectivement l'amplitude et la phase des différents faisceaux, et \vec{g} le vecteur du réseau réciproque associé à chaque faisceau diffracté. Notons que la correspondance entre les notations en TEM et en WAXS donne : $s = 2\pi g$. Les amplitudes complexes $a_{\vec{g}(z)} \exp^{i\varphi_{\vec{g}(z)}}$ des faisceaux transmis et diffractés dépendent comme indiqué précédemment de l'épaisseur z de l'échantillon mais aussi du potentiel cristallin, de l'orientation et de la tension accélératrice. La transformée de Fourier (TF) de la fonction d'onde à la sortie de l'objet est décrite par l'équation :

$$\Psi_s(\vec{r}) = \exp^{2i\pi\vec{k}_0 \cdot z} \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}(z)} \exp^{i\varphi_{\vec{g}(z)}} \delta(\vec{v} - \vec{g}) \quad (2.9)$$

avec $\vec{\nu}$ la fréquence spatiale. Le module au carré de cette TF correspond à la répartition de l'intensité sur le diagramme de diffraction du cristal.

Formation de l'image La lentille objectif permet le transfert de la fonction d'onde en sortie de l'objet, ψ_S , jusqu'au plan image, ψ_i . Les aberrations de l'optique de cette lentille ainsi que la dispersion en énergie des électrons incidents et d'autres instabilités induisent lors de ce transfert de fortes modifications des amplitudes et phases des faisceaux diffractés. Le correcteur d'aberration sphérique, que l'on présentera plus loin, corrige la plupart de ces aberrations.

Si l'on considère un microscope comme un système linéaire, la théorie d'Abbe permet de décrire le transfert de l'information par un produit dans l'espace de Fourier :

$$\begin{aligned} \Psi_S(\vec{r}) &\xrightarrow{TF} \tilde{\Psi}_S(\vec{\nu}) \\ &\downarrow \text{objectif du microscope} \\ \Psi_i(\vec{r}) &\xleftarrow{TF^{-1}} \tilde{\Psi}_i(\vec{\nu}) = T(\vec{\nu}) \cdot \tilde{\Psi}_S(\vec{\nu}) \end{aligned} \quad (2.10)$$

où $\Psi_i(\vec{r})$ et $\tilde{\Psi}_i(\vec{\nu})$ sont respectivement la fonction d'onde dans le plan image et sa TF et $T(\vec{\nu})$ la fonction de transfert du microscope. Celle-ci peut s'écrire sous la forme d'un produit de deux termes :

$$T(\vec{\nu}) = G(\vec{\nu}) \cdot \exp^{i\chi(\vec{\nu})} \quad (2.11)$$

où le déphasage $\chi(\vec{\nu})$ est celui introduit par la lentille objectif. Il dépend de l'aberration de sphéricité C_s et de l'écart à la mise au point Δf (défocalisation) par la relation :

$$\chi(\vec{\nu}) = -(\pi \Delta f \lambda \nu^2 + \frac{1}{2} \pi C_s \lambda^3 \nu^4) \quad (2.12)$$

Ce déphasage est une fonction paire ($\chi(\vec{\nu}) = \chi(-\vec{\nu})$), nulle pour $\vec{\nu} = \vec{0}$. Dans l'approximation des objets de phase faible, valable uniquement pour des échantillons très fins, seule la partie imaginaire de la fonction de transfert, la fonction $\sin\chi(\vec{\nu})$, contribue à l'intensité de l'image. Cette fonction présente une bande passante étendue pour un certain nombre de défocalisations. La bande la plus large est obtenue pour la défocalisation de Scherzer : $\Delta f_S = -\sqrt{(4/3)\lambda C_s}$. La résolution du microscope est définie comme l'inverse de la fréquence de coupure de la bande passante à la défocalisation de Scherzer (premier zéro de la fonction $\sin\chi(\vec{\nu})$).

La fonction enveloppe, $G(\vec{\nu})$, n'agit en première approximation que sur les amplitudes des faisceaux diffractés. Elle s'exprime comme le produit de trois termes. L'un rend compte de l'atténuation due à l'ouverture angulaire du faisceau. Un deuxième terme traduit l'effet de l'aberration chromatique qui est dû aux instabilités de la haute tension et du courant de la lentille objectif. Le dernier terme correspond à l'introduction d'un diaphragme dans le plan focal de l'objectif afin de sélectionner un nombre réduit de faisceaux pour la formation de l'image.

Enfin, une dernière aberration est introduite par le défaut de révolution de la lentille objectif : l'astigmatisme. Celui-ci introduit des déphasages différents pour les faisceaux diffractés associés à des vecteurs \vec{g} de même module mais non colinéaires. Il est néanmoins possible de corriger cette aberration en cours d'expérience et d'enregistrer des images affranchies de tout astigmatisme.

D'après l'équation 2.10 et l'expression de $T(\vec{\nu})$, la fonction d'onde $\Psi_i(\vec{r})$ s'écrit sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \exp^{2i\pi k_0 z} \cdot \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}}(z) \exp^{i\varphi_{\vec{g}}(z)} G(\vec{g}) \exp^{i\chi(\vec{g})} \exp^{2i\pi \vec{g} \cdot \vec{r}} \quad (2.13)$$

Par l'intermédiaire de la fonction enveloppe $G(\vec{g})$, cette sommation ne se fait que pour les vecteurs \vec{g} sélectionnés par un diaphragme placé dans le plan focal de la lentille. Lorsque ce diaphragme est centré sur l'axe optique et l'échantillon orienté le long d'un axe de haute symétrie, l'image est composée du faisceau central non dévié, g_0 , et des faisceaux diffractés g_i , deux à deux opposés. L'intensité $I(\vec{r})$ de l'image, égale au module carré de $\Psi_i(\vec{r})$ s'exprime ainsi sous la forme :

$$\begin{aligned} I(\vec{r}) &= \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}}^2(z) G(\vec{g}) \\ &+ \sum_{\vec{g} \neq 0} 2a_{\vec{0}}(z) a_{\vec{g}}(z) G(\vec{g}) \cos [2\pi \vec{g} \cdot \vec{r} + \chi(\vec{g}) + \varphi_{\vec{g}}(z) - \varphi_{\vec{0}}(z)] \\ &+ \sum_{\vec{g}_i \neq 0} \sum_{\vec{g}_j \neq 0, \neq \vec{g}_i} \text{termes non linéaires} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Les termes de la première ligne sont des termes constants qui participent au fond continu et ceux de la troisième ligne correspondent aux termes d'intermodulation. Ce sont les termes de la deuxième ligne (termes linéaires) qui portent l'information sur la position des colonnes atomiques. Pour obtenir une image proche de la structure cristalline, il est nécessaire de minimiser l'influence des autres termes, en particulier celle des termes d'intermodulation susceptibles d'introduire des artefacts dans l'image (doublement de fréquence par exemple).

Généralement, en microscopie haute résolution, les objets étudiés sont observés le long d'un axe de haute symétrie. Dans ce cas l'amplitude du faisceau transmis est très grande devant celle des faisceaux diffractés et les termes linéaires produisent l'essentiel du contraste. Cependant, ces termes étant affectés par le déphasage $\chi(\vec{g})$, ils peuvent être fortement atténués pour certaines défocalisations. Les termes non linéaires deviennent alors prépondérants.

HREM avec un correcteur d'aberration sphérique Pour augmenter la résolution du microscope, il est nécessaire soit de diminuer la longueur d'onde des électrons, et donc d'utiliser de plus hautes tensions, soit de disposer de lentilles objectifs avec un coefficient d'aberration sphérique plus faible. Les électrons de très haute énergie (supérieure à 300keV) causent cependant des dommages sur la plupart des matériaux étudiés (atomes expulsés, irradiation ...). De plus, si l'on peut totalement corriger l'aberration sphérique de l'objectif, le gain est considérable car non seulement la résolution du microscope devient de l'ordre de grandeur de la limite d'information mais aussi, la délocalisation du contraste, qui est un problème majeur dans l'analyse des interfaces entre deux milieux différents (2 matériaux, ou un bord d'échantillon par exemple), peut être corrigée. Le correcteur d'aberration sphérique a été mis au point dans les années 90. Il s'agit d'un système à base de multipoles permettant de produire une aberration sphérique négative qui viendra compenser l'aberration positive de la lentille objectif. Les correcteurs qui ont été développés sont du type quadrupole-octupole [1] ou hexapole [2]. Avec un microscope corrigé de l'aberration sphérique, tous les faisceaux sont focalisés au même point, permettant d'obtenir une image d'une excellente définition. Avec un $C_s = 0$ la défocalisation de Scherzer est également voisine de 0 et le contraste n'est plus un contraste de phase mais

d'amplitude. On parle de contraste d'amplitude haute-résolution et les colonnes atomiques apparaissent blanches (excès d'électrons le long des colonnes) tant que l'objet est suffisamment fin (en contraste de phase au contraire, les colonnes atomiques sont sombres pour la défocalisation optimale). En dehors de certains cas particuliers (mise en évidence d'éléments légers, résolution ultime...), on utilise de préférence ce contraste d'amplitude en HREM corrigée du C_s . Comme on peut régler la correction, il est également possible de faire des images avec un C_s plus important ou un C_s négatif [3].

Les points forts de la HREM pour l'étude de nanoparticules La microscopie électronique en transmission est particulièrement adaptée aux études locales de matériaux à l'échelle nanométrique, donc à l'étude de la structure d'objets individuels ou de défauts structuraux.

Utilisée dans le mode conventionnel elle permet tout d'abord de connaître l'*état de dispersion* des particules dans leur stabilisant. De plus, à partir d'images numérisées on peut mesurer le diamètre de chaque particule et réaliser des *histogrammes de taille*. Cela permet également d'identifier la morphologie des particules. La microscopie conventionnelle peut également mettre en évidence un contraste entre le cœur et la coquille.

Dans le mode haute résolution, elle permet de déterminer la *structure* de particules individuellement, à condition qu'elles aient une structure périodique et soient orientées selon un axe de zone. Nous déterminons généralement la structure par analyse de la transformée de Fourier de l'image. Sur ce diffractogramme numérique on peut mesurer les distances inter-réticulaires et les angles entre plans visibles sur l'image, cela permet de préciser la structure et l'orientation de la particule. Le diffractogramme numérique n'est pas identique à la diffraction électronique. En effet, il ne contient que l'information présente dans l'image, donc affectée par la fonction de transfert du microscope et limitée en résolution.

Les limites Lorsqu'aucune périodicité n'est observée sur les particules, il est la plupart du temps impossible de faire la distinction entre une structure désordonnée ou une mauvaise orientation de la particule. La HREM ne fournit que peu d'information structurale sur les matériaux mal ou non cristallisés.

Par ailleurs, les échantillons sont généralement exposés à l'air lorsqu'ils sont montés sur le porte-objet et jusqu'à l'introduction de celui-ci dans la colonne. Une détérioration de la pellicule carbonée supportant les nanoparticules peut également se produire, ce qui limite la qualité des images du fait du mouvement des particules sur la grille. Enfin les particules peuvent se révéler très sensibles au faisceau d'électrons. Si elles sont de petites tailles, elles peuvent subir des réorientations ou des rotations sous le faisceau. Le bismuth, qui a une température de fusion très basse déjà dans le massif, peut fondre sous l'effet du faisceau.

B - Les conditions expérimentales

Les premières études effectuées au cours de ce travail ont été en partie faites sur un microscope Philips CM30/ST fonctionnant à 300kV avec un pouvoir de résolution de 0.19 nm. Cependant, la majorité de nos observations en haute résolution ont été réalisées sur un FEI Tecnai F20 opérant à 200kV doté d'un canon à émission de champ et d'un correcteur de C_s de la lentille objectif (de type hexapole) et équipé d'un filtre en énergie post-colonne GIF Tridiem de Gatan et d'un étage STEM. La résolution ponctuelle est de 0.12 nm. Le correcteur est réglé au travers de l'interface graphique utilisateur qui lui est associé, l'échantillon optimum pour ce réglage étant une peau de carbone amorphe parfaitement focalisée. Les images sont numérisées

grâce à une caméra CCD Slow-scan Gatan 2kx2k. A titre d'exemple, sur une image HREM de grandissement 490000, on a ainsi 0.019nm /pixel.

Les échantillons destinés à des expériences en microscopie ont été dispersés dans du toluène ou de l'anisol, puis déposés sur une peau ultra-mince de carbone amorphe supportée par une grille de cuivre. Le porte objet utilisé est un "simple tilt", permettant d'incliner l'échantillon selon un seul axe. Un porte-objet doté d'une cellule environnementale a été utilisé ponctuellement afin de maintenir l'échantillon dans une atmosphère inerte durant le transfert de la boîte à gant (dans laquelle sont conservés les échantillons issus de la synthèse) jusqu'à la colonne du microscope. Ce porte objet comprend une chambre environnementale dans lequel l'échantillon est déposé en atmosphère d'argon. Lors de l'introduction du porte objet dans le microscope une vanne permet d'ouvrir cette chambre, l'argon est ensuite pompé puis la tige du porte objet est introduite dans le microscope.

C - Traitements des données

Les images TEM ont été analysées à l'aide du logiciel Digital Micrograph développé par Gatan. Sur l'image montrée sur la Figure 2.7, on peut observer directement le réseau cristallin

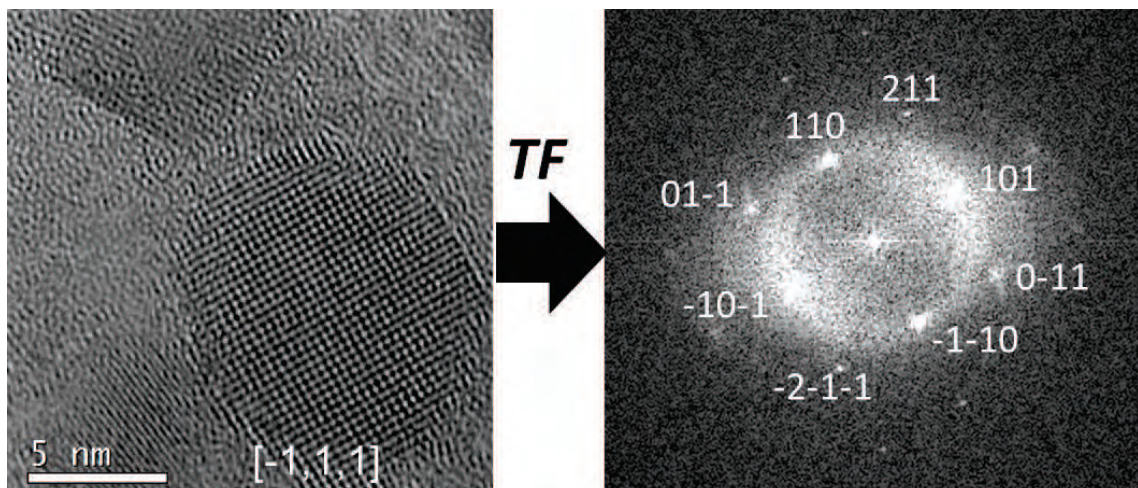


FIGURE 2.7 – Image TEM haute résolution (particule de bismuth de structure rhomboédrique orientée selon l'axe de zone $[-111]$) - Transformée de Fourier, diffractogramme des plans atomiques.

d'une particule de bismuth. La transformée de Fourier de cette image, à gauche sur la figure, montre un ensemble de taches correspondant chacune à l'une des familles de plans observés sur l'image de gauche. Le rapport des fréquences spatiales (distance de la tache au centre) mesurées sur la TF ainsi que les angles formés par les différentes directions permettent d'identifier les plans (110), (211) et (101) de la phase rhomboédrique du bismuth, observé le long de la direction $[-111]$. On peut observer ces familles de plans (110), (211) et (101) sur la Figure 2.8. Les plans (110), espacés de 3.28\AA sont les plus fréquemment observés, on observe également les plans (211) et (0-11) d'espacement respectif 2.36\AA et 2.27\AA . Les orientations les plus facilement identifiables sont les axes de zone suivants : $[-111]$, $[001]$, $[-110]$ et $[111]$ de la phase rhomboédrique comme on peut le voir sur la Figure 2.9.

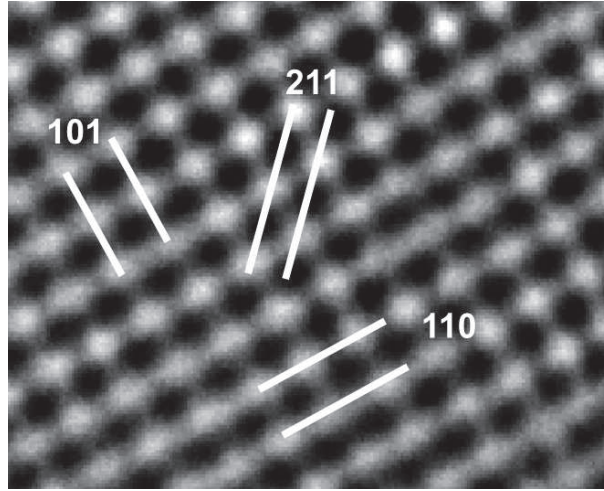


FIGURE 2.8 – Image TEM haute résolution - plans (110) et (101) du bismuth dans la phase rhomboédrique.

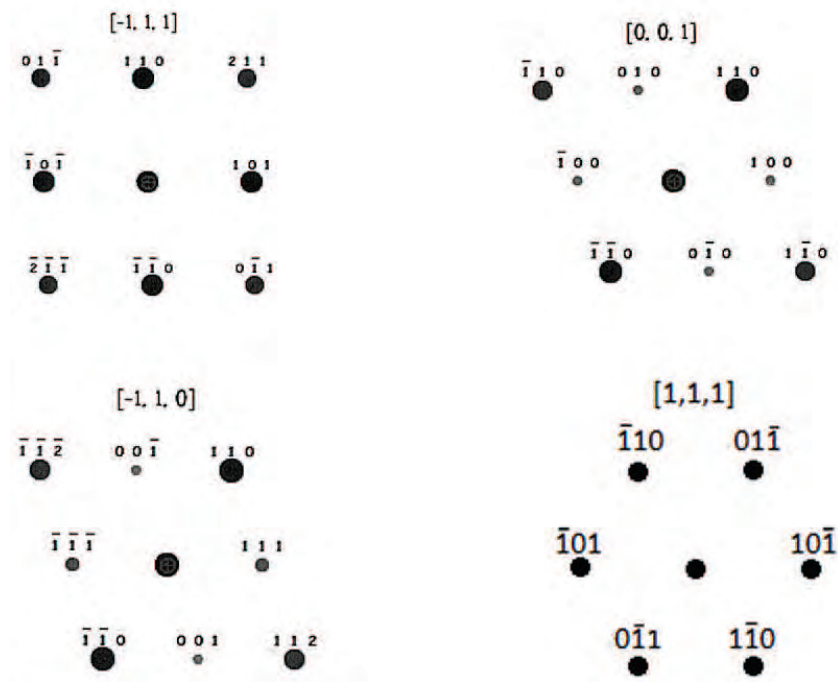


FIGURE 2.9 – Axes de zones identifiables dans le bismuth rhomboédrique.

2.1.3 La spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) en transmission

La spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) est une technique basée sur l'absorption des rayons X, généralement issus du rayonnement synchrotron, à des énergies spécifiques des éléments. Cette technique est avant tout une sonde de l'environnement proche d'un élément donné et est indépendante de la forme d'organisation dans l'échantillon.

sondé (gaz, liquide ou solide).

A - Principe de la technique

L'échantillon est irradié par un faisceau monochromatique de rayon X dont on fait varier l'énergie autour du seuil d'absorption de l'élément étudié. On mesure l'absorption des rayons X par l'échantillon . Lorsque l'énergie des photons est inférieure au seuil d'absorption de l'élément, les photons ne peuvent pas exciter les électrons contenus dans les couches électroniques les plus profondes, l'absorption est donc relativement faible. Lorsque l'énergie des photons est supérieure à l'énergie requise pour engendrer un photoélectron une forte augmentation de l'absorption se produit. On nomme cela le **seuil d'absorption**. Les photoélectrons qui en résultent ont une faible énergie cinétique et peuvent être rétrodiffusés par les atomes environnants l'atome absorbeur. Cette rétrodiffusion des électrons est à l'origine d'un système d'interférences électroniques qui finalement contrôle la probabilité d'absorption des rayons X en fonction de l'énergie du photon. Le résultat est une série d'oscillations au delà du seuil d'absorption. Ces oscillations peuvent être utilisées pour préciser le voisinage des atomes absorbeurs (les distances inter-atomiques, le nombre de voisins). La nécessité d'un rayonnement intense et continu sur une large gamme d'énergie implique, en pratique, l'utilisation du rayonnement synchrotron pour les expériences EXAFS.

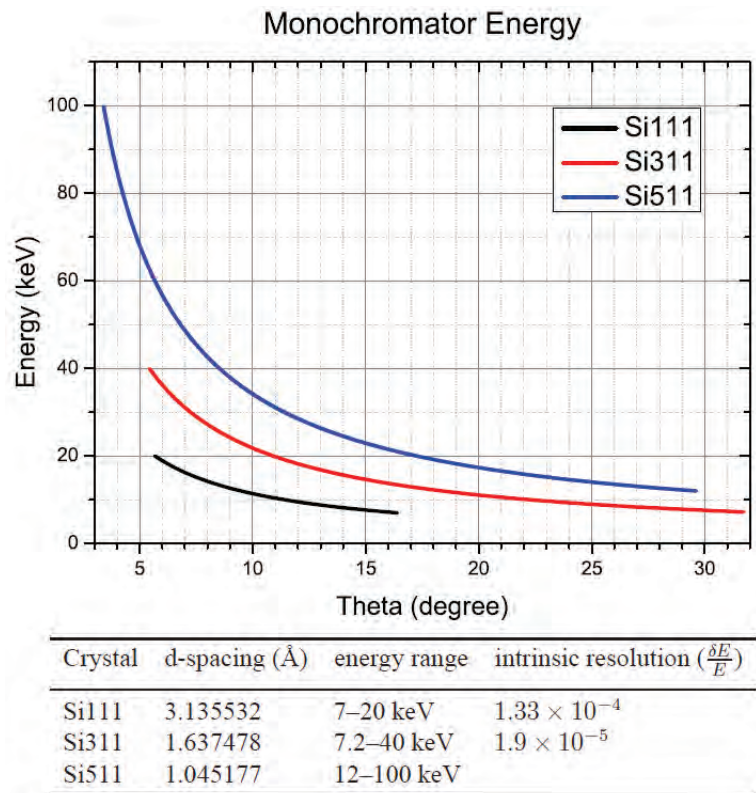


FIGURE 2.10 – *Tracé de l'énergie du monochromateur en fonction de l'angle.*

Le faisceau est monochromatisé par des cristaux de taillés selon des familles de plans

appropriées. Les trois orientations permettent de couvrir une large gamme d'énergie de 7 à 100 KeV, ce sont les Si111, Si311 et Si511. Voir la figure 2.10 pour plus d'informations. L'énergie des rayons X peut être simplement déterminée à partir de l'angle du cristal monochromateur , θ , d , selon la loi de Bragg.

On mesure alors l'intensité du faisceau monochromatique X avant et après l'atténuation par l'échantillon. Le rapport des deux intensités nous permet d'en déduire l'absorption. En effet, connaissant l'épaisseur d de l'échantillon et en mesurant l'intensité du faisceau I_0 avant impacte avec l'échantillon, puis l'intensité I du faisceau X après passage dans le composé on peut déterminer le coefficient d'absorption selon la formule :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu(E) \cdot d) \quad (2.15)$$

E correspondant à l'énergie des photons et $\mu(E)$ étant le coefficient d'absorption de l'échantillon. Le coefficient μ dépend de l'énergie du photon incident et de l'échantillon irradié.

Le tracé de l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie révèle la présence de faibles oscillations après le saut très intense du seuil.

La partie proche du seuil (+/- 50 eV) correspond à la partie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Cette partie renseigne notamment sur l'état d'oxydation et la symétrie de l'environnement de l'élément analysé. Sur la Figure 2.11, la courbe représente l'absorption en fonction de l'énergie au seuil du bismuth (énergie seuil à 13419 eV). On distingue donc deux parties : XANES et EXAFS. Les oscillations post seuil (EXAFS) s'amortissent au fur et à mesure que l'énergie augmente.

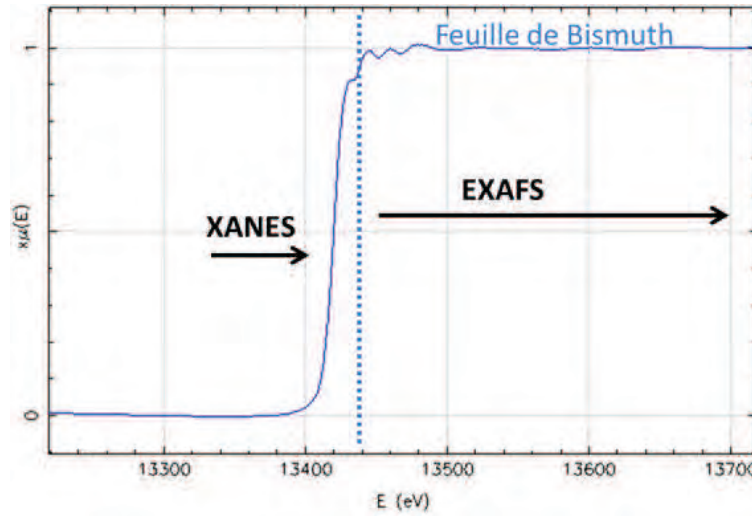


FIGURE 2.11 – Tracé du coefficient d'absorption d'une feuille de bismuth. Les pointillés délimitent les parties XANES et EXAFS.

On extrait généralement la partie oscillante liée à la structure et nommée χ du coefficient d'absorption μ en comparant ce dernier avec le coefficient μ_0 d'un atome libre (seuil sans oscillation).

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (2.16)$$

χ est décrit par la formule suivante :

$$\chi(k) = S \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} \cdot F_j(k) \cdot \exp \frac{-2r_j}{\lambda_j} \cdot \exp^{-2\sigma^2 k^2} \cdot \sin[2kR_j + \phi_j(k)] \quad (2.17)$$

avec $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}$, le vecteur d'onde du photoélectron. Cette équation tient compte du fait que plusieurs atomes du même élément sont situés à une distance R_j . La périodicité est représentée par le terme $2kR_j$, elle correspond à une différence de phase entre l'onde sortante et l'onde rétrodiffusée (différence de chemin parcouru). L'onde subit également un déphasage $\phi_j(k)$ au moment de sa diffusion. Le terme $\exp \frac{-2r_j}{\lambda_j}$ représente l'amortissement du phénomène défini par le libre parcours moyen des électrons dans la matière (λ_j). L'énergie cinétique détectable par l'EXAFS est de l'ordre du KeV, ce qui correspond à un libre parcours moyen de 5 à 20 Å. Cela signifie qu'un atome diffuseur ne contribuera à l'interférence que si sa distance à l'atome absorbeur est faible. Cela démontre que la technique EXAFS n'est sensible qu'à l'ordre local autour de l'atome absorbant. De plus, l'EXAFS privilégie les plus courtes distances et permet par ailleurs de détecter des liaisons courtes comme une métal-oxygène.

B - Dispositif expérimental

Les mesures EXAFS ont été réalisées au synchrotron DORIS III du Hasylab à Hambourg (Allemagne) au (ligne de lumière C et X). Lors des expériences EXAFS, des pastilles ont été préparées en compressant la poudre mélangée avec une quantité appropriée d'oxyde de polyphénylène (PPO) afin de parvenir à une absorption optimale au niveau des différents seuils. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante dans le mode transmission. Le faisceau est monochromatisé par une paire de cristaux de silicium. Deux paires de cristaux ont été utilisés : Si(111) pour accéder à l'énergie seuil du Fe (raie L, 7112 eV) et Si(311) pour l'énergie seuil du Bi (raie L3, 13 419 eV). L'analyse des données a été réalisée en utilisant le logiciel Athena [4]. Un schéma du dispositif expérimental nécessaire lors de mesures EXAFS est représenté sur la Figure 2.12. On y observe la source de rayonnement synchrotron et le tracé du faisceau.

Le faisceau passe par le monochromateur, puis par une première chambre comprenant un gaz inerte dans laquelle on mesure l'intensité I_0 , ensuite à travers l'échantillon et enfin par une chambre comprenant également un gaz inerte dans laquelle on mesure l'intensité I (après absorption). Le faisceau traverse ensuite une référence métal située avant une troisième chambre. En se référant à la formule déduite de (2.15)

$$\mu(E) \cdot d = \ln \frac{I_0}{I} \quad (2.18)$$

on déduit la courbe expérimentale d'absorption au seuil du bismuth ou au seuil du fer. Une feuille de fer ou une feuille de bismuth est incluse dans le dispositif afin de comparer la courbe expérimentale avec une feuille référence.

C - Traitements des données

Le spectre EXAFS obtenu, $\chi(E)$, représente donc l'absorption d'un atome en fonction de l'énergie. En fixant l'énergie seuil E_0 de l'élément, on peut ensuite passer aisément dans l'espace

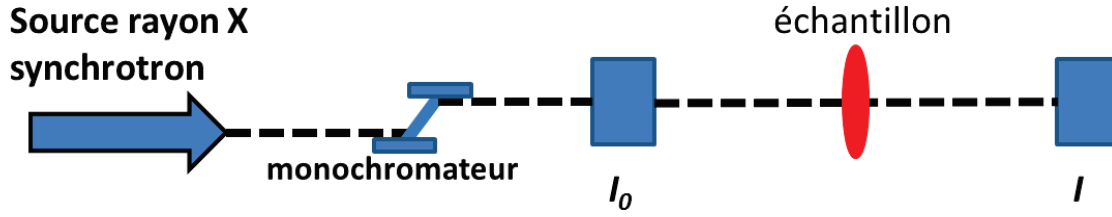


FIGURE 2.12 – Schéma du dispositif EXAFS.

des k afin d'obtenir les oscillations EXAFS par la formule :

$$E_{cin} = 2\pi\hbar\nu - E_{seuil} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.19)$$

On obtient ainsi la fonction $\chi(k)$ présentant les oscillations EXAFS (Figure 2.13). On sélectionne ensuite une fenêtre en k en fixant un k minimum (généralement compris entre 2 et 5 \AA^{-1}) et un k maximum (situé à la fin des oscillations EXAFS). Le logiciel Athena permet de réaliser une transformée de Fourier sur cette fenêtre et donc de passer dans l'espace réel.

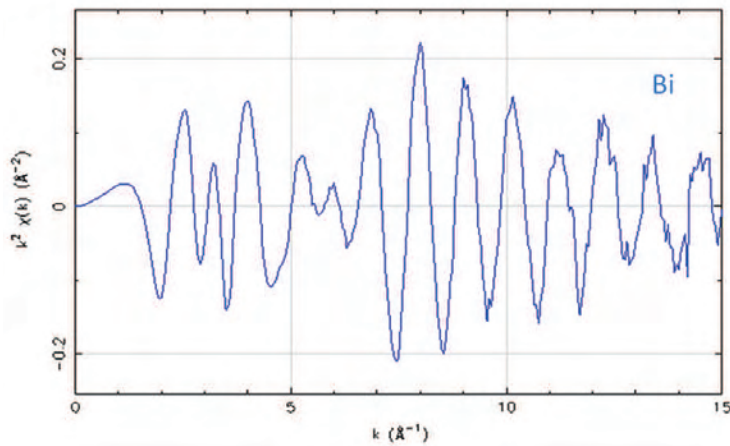


FIGURE 2.13 – Oscillations exafs en fonction du vecteur d'onde de l'électron émis au seuil du bismuth.

On obtient ainsi la fonction TF $\chi(r)$, fonction complexe dont le module sert à déterminer la distribution des distances autour de l'atome absorbeur.

Sur la Figure 2.14, on peut observer deux courbes : une courbe issue du composé comprenant du bismuth et une courbe d'une feuille de bismuth référence. La première observation est que les deux courbes se correspondent bien ce qui signifie que l'environnement atomique du bismuth présent dans le composé est très proche de celui bismuth de référence. Le maximum, attribué à la distance des premiers voisins, est situé à 2.9 \AA . Notons que le pic correspondant à la plus courte distance inter-atomiques d'un bismuth rhomboédrique est de 3.1 \AA . Cette différence avec les distances inter-atomiques réelles s'explique par le terme de déphasage $\phi_j(k)$ contenu dans le sinus de l'équation EXAFS (2.17). La détermination précise de la distance réelle et du nombre de voisins passe par un ajustement des moindres carrés.

Admettons que dans le cas de particules bi-métalliques un atome de bismuth soit lié à un atome de fer, cette liaison sera inférieure à 3.1\AA . Leurs rayons atomiques ou rayons de covalence ($\text{Bi}=1.6\text{\AA}$ et $\text{Fe}=1.4\text{\AA}$) étant différent, cela implique des liaisons plus courtes de celle d'une Bi-Bi. Cette méthode montre que l'EXAFS nous permet d'atteindre les informations structurales comme le nombre de voisins ainsi que leur distance avec l'atome absorbant mais également de déterminer des liaisons entre atomes de différents éléments. La puissance de cette technique réside dans le fait de sonder l'environnement de chaque élément.

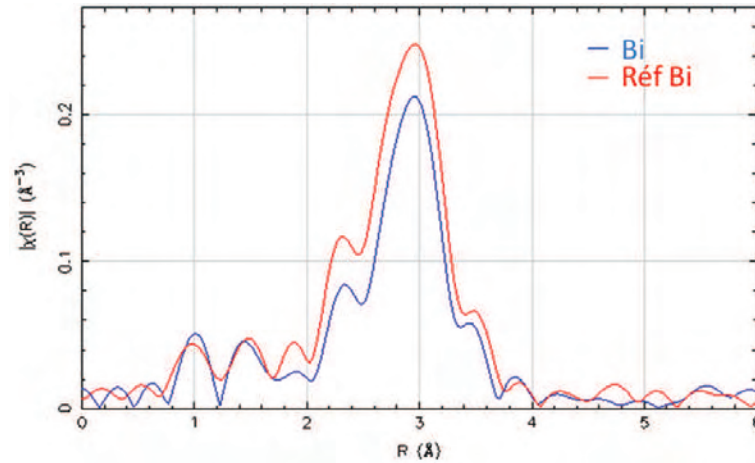


FIGURE 2.14 – Module de TF $\chi(r)$ au seuil du bismuth.

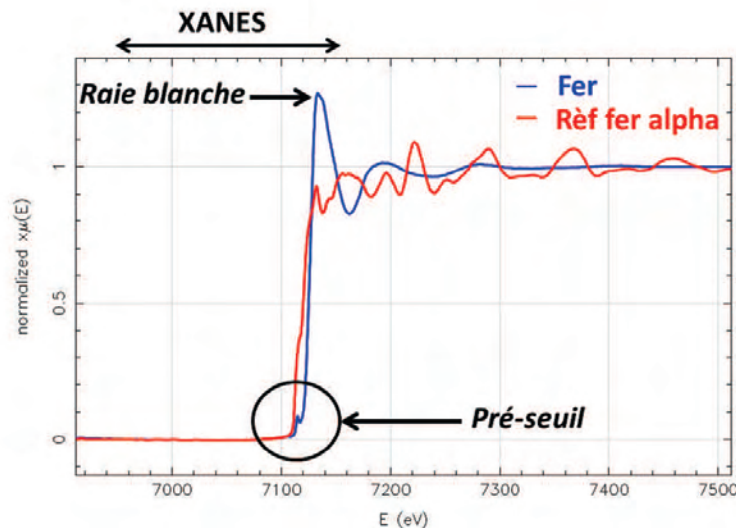


FIGURE 2.15 – Partie XANES présentant les différentes caractéristiques d'un élément oxydé.

La partie **XANES** comprise dans la fonction $\chi(E)$ est localisée au niveau du seuil. Elle permet de mettre en évidence des différences d'états électroniques. Par exemple si l'élément sondé est oxydé, l'allure de la courbe au niveau du seuil aura différentes caractéristiques. Dans

le cas du fer par exemple, nous avons observé **une raie blanche**, présentant un pic d'oscillation plus intense que le pic issu de la référence et un **pré-seuil** ayant l'aspect d'un “petit saut” précédant le saut du seuil. La Figure 2.15 représente la fonction $\chi(E)$ au seuil du fer (courbe expérimentale et feuille référence de fer alpha). On observe ainsi dans la région du XANES un pré-seuil suivi d'une raie blanche (premier pic de la partie oscillante), cet échantillon a toutes les caractéristiques d'un fer oxydé. Notons que parfois certains pics peuvent laisser croire à une raie blanche. En cas d'ambiguïté, il convient d'utiliser la partie EXAFS afin d'identifier si l'on est en présence de liaisons oxydes ou non.

2.2 Techniques de spectroscopie chimique

2.2.1 La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)

La Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS), technique d'étude de l'extrême surface (5 à 10 nm), est un moyen d'investigation parmi les plus directs et les moins destructifs de la structure chimique et électronique des matériaux. Elle fournit des informations uniques sur l'environnement chimique des atomes à l'échelle locale, les états d'oxydation, les transferts électroniques ? et permet également d'accéder à de l'information quantitative (composition élémentaire de surface). Les potentialités de la méthode proviennent tant de l'analyse des pics de cœur et de leurs structures satellites que de l'étude des bandes de valence. Tous les éléments, à partir du lithium, peuvent être analysés.

A - Principe général

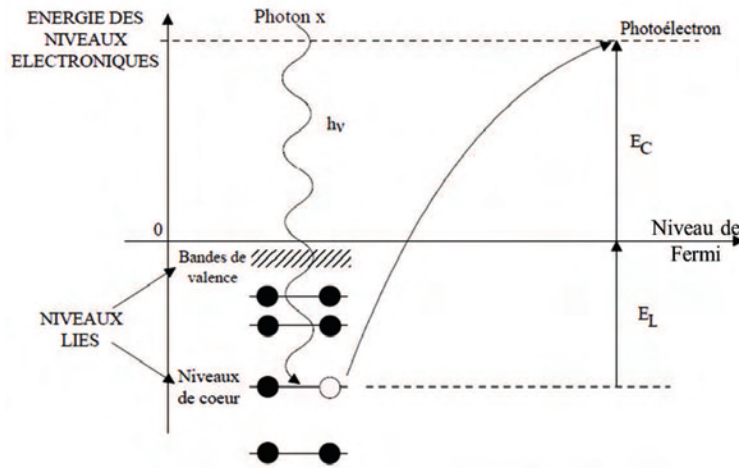


FIGURE 2.16 – Schéma d'excitations des photoélectrons.

La spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X analyse les électrons émis par un échantillon soumis à un rayonnement X. L'application de la loi de conservation d'énergie permet de relier l'énergie cinétique E_{cin} du photoélectron k à son énergie de liaison E_l ou potentiel d'ionisation

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{cin}(k) \quad (2.20)$$

Soit $E_{cin}(k) = h\nu - E_l$ avec $E_l = E_f^k(N-1) - E_i^k(N)$. Où E_{cin} est l'énergie cinétique du photoélectron éjecté ; E_i et E_f sont les énergies totales du système dans les états initial (N électrons) et final ($N-1$ électrons) de la photoémission ; $h\nu$ est l'énergie du rayonnement incident. Le principe de la mesure consiste donc à irradier l'échantillon à l'aide d'un rayonnement X et à déterminer les énergies cinétiques des photoélectrons émis pour en déduire les énergies de liaison. On distingue généralement les potentiels d'ionisation de valence (~ 0 à 30 eV) de ceux de cœur (~ 30 à 1000 eV).

Pics de cœur Les pics de cœur correspondent à l'ionisation de niveaux profonds à caractère fortement atomique ; ils émergent d'un fond continu résultant des collisions inélastiques subies

par certains électrons au cours de leur trajet dans le solide. Le nombre de pics de cœur accessibles pour un élément donné est fonction de l'énergie excitatrice ; les sources généralement utilisées ($\text{AlK}\alpha$, $\text{MgK}\alpha$) permettent l'analyse d'au moins un pic de cœur pour tous les éléments à partir du lithium. Il faut également souligner que, lors du phénomène de photoionisation, des processus multiélectroniques ont une certaine probabilité de se produire, ceci se traduisant par l'apparition de pics satellites à côté du pic principal. L'intérêt de la détermination des énergies de liaison associées aux pics de cœur réside dans la sensibilité de ces grandeurs à l'environnement chimique des atomes.

Eclatement des raies

En termes de couplage de Russell-Saunders, le moment angulaire total J d'un électron sur une couche donnée est défini par la relation : $J = L \pm S$. Le couplage spin-orbite est responsable de l'éclatement des raies en deux composantes sauf pour la raie s unique puisque $L = 0$ pour ce niveau. Les intensités de ces deux composantes sont fixées par la règle de multiplicité $2J + 1$. Ainsi, pour le niveau de cœur $2p$, la composante $2p_{3/2}$ est théoriquement deux fois plus intense que la composante $2p_{1/2}$. D'une manière générale, l'éclatement des pics d'un niveau électronique (différent du niveau s) est une grandeur intrinsèque de l'élément étudié et unique pour chaque niveau électronique.

Largeur de raie

Parmi les facteurs influençant la largeur de raie, on peut distinguer les facteurs liés à l'appareillage utilisé, et ceux qui sont intrinsèques au processus de photoémission. Ainsi, la largeur finale du signal XPS peut dépendre de la largeur de la distribution en énergie des photons incidents. La raie excitatrice $K\alpha$ de l'aluminium présente des satellites $\alpha_{3,4}$ et β ; l'utilisation d'un monochromateur permet de sélectionner la raie $K_{\alpha_{1,2}}$ et de diminuer sensiblement sa largeur naturelle. D'autre part, la largeur de la raie résultant du processus de photoémission est reliée, par le principe d'incertitude d'Heisenberg, au temps de vie de l'état ionisé : $\Delta E = \Delta h/t$. Donc, plus la vacance électronique est instable (Δt petit), plus on observe un élargissement du signal. La photoionisation des couches électroniques de plus en plus profondes d'un atome conduit à des états ionisés dont le temps de vie devient de plus en plus court ; il en résulte donc un élargissement graduel des raies. En conséquence, l'analyse XPS se révèle généralement la plus fructueuse pour le niveau de cœur le plus externe. Ainsi se justifie le choix de la raie $2p$ pour les éléments de la troisième rangée.

Déplacement chimique

La principale information tirée de l'étude d'un pic de cœur est sa position sur l'échelle d'énergie de liaison. La notion de déplacement chimique (variation de l'énergie de liaison) peut être interprétée sur la base des propriétés liées à l'état initial et, au premier ordre, est fonction de la charge portée par l'atome considéré. Ainsi, dans le cas d'une liaison entre deux atomes d'électronégativité différente, la densité électronique de valence se trouve déplacée vers l'atome électroattracteur. Extraire un électron d'un environnement appauvri en électron requiert plus d'énergie ; l'énergie cinétique du photoélectron issu de l'atome électropositif est donc diminuée : il apparaît sur le spectre un pic à une énergie de liaison plus élevée. Inversement, la photoioni-

sation d'un atome polarisé négativement se traduit par un déplacement vers les faibles énergies de liaison.

Les variations de déplacement chimique (par rapport à une référence donnée) sont souvent discutées de façon qualitative même si différents modèles et approches théoriques ont été développés pour les évaluer.

Intensités

L'étude des intensités des pics de cœur ouvre la possibilité d'analyse quantitative par spectroscopie de photoélectrons. Cette opération nécessite la prise en compte de nombreux facteurs, parmi lesquels on retrouve de nouveau des paramètres intrinsèques du composé étudié et d'autres fixés par le type d'appareillage utilisé. Parmi les premiers figurent la section efficace σ , qui reflète la probabilité de photoémission. Cette grandeur, caractéristique d'un niveau donné dans un atome donné, a été déterminée théoriquement pour tous les éléments du tableau périodique [5].

L'intensité du signal photoélectrique dépend également de l'épaisseur de la couche superficielle d'où peuvent s'échapper les électrons. Ce facteur est relié à la notion de libre parcours moyen λ , qui définit la distance moyenne que peut parcourir le photoélectron dans la matière sans subir de choc inélastique. Généralement, on estime que plus de 95% des électrons contribuant aux pics du spectre - par opposition au fond continu - proviennent d'une profondeur inférieure à 3λ . ce qui classe la spectroscopie de photoélectrons parmi les techniques de caractérisation de surface. L'intervention d'un facteur β , qui rend compte du caractère anisotrope de la photoémission et

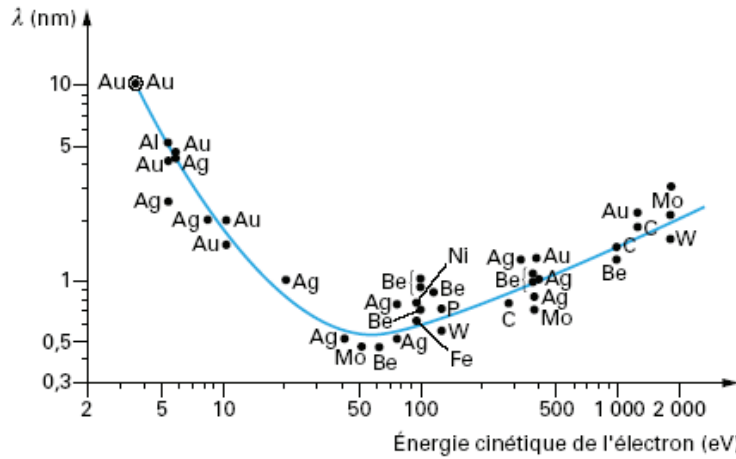


FIGURE 2.17 – Evolution du libre parcours moyen en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron .

d'un facteur expérimental H dépendant du spectromètre utilisé permet d'exprimer les rapports atomiques N_A/N_B de deux éléments en fonction des intensités de leurs raies I_A et I_B :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \cdot \sigma_B \cdot \lambda_B \cdot H_B [1 + \frac{\beta_B}{2} (\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1)]}{I_B \cdot \sigma_A \cdot \lambda_A \cdot H_A [1 + \frac{\beta_A}{2} (\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1)]} \quad (2.21)$$

où θ représente l'angle entre le flux de photons et la direction de l'analyseur. Pratiquement, l'utilisation de cette formule nécessite la connaissance de la relation entre le libre parcours moyen et l'énergie cinétique, généralement approchée par une fonction ($\lambda = (E_{cin})^n$) ; la valeur de l'exposant n varie selon les auteurs entre 0,5 et 0,75 [6, 7] (0,6 utilisé dans ce travail de thèse).

B - Condition expérimentale

L'ensemble des analyses de Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X ont été réalisées sur un spectromètre Thermo-K alpha. Une radiation Al $K\alpha$ (1486,6 eV) monochromatique et focalisée (zone d'irradiation elliptique de 400 μm de grand diamètre) est générée en continu à une puissance de 72W sous une pression résiduelle de 1.10^{-9} mbar.

Pour les analyses, le spectromètre est préalablement calibré en utilisant les pics de photoémission de composés référence d'or ($\text{Au}4f_{7/2} = 83,9$ eV, par rapport au niveau de Fermi) et de cuivre ($\text{Cu}2p_{3/2} = 932,5$ eV) ; pour le pic $\text{Au}4f_{7/2}$, la largeur à mi-hauteur a été mesurée à 0,86 eV dans les conditions d'enregistrement.

Pour tous les échantillons de ce travail, compte tenu du caractère variable de leur conduction électronique (la présence de ligands organiques et/ou des traces de précurseurs occasionnent des gradients électroniques), les effets de charge résiduels au cours de leur analyse ont été compensés par un système annexe de neutralisation (flux d'électrons à basse énergie [typiquement de 1,00 eV]). Rappelons que les effets de charge déplacent généralement les pics vers les hautes énergies de liaison et impliquent un élargissement artificiel. Tous les paramètres de neutralisation ont été contrôlés comme étant constants durant le temps de ces analyses. Une fois l'enregistrement des données acquis, l'ensemble des zones spectrales a été déplacé en énergie par ajustement sur la valeur de la référence interne (carbone de contamination) dont le pic principal de photoionisation est mesuré à 285,0 eV.

Pour les composés de référence comme pour l'ensemble des systèmes (bi)métalliques et ce, afin de décrire le plus finement possible les environnements chimiques, un examen haute résolution de zones énergétiques ciblées pour chaque type d'atome a été réalisé avec une bande passante d'énergie constante de 40 eV. Les données XPS brutes sont ensuite traitées mathématiquement par des algorithmes des moindres carrés reposant sur une ligne de base non linéaire (type Shirley [8]). Le logiciel CasaXPS[®] [9] a été utilisé pour la décomposition des spectres et l'analyse quantitative résultante. Classiquement, la désomation des profils expérimentaux des spectres est définie par une combinaison de Gaussiennes (70 %) / Lorentziennes (30 %) pour traduire les composantes associées aux différents environnements atomiques. L'analyse quantitative est estimée sur la base des intensités des pics modulées par les sections efficaces de Scofield [5].

Rappelons enfin que le spectromètre est couplé à une boîte à gants dont l'atmosphère est maintenue sous une pression de rosée de 0,5ppm permettant ainsi l'échantillonnage idéal des composés à analyser (très sensibles aux traces d'eau et/ou oxygène).

C - Références pour l'étude

Dans le cadre de ce travail de thèse, une étude préliminaire a été réalisée sur des standards à base de bismuth afin d'établir une base de données d'environnements chimiques spécifiques. De façon systématique, les échantillons commerciaux ont été préparés en boîte à gants et cer-

tains d'entre eux ($\text{Bi}-(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), $\text{Bi}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$, sensibles sous le faisceau d'irradiation, ont été mélangés à de l'hexatriacontrane ($\text{C}_{36}\text{H}_{74}$) qui présente la particularité d'une grande inertie chimique et d'une grande stabilité sous irradiation. Ces conditions rigoureuses ont permis d'établir pour la première fois une gamme de variation d'énergie de liaison pour le bismuth. Sur la figure 2.18 est rapportée, d'après le pic $\text{Bi}_{4f_{7/2}}$, une échelle représentative d'environnements susceptibles, pour la plupart, d'être sondés dans cette étude au regard des précurseurs utilisés pour l'élaboration des nanosystèmes bimétalliques.

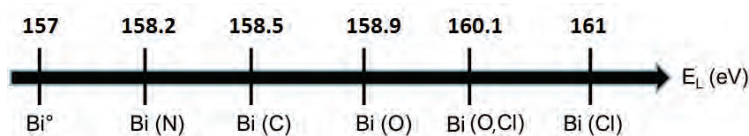


FIGURE 2.18 – Echelle d'énergie de liaison $\text{Bi}_{4f_{7/2}}$ pour des environnements référence du bismuth (Bi métal, $\text{Bi}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$, Bi_2O_3 , BiOCOCH_3 , BiCl_3 et $\text{Bi}-(\text{C}_6\text{H}_5)_3$).

Le pic de cœur $\text{Bi}4f$ éclate, sous l'effet du couplage spin-orbite, en deux composantes fines ($4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$), comme observé par exemple pour le bismuth métallique sur la figure 2.19; la forme asymétrique du profil expérimental est caractéristique de l'état métallique et des transitions électroniques de faible énergie intervenant pendant la photoémission. Le rapport d'intensité des composantes est voisin de $4/3$. Les énergies de liaison du pic $\text{Bi}4f$ de Bi°

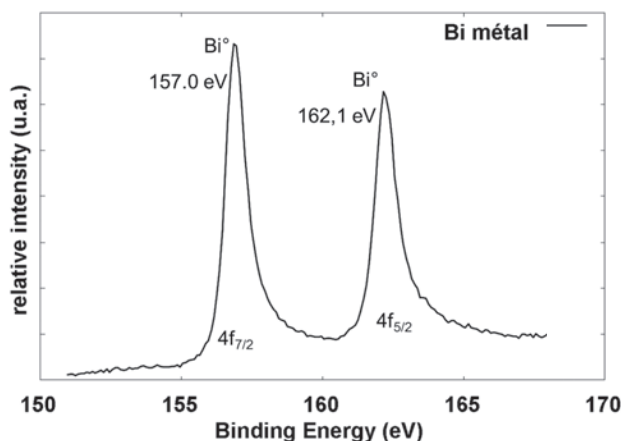


FIGURE 2.19 – Spectre XPS Bi_{4f} du bismuth métal.

(157,0eV ? 162,1eV) constitue une référence à partir de laquelle ont été classées les énergies de liaison des composés à base de bismuth. Pour les degrés d'oxydation cationiques ($\text{D.O.} > 0$), un déplacement du doublet est observé vers les hautes énergies de liaison en relation avec l'accroissement de la charge nette du bismuth.

Parmi les autres composés référence, l'amidure de bismuth (précurseur métallique de synthèse), a été difficile à caractériser, sa sublimation sous ultra-vide intervenant rapidement. L'analyse réalisée à froid (maintien à -140°C sous N_2 liquide), a permis d'identifier, à côté d'une phase oxydée, issue de la forte réactivité de l'amidure, un environnement Bi-N à 158.2 eV (en ac-

cord avec les données de la littérature [10]), qui se différencie clairement de la signature du bismuth métal. En environnement oxygéné de type sesquioxyde, le doublet 4f du bismuth à 159,8eV-164,2eV (figure 2.20), présente un écart énergétique inter- composantes de 4,4eV, qui se différencie sensiblement de celui du métal (5,1eV) et en fait une spécificité supplémentaire pour identifier cet état chimique oxygéné. Les composantes de la phase oxyde sont plus larges que celles observées pour l'état métallique (largeur à mi-hauteur = 1,4eV en comparaison à 0,8eV pour Bi^0).

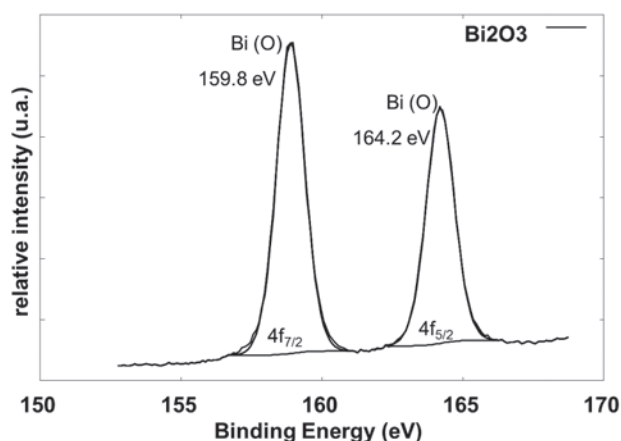


FIGURE 2.20 – Spectre XPS Bi_{4f} du Bi_2O_3 .

En ce qui concerne le fer, les données acquises par l'équipe ECP de l'IPREM au cours des années ont été bénéfiques au démarrage des caractérisations des nanoparticules de fer et nanosystèmes Bi/Fe de ce travail. Afin de les compléter, il restait à identifier les environnements Fe-N du précurseur $\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$. Cependant, et ce malgré des précautions importantes de manipulation et de conditionnement, il s'est révélé impossible de préserver l'échantillon de phénomènes d'oxydation/hydrolyse; en effet, du fait de sa très grande réactivité, les traces d'eau en particulier favorisent la formation de nanoparticules FeO à partir de cet amidure [11].

Différents composés ont été également analysés par XPS dans le but de servir de références pour identifier de nouveaux environnements atomiques. Les spectres de l'amine borane et du HMDS seront présentés au chapitre 5, ceux des alliages Fe_2B et FeSi sont commentés ci après. *Alliage Fer Bore (Fe_2B)* : Pour cet alliage, le pic Fe2p présente deux composantes majoritaires issues du couplage spin-orbite $\text{Fe}2p_{3/2}$ et $\text{Fe}2p_{1/2}$ à des énergies de liaison de 706.9 eV et 720.1 eV (figure 2.21) attribuables à des environnements Fe(B). La signature d'environnements oxygénés du fer, Fe(O), apparait également sous forme de deux composantes de plus faible intensité vers 710 eV-723 eV. L'analyse du pic B1s révèle deux composantes principales. Celle située à 192.7eV, signature classique, est caractéristique d'atomes de bore en environnement oxygéné comme dans B_2O_3 . La composante à 188.2 eV est attribuée à des environnements du bore type B(Fe).

Alliage Fer Silicium (FeSi) : un alliage FeSi a également été analysé par XPS (figure 2.22). Le

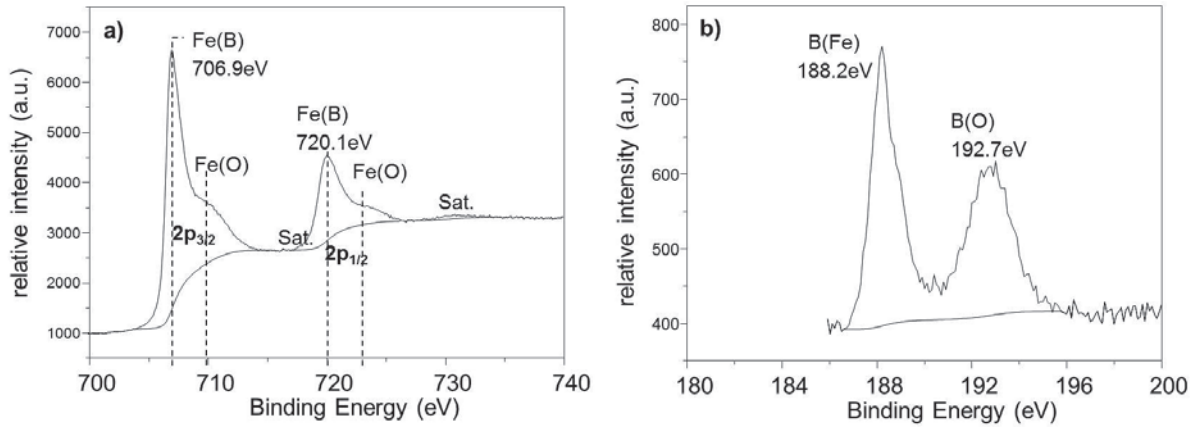


FIGURE 2.21 – Spectre XPS de l'alliage FeB : a) Fe2p et b) B1s .

pic de cœur Fe2p présente deux composantes bien définies ($\text{Fe}2p_{3/2}$ et $\text{Fe}2p_{1/2}$) à des énergies de liaisons de 707.4 eV et 720.1eV attribuées aux environnements du fer Fe(Si) ; une faible contribution d'environnements oxygénés du fer paraît intervenir à plus haute énergie de liaison. L'analyse du pic Si2p fait apparaître deux composantes, la plus intense vers 100.2 eV est attribuée aux environnements du silicium Si(Fe,) alors que la composante vers 104.eV correspond à la signature classique d'environnements oxygénés du silicium.

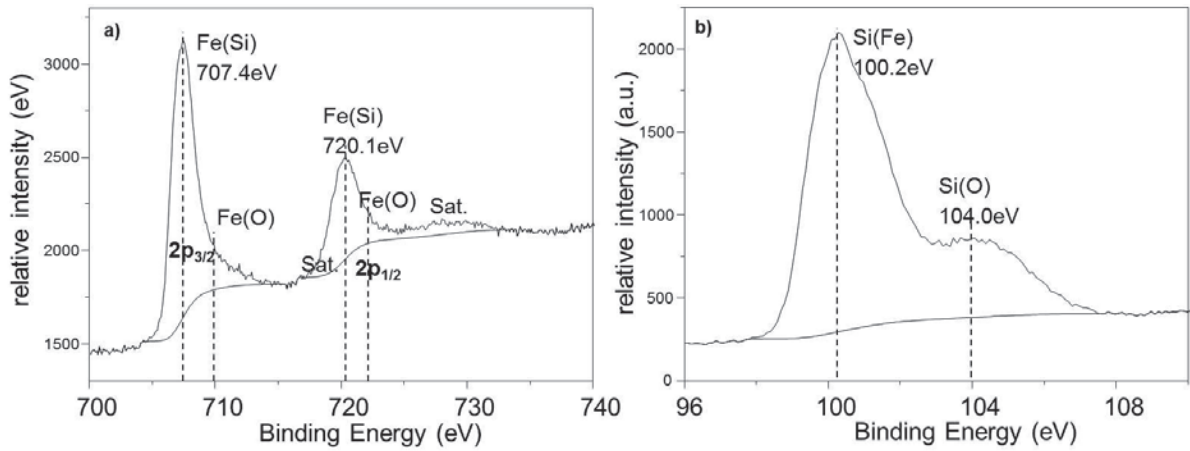


FIGURE 2.22 – Spectre XPS de l'alliage FeSi : a) Fe2p et b) Si2p .

2.2.2 STEM-EELS

A - Principe général

Cette technique est associée à un microscope électronique en transmission. Un faisceau d'électrons monochromatique traverse l'échantillon. A la traversée des objets, certains électrons perdent une part de leur énergie cinétique par des interactions successives avec les atomes et sont généralement déviés de leur trajectoire initiale. Selon le type d'interaction subie, les pertes d'énergies des électrons peuvent être caractéristiques des éléments et donc donner lieu à une technique d'analyse élémentaire. L'analyse EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) est l'étude de la distribution en énergie $I(E)$ des électrons ayant traversé l'échantillon. Les spectres de pertes d'énergies d'électrons représentent les variations d'un nombre d'électrons en fonction de la perte d'énergie subie par ces électrons. Ce spectre se décompose en plusieurs zones caractéristiques : (voir figure 2.23)

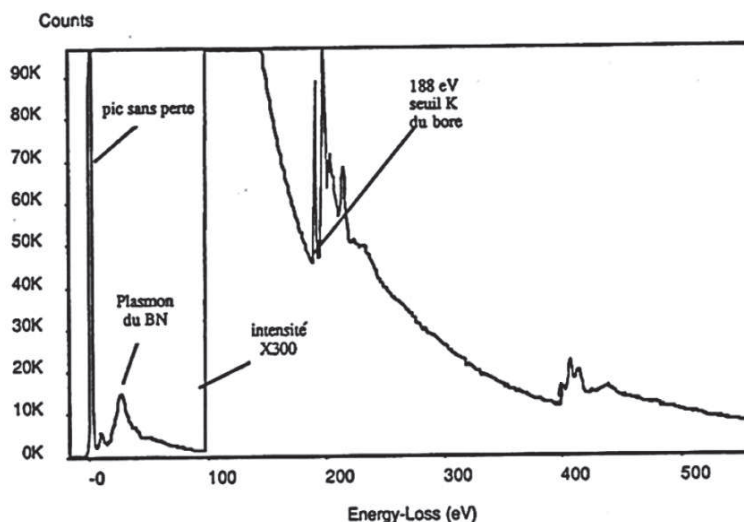


FIGURE 2.23 – Différentes parties d'un spectre EELS.

- le **pic sans perte** : pic très intense des pertes nulles centré à l'énergie 0. Sa forme et sa largeur traduisent la résolution expérimentale. Ce pic est issu des électrons transmis sans interaction, des électrons diffusés élastiquement et des électrons diffusés quasi-élastiquement.
- la **région de pertes d'énergie faibles**, elle provient des électrons ayant excité les niveaux de valence et de conduction, des excitations collectives du plasma d'électron (les variations du plasmon peuvent être liées à l'épaisseur de l'objet analysé) ($\leq 50\text{eV}$)
- la **zone des seuils caractéristiques** ($\geq 50\text{eV}$) : cette zone correspond aux électrons ayant excité des niveaux atomiques profonds K, L, M ... Les distributions associées à l'excitation des niveaux profonds sont étalées sur plusieurs centaines d'eV et apparaissent à partir des seuils dont l'énergie correspond à l'énergie d'ionisation du niveau considéré. Les seuils d'ionisation sont superposés à un fond continu très important dû aux électrons qui ont subi des interactions multiples.

Pour notre étude nous avons utilisé la région des seuils caractéristiques. En effet, cette technique renseigne sur la composition chimique de l'échantillon. Comme dans la technique XPS, les seuils sont sensibles à l'environnement chimique des atomes.

En pratique le faisceau ayant traversé l'échantillon est sélectionné par un diaphragme puis passe dans un secteur magnétique (spectromètre). Dans ce champ magnétique, les électrons sont déviés différemment selon leur vitesse, et donc selon leur énergie. Le secteur joue également un rôle focalisant à la manière d'une lentille vers un scintillateur. Un détecteur formé de 1024 diodes permet enfin de quantifier les électrons en fonction de leur énergie.

Alignement STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) En imagerie STEM, la sonde électronique est focalisée sur l'échantillon et l'image est formée par balayage de la région à analyser. La résolution de l'image est directement liée au diamètre de la sonde électronique (1 à 2.5nm).

Plusieurs types de signaux peuvent être collectés simultanément, on peut ainsi former une image avec les électrons transmis (détecteur champ clair) ou avec les électrons diffusés à moyen (détecteur annulaire champ sombre ADF) ou grand angle (détecteur champ sombre HAADF).

Ce signal permet d'obtenir des résolutions assez remarquables qui ne sont limitées que par la dimension du faisceau d'électrons.

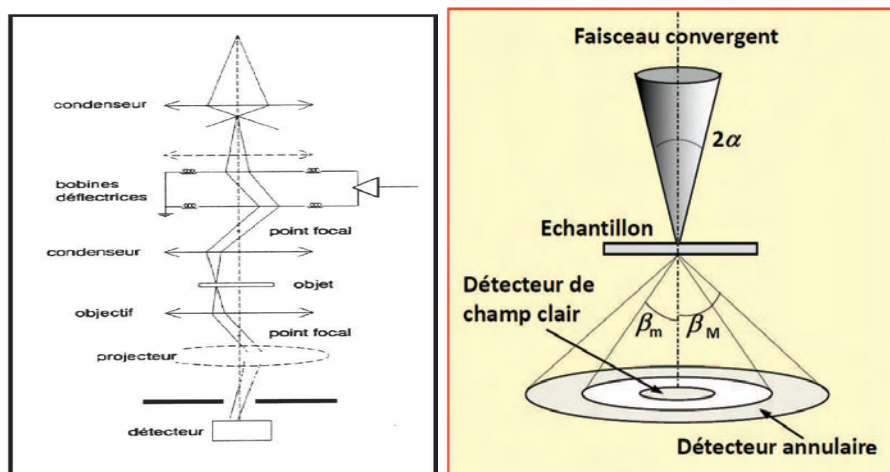


FIGURE 2.24 – Schéma d'un alignement STEM.

Le faisceau d'électrons convergent dans un STEM fournit des informations locales de l'échantillon, jusqu'aux dimensions atomiques. En couplant la technique STEM avec l'EELS, l'identification locale des éléments est alors possible ainsi que la capacité à déterminer la structure électronique ou une liaison chimique. Le couplage de ces deux techniques permet donc de sonder une particule par la technique STEM tout en collectant le signal EELS, c'est-à-dire en identifiant la localité des éléments.

B - Condition expérimentale

Nous avons réalisé certaines analyses par EELS au laboratoire sur un microscope Philips CM20 fonctionnant à 200kV et équipé d'un DigiPEELS Gatan dans le cadre d'analyses EELS standards. Les analyses STEM-EELS ont été effectuées sur le FEI Tecnai F20 opérant à 200kV avec correcteur de Cs, équipé d'un filtre en énergie Gatan Tridem.

Les seuils observables sont pour le fer le seuil $L_{2,3}$ et pour le bismuth le seuil $M_{4,5}$. Le seuil $M_{4,5}$ du bismuth est difficile à obtenir, en effet la raie $M_{4,5}$ se situe à 2688-2580 eV nécessitant une forte puissance du faisceau. Sur la figure 2.25 il est représenté les différents seuils d'éléments : Carbone, bore, fer et bismuth (les énergies représentées en gras sont les seuils de raies identifiables en EELS). On observe ainsi que pour les deux éléments fer et bismuth seuls les raies $L_{2,3}$ du fer et $M_{4,5}$ du bismuth pourront être identifiées. En effet, les raies du fer ≤ 50 eV sont noyées dans le plasmon et celle supérieure à 3050 eV ne sont accessibles par la technique.

SEUIL	<i>Carbone</i>	<i>Bore</i>	<i>Fer</i>	<i>Bismuth</i>
K	284	188	7112	90526
L1	20	12.6	846	16388
L2	6	4.7	721	15711
L3		4.7	708	13419
M3			54	3177
M4			4	2688
M5			4	2580

FIGURE 2.25 – Niveaux d’énergies en eV de certains éléments.

C - Traitements des données

Pointé EELS Un pointé EELS peut être réalisé en mode TEM ou STEM, le mode TEM permet de sonder une plus grande zone tandis que le mode STEM permet de sonder pendant un temps donné (dwell time) sur quelques pixels. Le spectre des pertes d’énergie obtenu est ensuite traité via le logiciel Digital Micrograph. Ce logiciel permet d’extraire le signal au niveaux des pics caractéristiques des éléments (voir figure 2.26) en soustrayant le fond continu. Sur la

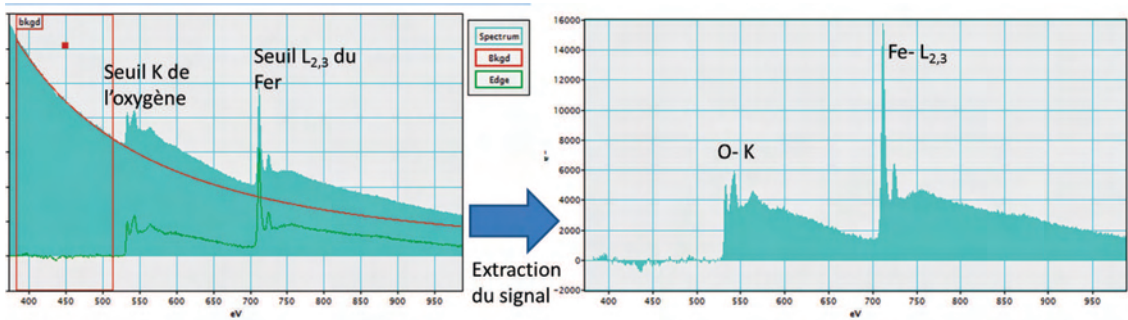


FIGURE 2.26 – Extrapolation du fond continu et extraction du signal.

figure 2.26, le signal brut est représenté à gauche, ce signal provient d’une nanoparticules de fer. On distingue deux pics caractéristiques : une raie K spécifique de l’Oxygène (532 eV) et une raie $L_{2,3}$ spécifique au fer. On définit alors le fond continu et le signal est alors extrait, on peut également calculer l’aire des ces pics caractéristiques et procéder à une analyse semi-quantitative ou quantitative dans le meilleur des cas.

STEM EELS Ce mode permet d'enregistrer des spectres EELS sur une ligne de l'image. Lorsque la particule est de type core-shell, ce scan permet d'identifier localement les éléments. On définit alors une ligne sur image que l'on appelle Spectrum Image, définissant ainsi le trajet de la sonde (Figure 2.27). On définit ensuite la taille et donc le nombre de pas avec un temps de pause. Chaque pas correspond à un pointé EELS où un spectre est enregistré. Sur la figure 2.27a) est représenté le spectrum image (trajet de la sonde) le long d'une particule ainsi que le "spacial drift" (un correcteur de dérive). On extrait ensuite le signal des pics caractéristiques et on obtient l'évolution des spectres EELS en fonction de la position de la sonde sur la ligne. Sur la figure 2.27b) est représenté le spectre EELS 3D le long de cette particule, nous pouvons alors observer les raies $M_{4,5}$ spécifiques du bismuth. On observe par ailleurs une concentration de bismuth au sein de la particule. Cette technique permet donc à la fois de déterminer les espèces présentes dans une particule ou autre objet mais également de déterminer leur localisation.

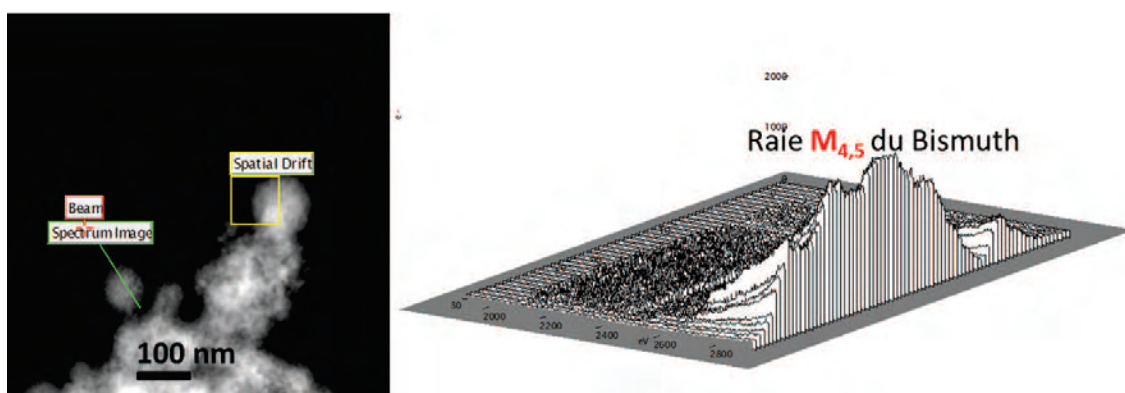


FIGURE 2.27 – a) *Spectrum image* - b) *Spectre EELS 3D*.

Avantages et limites La technique EELS, technique très puissante est très sensible aux éléments légers (contrairement à l'EDX) comme le bore ou l'oxygène. Elle permet donc de renseigner sur les environnements oxydés. L'EELS étant une technique de spectroscopie par transmission, elle permet d'analyser de très petits objets (jusqu'à 2 nm). A l'inverse, elle est très vite limitée lorsque les objets s'épaississent. Les spectres obtenus sont alors trop bruités car les électrons subissent de nombreuses interactions avec le matériaux et le signal est également affecté par les plasmons. Pour les objets très sensibles, il faut généralement enregistrer des spectres sur des temps de pause très courts ou diminuer la dose reçue par l'échantillon en modifiant les paramètres du faisceau d'électrons.

2.2.3 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)

L'EDS ou EDX est une technique d'analyse utilisée pour l'analyse élémentaire ou la caractérisation chimique d'un échantillon. C'est une technique d'investigation de certaines sources de rayons X issues de l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon.

A - Principe général

Le faisceau d'électrons du TEM (200 KeV) irradie l'échantillon, les électrons subissent alors plusieurs interactions avec le matériau. Un électron issu du faisceau possédant une énergie E_0 suffisamment élevée va arracher un électron des niveaux électroniques profonds. Un électron appartenant aux couches supérieures va alors combler le "trou" en produisant un photon X. L'énergie $\Delta W = W_X - W_Y$ libérée par une transition XY est directement émise sous forme d'un photon d'énergie :

$$E = \Delta W = h\nu \quad (2.22)$$

de fréquence $\nu = \Delta W/h$ et de longueur d'onde $\lambda = (c \cdot h)/\Delta W$. Il peut se produire alors deux types de désexcitations (voir Figure 2.28) : Dans le cas où un électron des couches K est arraché et qu'un électron de la couche L vienne combler l'état excité il se produit une désexcitation **radiative** suivi d'un rayonnement K_α d'énergie $h\nu$. Si l'état excité est comblé par un électron de la couche L_1 , le rayonnement issu de cette recombinaison peut provoquer l'extraction d'un électron de la couche L_3 , électron Auger $K L_1 L_3$ ce qui s'interprète par une désexcitation **non radiative**.

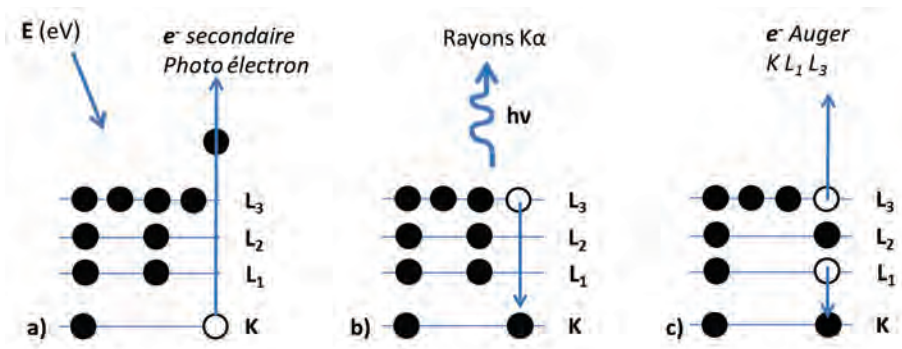


FIGURE 2.28 – Schéma de formation des électrons secondaires, photons X et électrons Auger.

Il existe un autre type de rayonnement issu de l'interaction électron-matière : le rayonnement continu de freinage dit *Bremsstrahlung*. Ce rayonnement provient de la variation de vitesse des électrons déviés par le champ électrique des noyaux atomiques. Les rayons X provenant de l'interaction entre le faisceau d'électrons du microscope et le matériau sont collectés par un détecteur à semiconducteur (voir figure 2.29).

On obtient alors un histogramme du nombre de coups en fonction de l'énergie ce qui est une représentation numérique des spectres des rayons X (voir figure 2.30). Ces spectres d'énergie sont issues de deux types de rayonnement : le rayonnement X issu de la désexcitation radiative d'énergie $h\nu$ et le rayonnement continu de freinage (*Bremsstrahlung*). A partir du spectre, il faut ensuite extraire le signal caractéristique (pics identifiés) de l'environnement non-caractéristique (fond continu : *Bremsstrahlung*). Cette technique permet d'identifier toutes les raies K_α du Beryllium à l'Uranium.

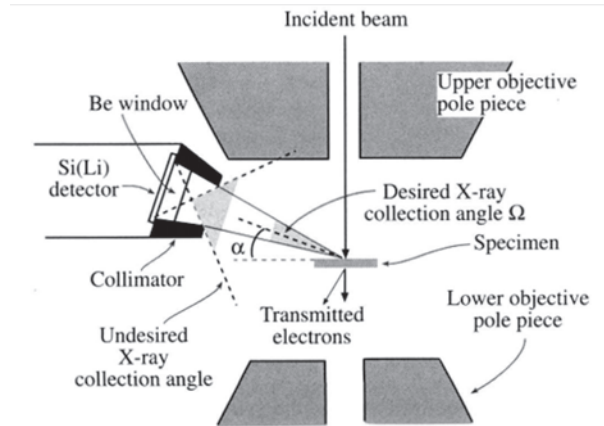


FIGURE 2.29 – Schéma de l'appareillage EDS au sein d'un TEM.

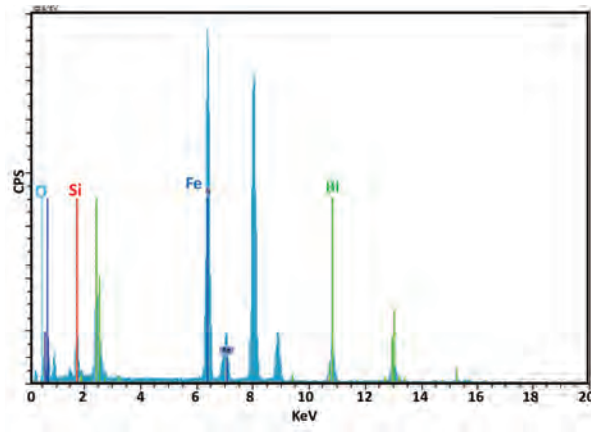


FIGURE 2.30 – Spectre EDS - Les éléments suivant sont présents dans ce spectre : fer, Bismuth, Oxygène et silicium.

Analyse quantitative La concentration d'un élément présent dans l'échantillon est proportionnelle à l'intensité du signal issu du rayon X.

Il est difficile de mesurer une intensité "absolue", il convient donc de comparer la valeur mesurée à une référence selon l'équation de Castaing :

$$\frac{C_i}{C_j} = K \frac{I_i}{I_j} \quad (2.23)$$

où **i** correspond à l'échantillon et **j** à la référence. **K** est un facteur de sensibilité prenant en compte la différence entre l'intensité du rayon X générée et mesurée à la fois pour un composé référence et un échantillon inconnu. Le facteur **K** est lié à trois contributions :

- **Z** le nombre atomique
- **A** l'absorption des rayons X dans l'échantillon
- **F** la fluorescence des rayons X dans l'échantillon

Lorsque le volume de l'échantillon est de l'ordre du massif cela nécessite une correction ZAF alors que dans le cas d'échantillons minces (échantillons typiquement utilisés en TEM/EDS) l'absorption et la fluorescence peuvent être négligées. **K** est donc proportionnel à **Z**. Cliff et

Lorimer ont démontré qu'une référence n'est pas nécessaire dès lors que les intensités de deux éléments sont simultanément recueillies et comparées. En effet, le pourcentage massique de chaque élément analysé est lié à l'intensité mesurée. Pour un système binaire cela donne :

équation de Cliff-Lorimer

$$\frac{C_A}{C_B} = K_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (2.24)$$

K_{AB} étant le facteur Cliff-Lorimer

$$C_A + C_B = 100\% \quad (2.25)$$

On peut alors facilement étendre cette équation à des systèmes ternaires ou de plus grand ordre :

$$\frac{C_B}{C_C} = K_{BC} \frac{I_B}{I_C} \quad (2.26)$$

et

$$C_A + C_B + C_C = 100\% \quad (2.27)$$

Ainsi pour différentes paires d'éléments AB, BC etc... le facteur K est relié par :

$$K_{AB} = \frac{K_{AC}}{K_{BC}} \quad (2.28)$$

L'équation de Cliff-Lorimer est la base de l'analyse quantitative en EDS. Elle permet de quantifier les éléments présents dans un composé en terme de pourcentage atomique.

Dans le spectre EDS, il convient alors d'identifier les différents pics caractéristiques des éléments et de soustraire le fond continu (Bremsstrahlung). La figure 2.31 présente la méthode

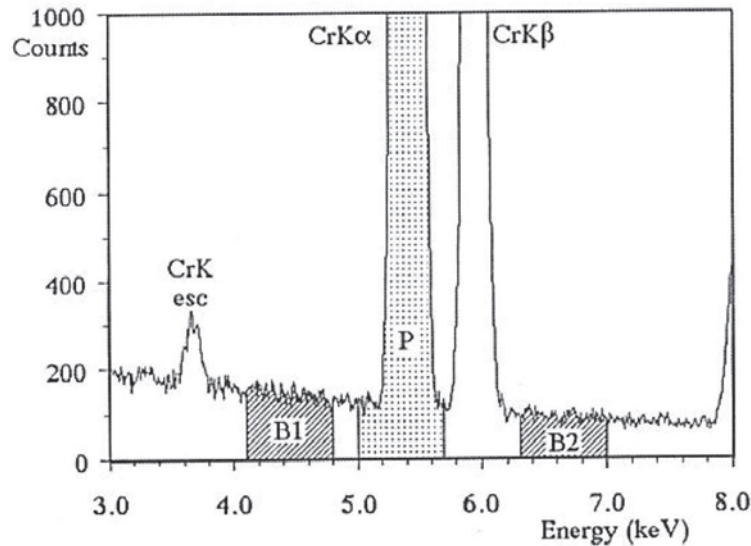


FIGURE 2.31 – Spectre EDS - Soustraction du fond continu.

de soustraction du fond continu. L'intégralité du pic d'intensité P est intégrée de 5.0 à 5.7 eV. Les aires B1 et B2 sont des fenêtres prises dans le fond continu ; elles sont intégrées sur 70

canaux de 10 eV soit respectivement de 4.1 à 4.8 KeV et de 6.3 à 7.0 KeV. Ainsi la moyenne de B1 et B2 donne B_{moy} que l'on divise par le nombre de canaux (70) afin d'obtenir la valeur du fond continu pour un seul canal B(10eV). On soustrait alors B(10eV) au spectre afin d'obtenir le signal caractéristique. Les différents pics sont alors déconvolués afin d'identifier clairement les éléments présents dans l'échantillon. Certains éléments ont des énergies de transition assez proches ainsi certains pics intenses peuvent recouvrir des pics d'autres éléments. La déconvolution de ces pics est donc très importante pour la quantification des éléments. Une fois les pics caractéristiques déconvolués on obtient un pourcentage atomique de chaque élément présent dans le composé.

Cartographie chimique par STEM-EDS L'alignement STEM permet, par balayage, de sonder des objets à l'aide de nanosonde de 1 à 5 nm ou plus. Le couplage STEM-EDS permet d'identifier un objet, d'acquérir une image STEM et de sonder cet objet tout en récupérant le signal X.

Lors du balayage un spectre EDS est enregistré pour chaque temps de pause. On obtient alors pour chaque pixel analysé sur un temps de pause t un spectre EDX. La somme des pixels analysés fournit ainsi une **cartographie chimique** de l'objet étudié. Pour caractériser un objet dans de parfaite condition, il faut faire un compromis entre le nombre de pixel analysés, le temps de pause et la taille de la sonde. En général on utilise un diaphragme condenseur de 100 ou 70 μm afin d'obtenir un maximum d'intensité. En effet le nombre de coups est très important pour l'acquisition des spectres. Le faible volume actif d'émission entraîne des taux de comptage assez faibles. Il faut alors compenser par des temps de comptage assez longs. Lors de l'acquisition d'une cartographie chimique on utilise un correcteur de dérive ce qui nous permet d'acquérir des spectres/cartographies chimiques pendant plusieurs minutes. On obtient

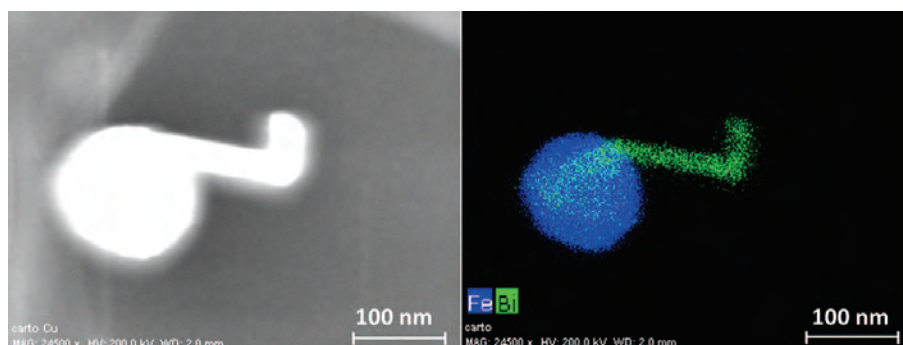


FIGURE 2.32 – a) Image STEM d'une particule d'environ 120 nm - b) Cartographie chimique du fer et du bismuth.

alors une cartographie chimique, où chaque élément présent dans l'objet analysé est identifié et surtout **localisé**. Cette technique permet dans le cas de particules core shell de déterminer quel élément est situé au niveau du cœur ou de la coquille. Sur la figure 2.32, on observe une image STEM d'un objet ainsi que la cartographie chimique de cet objet. La cartographie permet de localiser du fer au sein de la particule et du bismuth dans la partie protubérante de cette particule. On peut également quantifier localement chaque élément puisque chaque pixel correspond à un spectre EDX. On peut alors obtenir une **cartographie chimique quantifiée**, permettant ainsi de localiser les éléments majoritaires et minoritaires.

B - Conditions expérimentales

Les analyses de spectroscopies EDS ont été réalisées sur un Philips possédant un canon à émission de champs fonctionnant à 200 kV. Un système de détection EDS Bruker Quantax permet d'acquérir les spectres EDS ainsi que des cartographies chimiques.

Les diaphragmes condenseurs sélectionnés sont le 100 et 70 μm avec une taille de sonde de 2.5 à 4 nm. Le porte objet est incliné de 20° dans le but d'orienter la surface de la grille du porte objet perpendiculairement à l'axe du détecteur EDS. Le porte objet utilisé lors des expériences EDS est un porte objet constitué de beryllium, la grille supportant l'échantillon est une grille de cuivre. Les cartographies chimiques et spectres EDS ont été traités à l'aide du logiciel Esprit. L'intensité émise par l'élément est proportionnelle à la concentration et à l'épaisseur de l'échantillon. Par conséquent les analyses quantitatives ont été effectuées en définissant les coefficients Cliff-Lorimer ainsi que l'épaisseur de l'objet étudié.

B - Traitements des données

Les spectres sont ensuite déconvolués lorsqu'il y a des recouvrements de pics, c'est-à-dire lorsqu'un pic spécifique d'un élément A recouvre un pic spécifique d'un élément B. Une fois la déconvolution effectuée, le Bremstralung est ensuite extrait afin d'avoir une quantification optimale des éléments présents dans l'échantillon.

Il faut toute fois appliquer une correction à la quantification. Dans notre étude les échantillons comprennent généralement du fer, élément également compris dans les pièces polaires du microscope électronique (que le détecteur EDS détecte également). En effet, en spectroscopie EDS, une partie des photons collectés sont créés hors de la région étudiée, soit par des électrons qui ont diffusé sur des pièces polaires de l'objectif, soit par des électrons retrodiffusés par ces pièces polaires vers les parties massives de l'objet, soit enfin par fluorescence induite par des rayons X créés sur le diaphragme condenseur ou les pièces polaires. Pour tenter de les quantifier, des spectres EDS ont été enregistrés sur un échantillon test ne comprenant ni de fer ni de cobalt (éléments compris dans les pièces polaires). La quantification obtenue nous a montré que l'on collecte systématiquement des photons émis par les atomes de fer et de cobalt des pièces polaires en proportion égales. Autrement dit le détecteur EDS détecte autant de fer que de Cobalt provenant des pièces polaires.

Ainsi lorsque nous obtenons notre spectre EDS d'un échantillon comprenant du fer et pas de cobalt, nous pouvons déterminer le signal de fer correspondant aux pièces polaires.

Les cartographies chimiques sont représentées en fonction de différents paramètres : nombre de coups, pourcentage massique (où l'élément le plus lourd aura une plus forte intensité) ou pourcentage atomique.

2.2.4 Spectroscopie Auger

A - Principe général

L'effet Auger est un phénomène de transition non radiatif découvert par le physicien Pierre Auger [12] qui résulte d'un processus de relaxation après irradiation par un faisceau de particules incidentes (électrons, rayons X ou ions).

Il s'agit d'un mécanisme en trois étapes.

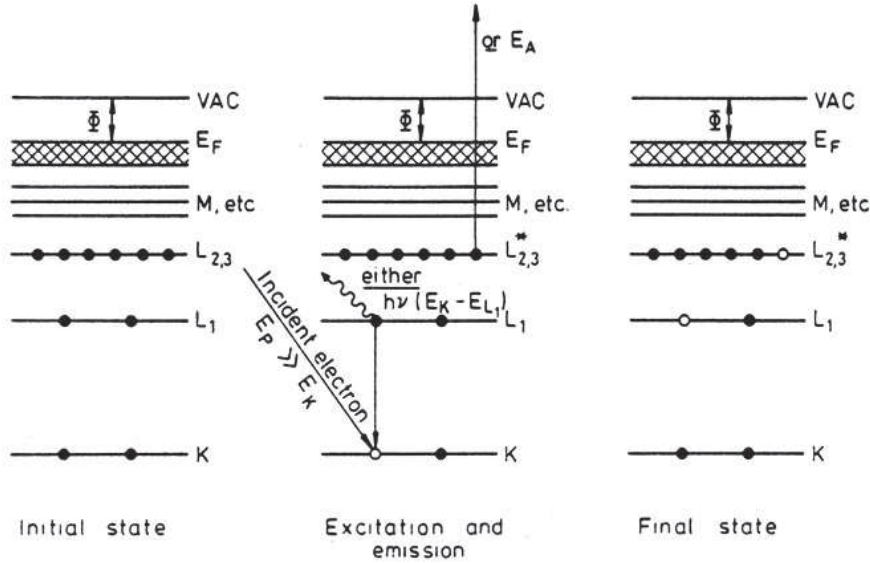


FIGURE 2.33 – Schéma de formation des électrons Auger.

La première étape correspond à l'excitation du matériau (photoémission, figure 2.33) qui conduit à l'éjection d'un électron d'un niveau de cœur (énergie de liaison E_x). La lacune électronique ainsi créée est comblée par un électron moins lié d'un niveau électronique supérieur (énergie de liaison E_y). Le reliquat énergétique est spontanément communiqué à un troisième électron (énergie de liaison E_z avant l'éjection) appelé électron Auger qui peut s'échapper du cortège électronique avec une énergie cinétique E_c caractéristique de l'élément considéré et définie par :

$$E_c = E_x - E_y - E_z \quad (2.29)$$

Ce phénomène non radiatif qui implique trois niveaux électroniques entre donc en compétition avec l'émission radiative d'un photon X n'impliquant que deux niveaux et dont l'énergie est :

$$h\nu = E_x - E_y \quad (2.30)$$

On considère que la probabilité d'émission d'électron Auger l'emporte par rapport à la probabilité de transition radiative dès lors que l'énergie de liaison du niveau initial est inférieure à 10 KeV. De plus, les transitions Auger font intervenir trois niveaux d'énergie et deux lacunes, ce qui rend impossible la détection d'éléments légers (H, He). Les électrons Auger (ou raies Auger) sont désignés par le symbole chimique de l'élément considéré suivi de la représentation des trois niveaux (K, L, M, N?) et sous-niveaux électroniques impliqués dans le mécanisme. En fonction du numéro atomique de l'élément plusieurs transitions sont possibles (figure 2.34)

et peuvent être induites par cascade jusqu'à des lacunes finales atteignant la bande de valence et induisant par conséquent une ionisation multiple de l'atome dès lors que la lacune initiale a été produite sur un niveau profond.

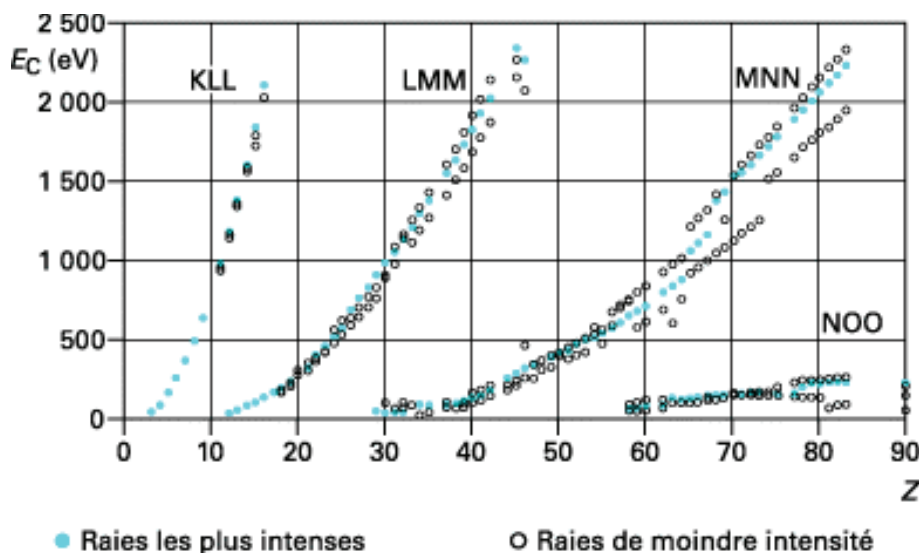


FIGURE 2.34 – *Energie des principales raies Auger en fonction du numéro atomique Z [13].*

La spectroscopie Auger (AES) est, comme la spectroscopie XPS, une technique conditionnée par une grande facilité d'analyser des électrons relativement lents ce qui lui confère une grande sensibilité superficielle. Cette faible profondeur d'analyse (typiquement entre 1 et 5 nm) résulte de la faible longueur d'atténuation λ d'électrons de faible énergie cinétique.

B - Instrumentation et conditions expérimentales

Dans le cadre de ce travail, les analyses MEB et de spectroscopies Auger ont été réalisées sur un JEOL JAMP 9500-F comprenant une nano-sonde à émission de champ pouvant fonctionner à des tensions maximales d'accélération de 30 kV avec une résolution maximale latérale de 4-5 nm. Les nanoparticules ont été déposées sur une feuille d'aluminium laquelle étant positionnée sur un porte-échantillon de diamètre 12 mm. Les clichés de microscopie ont été réalisés à une tension de 30 kV. Les spectres Auger quant à eux ont été réalisés en focalisant le faisceau d'électron sur les particules à des tensions d'accélération entre 10 et 20 kV et des courants entre 5 et 50 nA. Les conditions d'acquisition ont été effectuées entre 0 et 2300 eV avec un pas entre 0.8 et 1 eV et temps d'acquisition sur chaque point entre 50 et 300 ms en fonction des expériences réalisées. Un système de « probe tracking » permet d'éviter les dérives du faisceau pendant l'acquisition.

C - Acquisition et traitement des spectres AES

Après acquisition des spectres AES, les données sont retraitées en format VAMAS à l'aide du logiciel CasaXPS® puis exportées. A titre d'exemple, la figure 2.35a présente une image SEM d'un agrégat de nanoparticules de Fer. La figure 2.35b) contient le spectre Auger issu

du pointé réalisé sur cet agrégat. On observe ainsi sur le spectre Auger différents pics correspondant à différents éléments contenus à la surface. On y observe les transitions Auger KLL suivantes 180 eV, 265 eV, 503 eV et 1610 eV qui correspondent respectivement aux énergies du Bore, Carbone, Oxygène et Silicium. La région 585-705 présente les transitions Auger LLM spécifiques du Fer.

En ce qui concerne le Bismuth, la figure 2.36a suivante représente un cliché microscopique

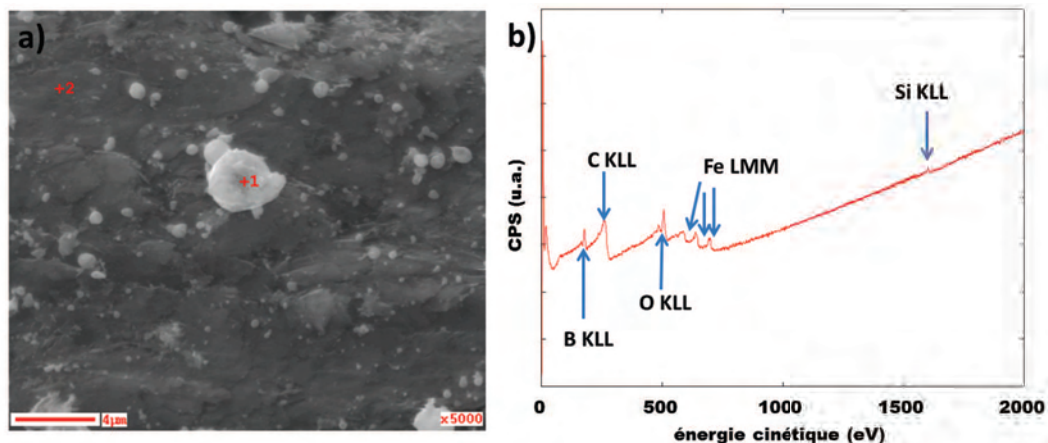


FIGURE 2.35 – a) Image SEM d'un agrégat de nanoparticules de fer b) Spectre Auger issu d'un pointé réalisé sur l'agrégat.

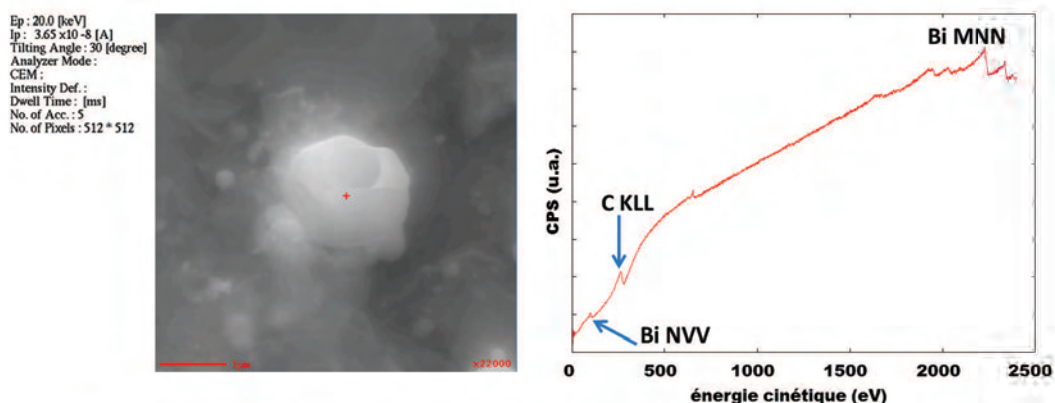


FIGURE 2.36 – a) Image SEM d'un agrégat de particules de bismuth b) Spectre Auger issu d'un pointé réalisé sur l'agrégat.

de particules de Bismuth avec le spectre AES correspondant au pointé (figure 2.36b). On peut noter les transitions Auger suivantes : NVV (101 eV) et MNN (entre 1900 et 2400 eV) spécifiques du Bismuth.

Bibliographie

- [1] A.J. Spence R.A. Camps O.L. Krivanek, & Dellby and L.M. Brown. Aberration correction in the stem. 1997.
- [2] Maximilian Haider, Stephan Uhlemann, Eugen Schwan, Harald Rose, Bernd Kabius, and Knut Urban. Electron microscopy image enhanced. *Nature*, 392(6678) :768–769, April 1998.
- [3] C. L. Jia, M. Lentzen, and K. Urban. Atomic-resolution imaging of oxygen in perovskite ceramics. *Science*, 299(5608) :870–873, 2003.
- [4] B. Ravel and M. Newville. Athena, artemis, hephaestus : data analysis for x-ray absorption spectroscopy using ifeffit. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(4) :537–541, 2005.
- [5] J.H. Scofield. Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 ev. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(2) :129 – 137, 1976.
- [6] J.J Quinn. *Phys Rev*, 126 :1453, 1962.
- [7] C.J Powell. *Surf. Sci*, 44 :29, 1974.
- [8] D.A. Shirley. Electron spectroscopy theory, techniques ans application. *Ed. Brundle and A.D. Baker, Academic Press - Londres*, 2, 1978.
- [9] [http ://www.casaxps.com](http://www.casaxps.com).
- [10] Hung-Chuan Mai, Tsung-Eong Hsieh, Shiang-Yao Jeng, Chong-Ming Chen, and Jen-Long Wang. Microstructure and recording mechanism of Bi-Fe-(N) layer for high-density write-once optical disk. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 92(2), JAN 14 2008.
- [11] Myrtil L. Kahn, Arnaud Glaria, Carole Pages, Miguel Monge, Lena Saint Macary, Andre Maisonnat, and Bruno Chaudret. Organometallic chemistry : an alternative approach towards metal oxide nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, 19 :4044–4060, 2009.
- [12] P. Auger. Sur l'effet photoélectrique composé. *Journal de Physique et le Radium*, 6, 1925.
- [13] Jacques Cazaux. Spectroscopie auger - principes et performances en sonde fixe. P2620, 2007.

Chapitre 3

Influence des conditions de synthèse sur la morphologie et la structure des particules de fer et de bismuth

Avant d'aborder la synthèse de matériaux bimétalliques, il a été nécessaire de déterminer les bons réducteurs des précurseurs afin de décomposer indépendamment le fer et le bismuth. Outre les réducteurs, les agents stabilisant (ligands) et la température ont également une influence importante lors de la synthèse. Toutes les synthèses comprenant du bismuth ont été réalisées à partir du même précurseur de bismuth : $Bi[N(SiMe_3)_2]_3$ (amidure de bismuth) et celles comprenant du fer à partir du même précurseur de fer : $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$. Les proportions indiquées dans les synthèses sont données pour une mole de précurseur. Les équivalents cités lors des synthèses seront donc des équivalents molaires.

L'objectif de ce chapitre est de déterminer la structure et la morphologie des nanoparticules ainsi que la qualité de la décomposition des précurseurs.

3.1 Nanoparticules de bismuth

Le but recherché dans cette première étape est non pas de synthétiser des particules de bismuth mais de décomposer le précurseur à l'aide de différents réducteurs. Nous décrirons ci-après différentes synthèses qui ont permis de réduire le précurseur de bismuth. La figure 3.11 résume ces différentes synthèses.

3.1.1 Réduction par diisopropylamine-borane à température ambiante

Pour la première synthèse nous avons choisi le réducteur iPr_2NHBH_3 (diisopropylamine-borane) et le toluène comme solvant. La *synthèse Bi1* consiste à réduire le précurseur de Bi avec 3 équivalents d'isopropylamine-borane dans du toluène pendant 3 heures à température ambiante. La figure 3.2 présente le diffractogramme WAXS $I(2\theta)$ de cet échantillon. Le spectre rouge correspond au diffractogramme expérimental et les pics verts sont les pics de diffraction du bismuth dans la phase rhomboédrique.

On peut observer que les différents pics du diffractogramme expérimental sont positionnés sur les pics de diffraction du bismuth rhomboédrique. La plupart des réflexions peuvent être facilement attribuées à sa structure rhomboédrique R-3m, de paramètres $a = 0,475$ nm et

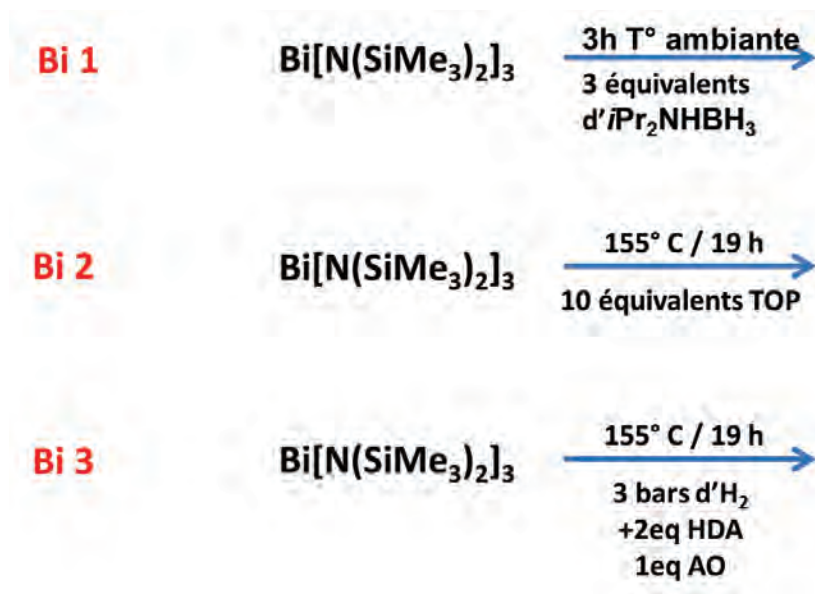


FIGURE 3.1 – Schéma de synthèse des échantillons de bismuth.

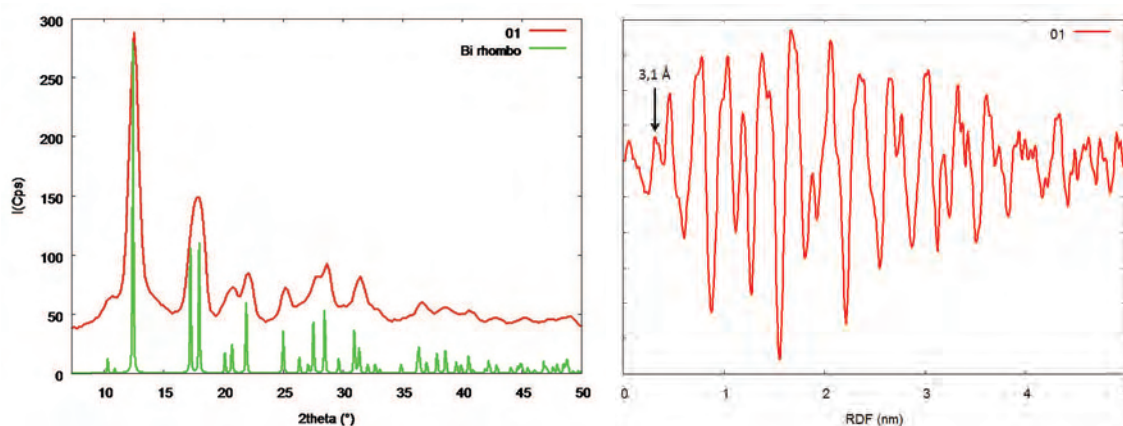


FIGURE 3.2 – a) diffractogramme WAXS b) RDF.

$\alpha = 57,24^\circ$. Cet échantillon contient donc du bismuth métallique bien cristallisé, dans la phase rhomboédrique du massif. Nous pouvons également observer que le spectre expérimental possède des pics très fins. Ainsi en se projetant dans l'espace réel (Figure 3.2b) on observe une longueur de cohérence supérieure à 5 nm (limite de résolution WAXS), ce qui est une indication de la présence de particules > 5 nm.

De plus des analyses chimiques ont révélé la présence de précurseur sur cet échantillon. La décomposition du précurseur de Bi est donc lente ou incomplète pour ces conditions de synthèse.

3.1.2 Réduction par du TOP à 150° C

Pour la deuxième synthèse nous avons choisi le réducteur TOP (trioctylphosphine) et l'ani-sole comme solvant. La *synthèse Bi2* a été réalisée dans les conditions suivantes : 10 équivalents

de TOP dans de l'anisole à 150° C toute une nuit. La réduction du précurseur de bismuth pour ce réducteur nécessite en effet une température supérieure ou égale à 150° C. Mais en présence d'anisole une température de 150° C est suffisante.

La figure 3.3 présente le diffractogramme WAXS de l'échantillon *Bi2*, comparé à l'échantillon *Bi1*, les pics de diffraction du Bi rhomboédrique sont également représentés. On observe alors que les pics de *Bi2* sont beaucoup moins intenses que ceux de *Bi1*, le rapport pic/fond indique que la fraction bien cristallisée est supérieure pour *Bi1*. Néanmoins les pics de *Bi2* sont en adéquation avec ceux du Bi rhomboédrique. Les pics fins de *Bi2* indiquent également la présence de grosses particules. Cet échantillon correspond donc à de gros objets métalliques de bismuth rhomboédrique.

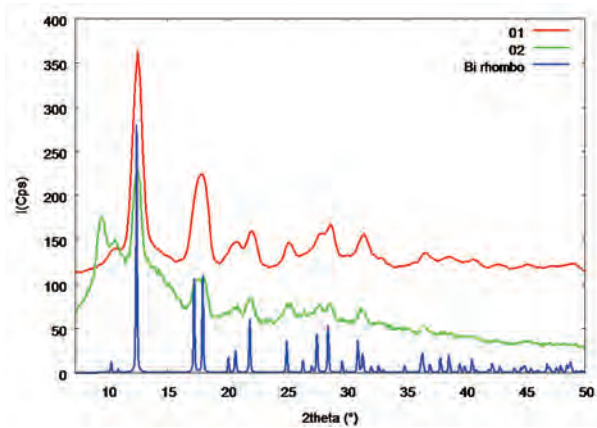


FIGURE 3.3 – diffractogramme WAXS.

La figure 3.4 montre une image TEM de cet échantillon, on y observe par ailleurs des morphologies très variées : des particules sphériques de l'ordre de 50 nm, des particules facettées, des carrés mais également des nanofils.

La figure 3.5 présente un cliché HREM dans lequel on observe une particule de bismuth parfaitement cristallisée. Cette particule est orientée selon l'axe de zone [111] dans la phase rhomboédrique ; notons que parmi les différentes particules observées celles ci s'orientent préférentiellement dans cet axe de zone. En caractérisant également la structure des carrés, il s'avère que ces gros objets cristallisent dans la structure du bismuth rhomboédrique.

La caractérisation des nano fils a permis de déterminer une distance inter-plan de l'ordre de 6.2Å (figure 3.6). Cette distance ne correspond cependant pas aux distances du Bi rhomboédrique. En effet, lors d'une analyse TEM, en exposant les nano bâtonnets au faisceau d'électron pendant plusieurs minutes, nous avons observé la formation de nanoparticules de Bi (Figure 3.7). La Figure 3.8 présente une nanoparticule de Bi générée par l'interaction du faisceau d'électrons et le nanofil. Cette nanoparticule, de l'ordre de 5 nm, présente les plans (110) spécifiques du Bi rhomboédrique ($d_{110}=3.2\text{\AA}$).

Il est probable que ces nanofils correspondent au précurseur de Bi cristallisé, qui, sous l'influence du faisceau engendrerait la création de nanoparticules de bismuth. Ce type de phénomène a déjà été observé à partir d'un nanotube de bismuth (BiNTs) [1].

Différentes simulations à partir de données ICSD de précurseurs de Bi ou d'oxyde de bismuth ont été réalisées afin d'identifier la nature de ces nanofils. Malheureusement ces simulations n'ont pas permis de lever l'indétermination structurale.

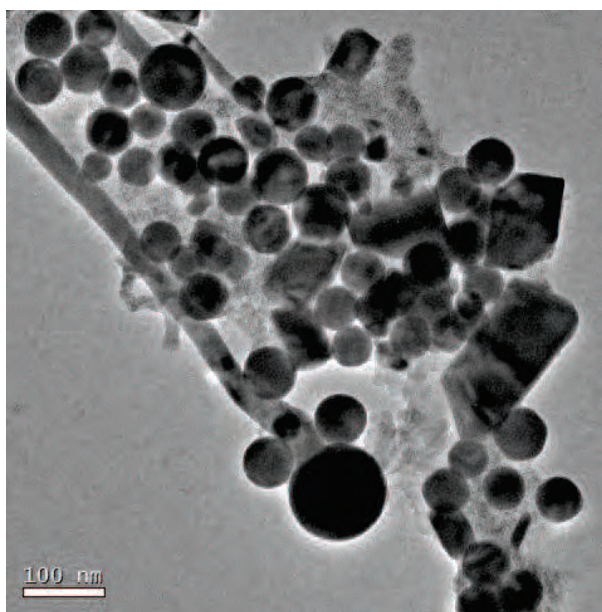


FIGURE 3.4 – cliché TEM comprenant des particules et carrés de bismuth ainsi que des nanofils.

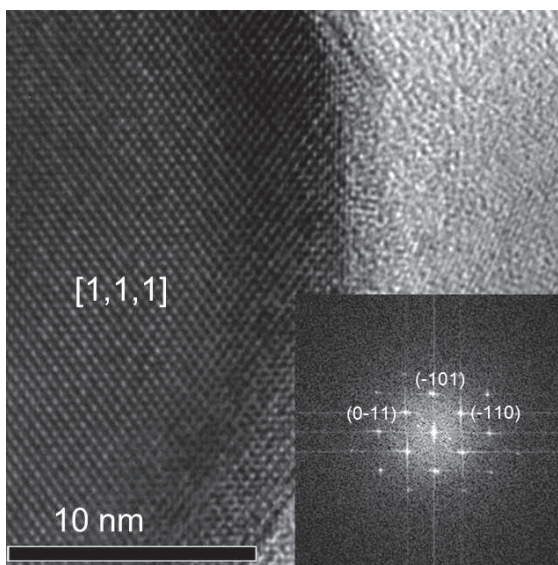


FIGURE 3.5 – Image HREM d'une particule de bismuth orientée dans l'axe de zone $[111]$.

Ainsi, nous n'avons pas obtenu des particules de morphologies uniformes et il est probable que le précurseur n'ait pas été entièrement décomposé.

3.1.3 Réduction sous H_2 à 150°C en présence de ligands

Pour la troisième synthèse, Bi_3 , nous avons choisi le réducteur dihydrogène à 150°C , l'anisole comme solvant et le mélange HDA/AO (hexadécylamine/acide oléique) comme ligands.

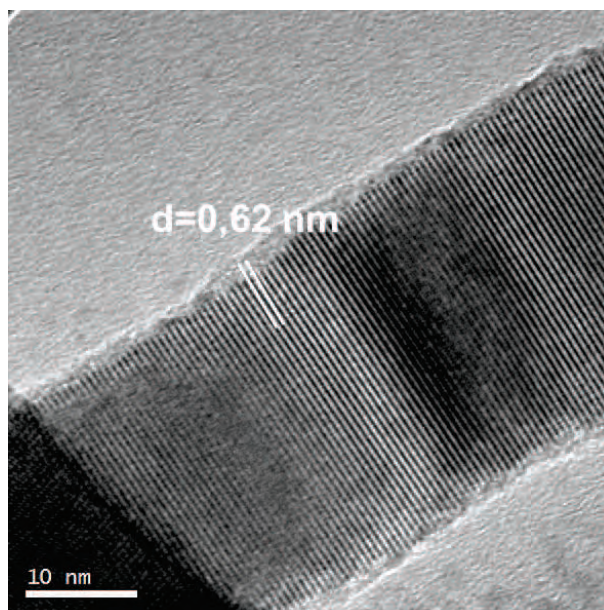


FIGURE 3.6 – Image HREM d'un nanofil présentant une distance inter plan de 6.2 \AA .

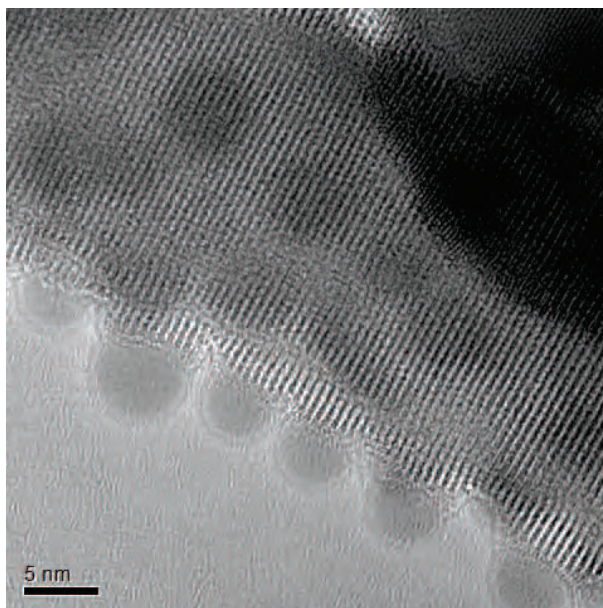


FIGURE 3.7 – Cliché TEM représentant la formation de nanoparticules de bismuth issues d'un nanofil.

La *synthèse Bi3* consiste à réduire le précurseur de bismuth sous 3 bars d' H_2 à 150° C dans un solvant d'anisole avec 2 équivalents d'HDA/AO, en laissant agir toute une nuit.

La figure 3.9 présente les différents diffractogrammes *Bi1* et *Bi3* ainsi que les pics de diffraction du Bi rhomboédrique. On observe que le rapport pic/fond est plus important pour *Bi1*, ce qui traduit un taux de matière cristallisée moins important pour *Bi3*. Néanmoins, il s'avère que pour l'échantillon *Bi3*, nous sommes également en présence de bismuth dans le système

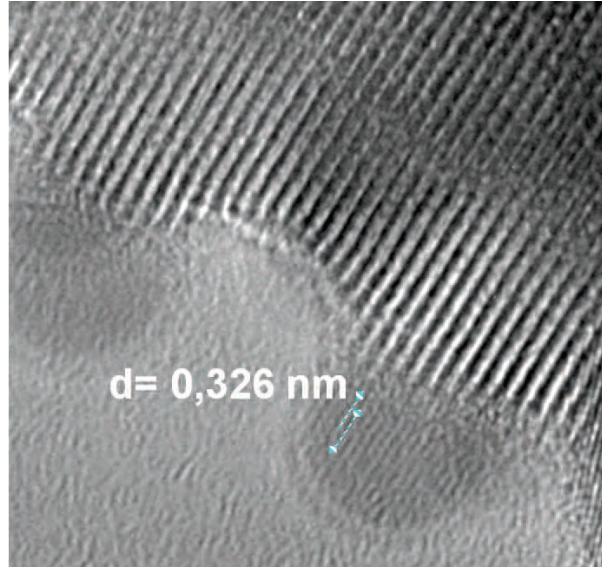


FIGURE 3.8 – Image HREM présentant une nanoparticule de Bismuth avec les plans (110).

rhomboédrique avec une morphologie proche du massif.

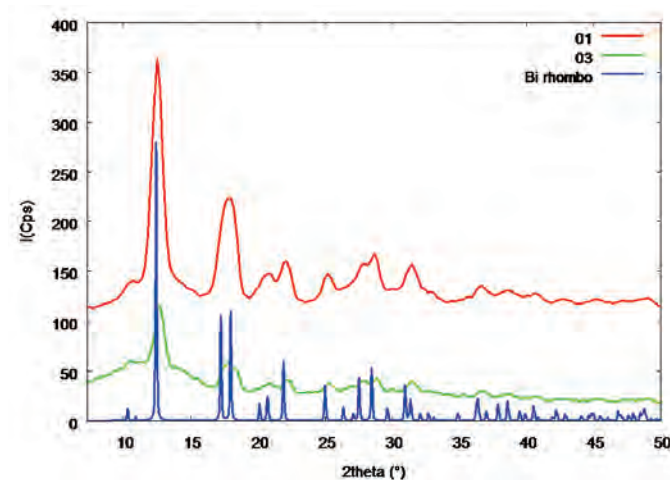


FIGURE 3.9 – Diffractogramme WAXS.

Cet échantillon a alors été observé en microscopie à haute résolution. La figure 3.10 présente deux particules observées en HREM. On observe ainsi deux nanoparticules de bismuth de 15 et 30 nm, parfaitement cristallisées dans la phase rhomboédrique.

Cette autre méthode de synthèse permet de parfaitement décomposer le précurseur de bismuth et de maîtriser la croissance et la dispersion de nanoparticules grâce à la présence d'HDA, évitant ainsi toute coalescence de gros cristaux de bismuth.

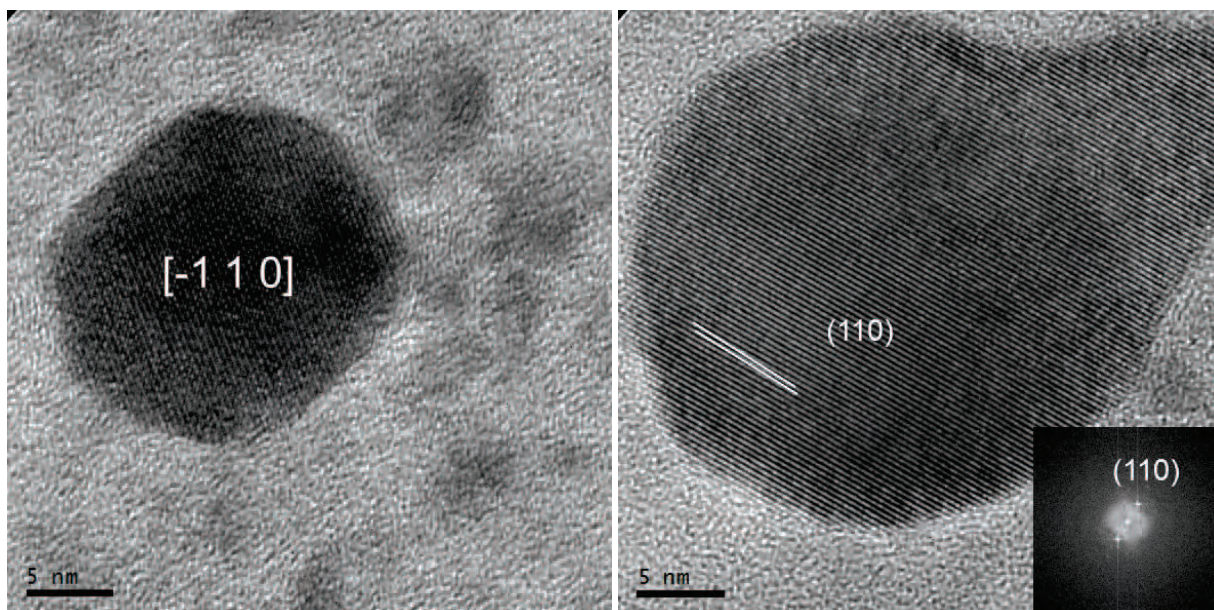


FIGURE 3.10 – *HREM - Nanoparticules de bismuth orientées selon l'axe de zone $[-110]$.*

3.1.4 Résumé

Ces différentes méthodes de synthèse (figure 3.11) ont permis dans certains cas de confirmer la bonne décomposition du précurseur de bismuth, mais aussi de démontrer le contrôle de taille en présence d'agents stabilisants. Pour la poursuite de l'étude, afin de décomposer le précurseur de bismuth nous conserverons les types de synthèses suivantes :

- $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ avec 3 équivalents de diisopropylamine-borane dans du toluène.
- $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ sous 3 bars d' H_2 à 155°C durant toute une nuit dans un solvant d'anisole avec 2 équivalent d'HDA et acide oléique.

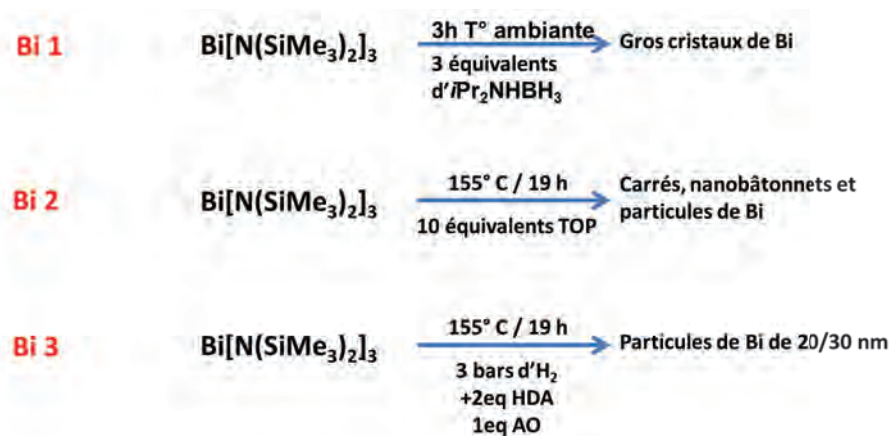


FIGURE 3.11 – *Schéma de synthèse des échantillons de bismuth.*

3.2 Nanoparticules de fer

Concernant la cinétique de décomposition du précurseur de fer, il a été montré (cf chapitre 1) que l' iPr_2NHBH_3 (diisopropylamine-borane) est un parfait candidat pour la réduction. Ce réducteur permet de réduire le précurseur de fer dès les très basses températures. Néanmoins, la procédure de réduction est limitée par la capacité des nanoparticules de fer à catalyser la déshydrogénation d' iPr_2NHBH_3 (réducteur). En effet, les cinétiques relatives de décomposition des précurseurs suppose que $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$ réagisse d'abord pour former des germes de fer qui à basse température catalyseront la déshydrogénation de tout excès d' iPr_2NHBH_3 .

Les essais de synthèse visent à la fois à faire grossir les germes de fer et à contrôler leur formation afin d'obtenir des particules.
(se référer au schéma de synthèse de fer sur la figure 3.12)

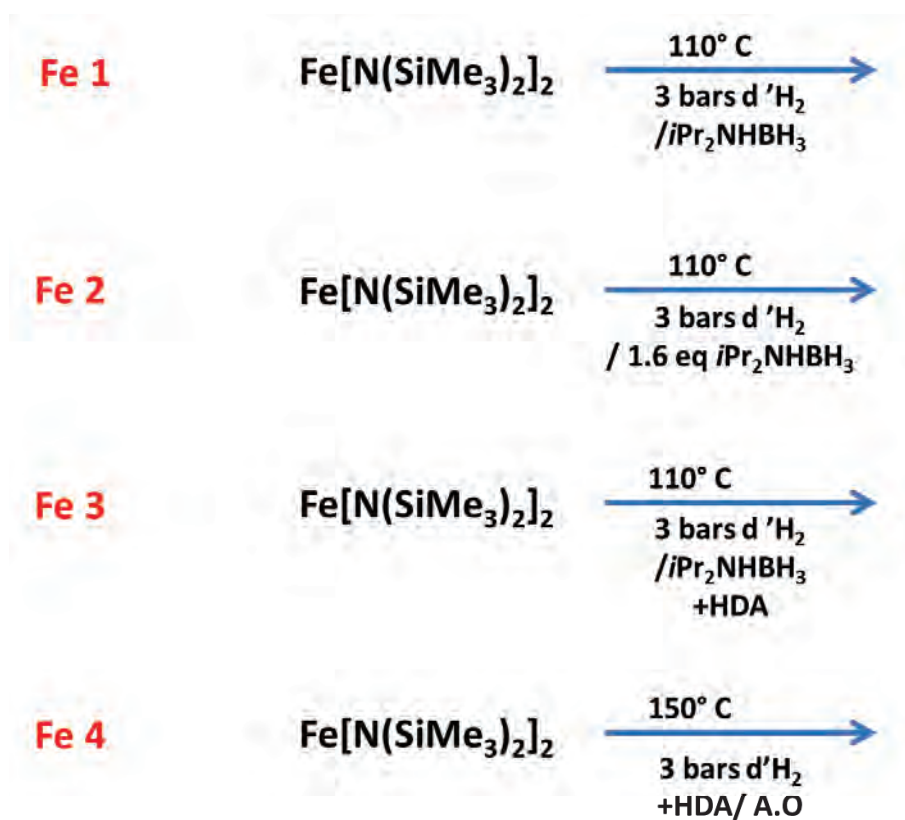


FIGURE 3.12 – Schéma de synthèse des échantillons de fer.

3.2.1 couplage iPr_2NHBH_3 et dihydrogène

Pour la première synthèse *Fe1* nous avons choisi le réducteur iPr_2NHBH_3 . Le précurseur a été réduit à la température de l'azote liquide, la température a ensuite été portée à $110^\circ C$

sous 3 bars de dihydrogène afin de favoriser la croissance des germes de fer.

En étudiant ce composé par la technique WAXS, on peut observer sur le diffractogramme (Figure 3.13a) que certains pics de diffraction spécifiques du fer α , notamment le pic à 28.8° spécifique de la réflexion des plans (200), n'apparaissent pas sur le spectre expérimental. Les pics de diffraction étant assez larges, cela signifie que l'échantillon comprend de très petites particules.

En observant la fonction de distribution radiale des distances (Figure 3.13b)) on s'aperçoit que ce composé est en accord avec une structure polytétraédrique de type Mn β [2], avec une distance entre premiers voisins de 2.57 Å compatible avec du fer métallique. La distribution radiale révèle une longueur de cohérence de l'ordre de 1.5 nm.

Ayant obtenu des nanoparticules de fer de taille avoisinant les 2 nm, cette synthèse semble être convenable pour la suite de nos travaux.

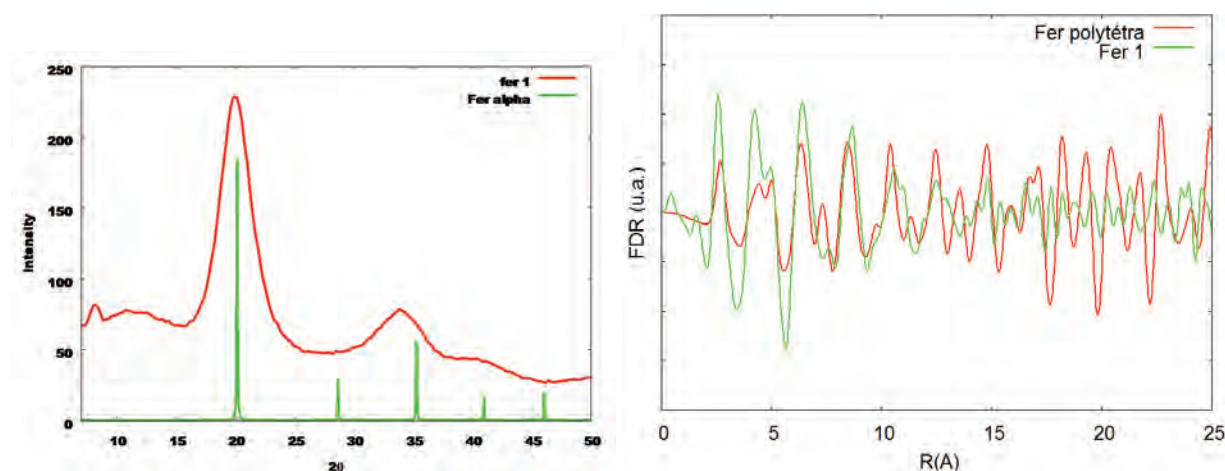


FIGURE 3.13 – a) diffractogramme WAXS b) RDF.

3.2.2 excès d' iPr_2NHBH_3 en présence de dihydrogène

Nous avons ensuite envisagé de mettre un excès d' iPr_2NHBH_3 afin d'observer l'évolution du fer. La synthèse *Fe2* a été effectuée de la manière suivante : le précurseur de fer a donc été décomposé sous dihydrogène en présence de 1.6 équivalents d' iPr_2NHBH_3 à 110° C.

Le diffractogramme WAXS de ce composé (Figure 3.14) nous révèle à nouveau l'existence d'une phase polytétraédrique (absence du pic de diffraction spécifique du fer α à 28.8°). Les pics de diffusion étant assez larges, cela signifie que l'échantillon est composé de très petites particules. La RDF révèle une longueur de cohérence d'environ 1.5 nm.

Ce composé a également été caractérisé par absorption des rayons X (EXAFS, Figure 3.15). La Figure 3.15 est une transformée de Fourier non corrigée de la fonction EXAFS. Elle montre la TF expérimentale et la TF d'une feuille de fer référence (fer cubique centré). On observe que le premier pic de la Fourier expérimentale est décalé vers les petites distances de 0.2 Å, une distance inter-atomique significative d'un fer polytétraédrique.

Cette synthèse démontre que l'excès d' iPr_2NHBH_3 n'altère pas la morphologie et la structure des germes de fer.

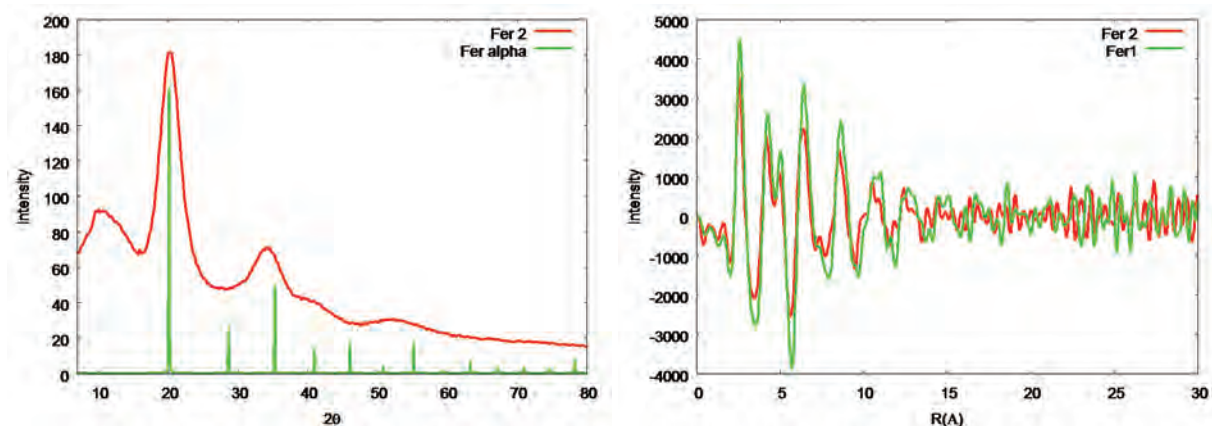


FIGURE 3.14 – a) diffractogramme WAXS b) RDF .

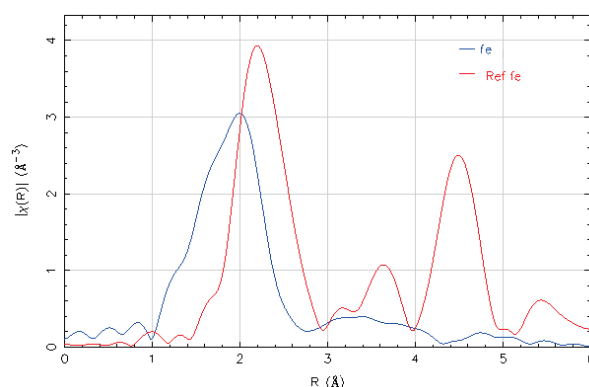


FIGURE 3.15 – distribution radiale EXAFS - La TF EXAFS de Fe2 est multipliée par 3.

3.2.3 iPr_2NHBH_3 - dihydrogène et ajout de ligands

Nous avons étudié des nanoparticules de bismuth synthétisées sous dihydrogène en présence de ligands. Il est donc également nécessaire d'observer d'une part s'il y a également contrôle de taille sur les germes de fer mais également si la présence d'agents stabilisants ne modifie pas la réaction.

Pour la troisième synthèse $Fe3$, le précurseur de fer est réduit par l' iPr_2NHBH_3 puis la solution a été portée à $110^\circ C$ sous 3 bars de dihydrogène en présence d'HDA (ligands) durant toute une nuit.

La figure 3.16 présente la TF de la fonction EXAFS de cet échantillon au seuil du fer. En comparant la TF expérimentale avec la TF référence, on aperçoit, tout comme pour l'échantillon précédent, un décalage vers les petites distances spécifique d'une phase polytétraédrique.

3.2.4 Réduction par dihydrogène en présence de ligands

Cette synthèse $Fe4$ est issue de la littérature et permet la formation de nanocubes de fer [3]. Le précurseur de fer a été réduit sous 3 bars de dihydrogène dans de l'acide oléique en présence de 2 équivalents d'HDA (ligands) à $150^\circ C$.

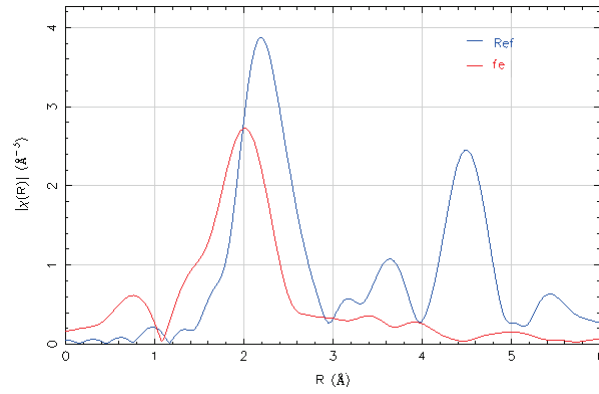


FIGURE 3.16 – distribution radiale EXAFS - La TF de Fe_3 est multipliée par 3.

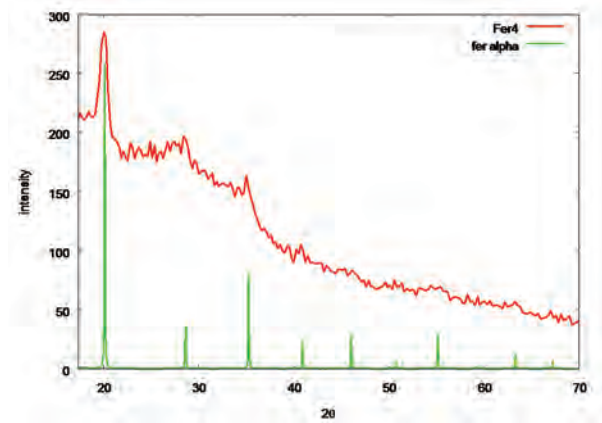


FIGURE 3.17 – diffractogramme WAXS.

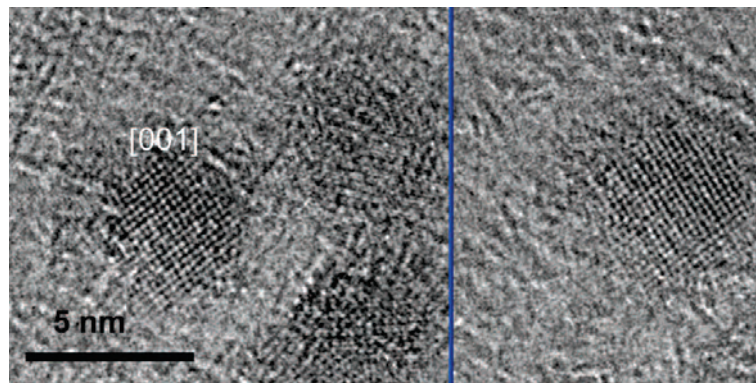


FIGURE 3.18 – Cliché HREM de nanoparticules de fer cristallisées selon l'axe de zone $[001]$.

La figure 3.17 présente le diffractogramme WAXS de Fe_4 . On observe ainsi que les pics du diffractogramme à 20 et 35° correspondent aux pics de diffraction du fer α . Qui plus est le pic spécifique du fer α à 28.8° paraît correspondre à celui de l'expérimental. Cependant, les pics ne sont pas assez bien définis pour que nous puissions conclure à une phase cc.

Ainsi afin de vérifier à la fois la structure et la morphologie de ce composé, nous avons étudié cet échantillon en microscopie à haute résolution. On a pu ainsi observer une dispersion régulière de nanoparticules de fer d'environ 5 nm (Figure 3.18). En caractérisant la structure de ces nanoparticules, la phase du fer α a été observée. En effet, sur la figure 3.18 la nanoparticule montre les plans (110) spécifiques du fer cc orientés selon l'axe de zone [001]. Cette synthèse, identique à celle réalisée pour le bismuth, a permis d'obtenir des nanoparticules de 3 à 5 nm cristallisant dans la phase du fer α . Cette synthèse est donc un très bon candidat pour la suite de l'étude, nous l'appellerons 'synthèse Fer4'.

3.2.5 Résumé

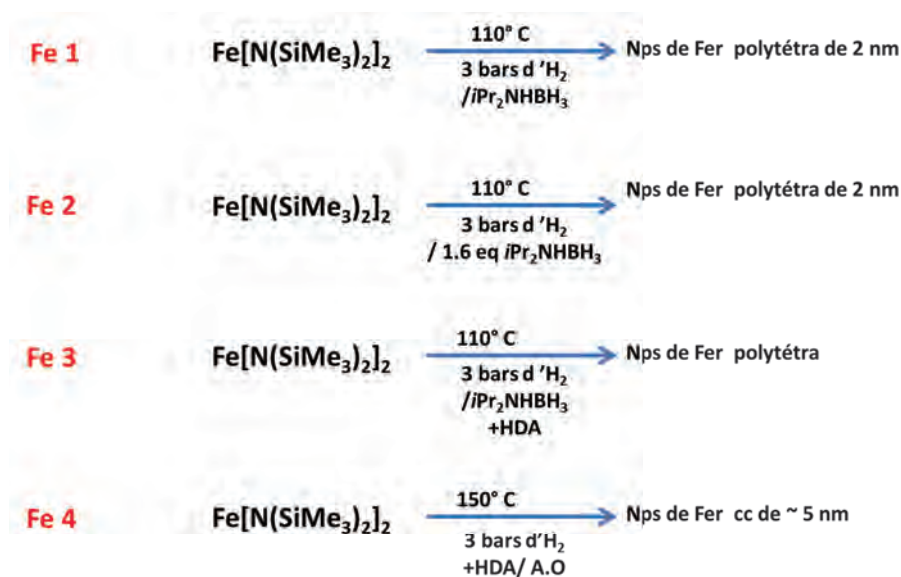


FIGURE 3.19 – Schéma de synthèse des échantillons de fer.

A l'issue de ces premières études nous avons privilégié les conditions de synthèse permettant de réduire le fer à température plus basse que celle du bismuth afin d'essayer d'assurer la décomposition du précurseur de fer bien avant celle du précurseur de bismuth. L'idée est de jouer sur la cinétique de décomposition pour favoriser autant que possible un ordre Fe@Bi. La figure 3.11 présente les différentes synthèses et résultats des nanoparticules de fer.

Bibliographie

- [1] Salim Derrouiche, Codruta Zoican Loebick, Chuan Wang, and Lisa Pfefferle. Energy-induced morphology changes in bismuth nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(10) :4336–4339, 2010.
- [2] Dmitry P. Dinega and M. G. Bawendi. A solution-phase chemical approach to a new crystal structure of cobalt. *Angewandte Chemie International Edition*, 38(12) :1788–1791, 1999.
- [3] P Renaud P Fejes F Dumestre, B Chaudret C Amiens. Superlattices of iron nanocubes synthesized from $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$. *Science*.

Chapitre 4

Structure et ordre chimique dans les nanocomposites bimétalliques fer-bismuth

4.1 Etude des bimétalliques synthétisées en deux étapes

La première stratégie de synthèse concernant les bimétalliques a été de décomposer séparément le précurseur de fer et ainsi créer les germes de fer, puis d'y ajouter le précurseur de bismuth et le réduire afin que les atomes de bismuth viennent se déposer sur les germes de fer. On se

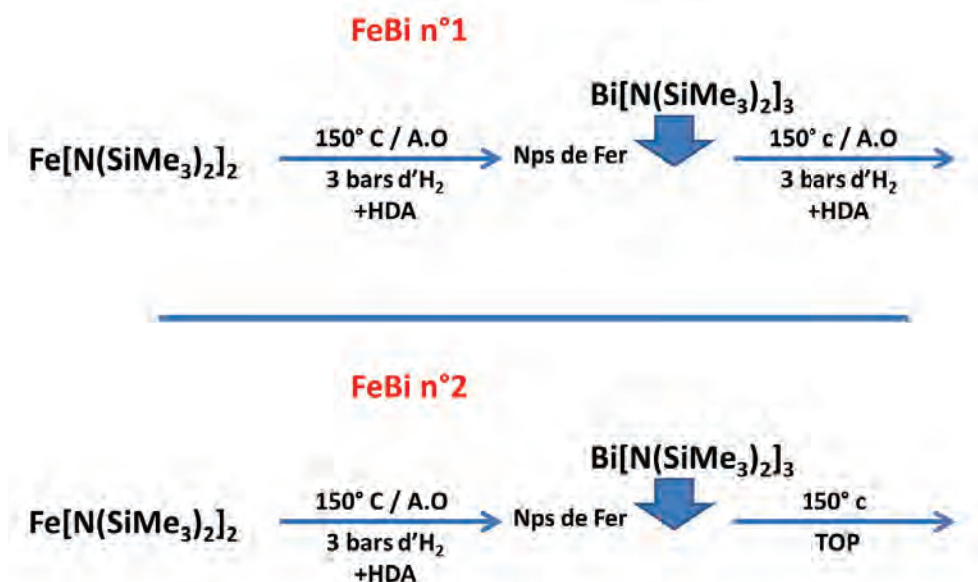


FIGURE 4.1 – schéma de synthèse des échantillons de fer-bismuth.

réfèrera au schéma de synthèse en deux étapes des échantillons fer-bismuth sur la figure 4.1.

4.1.1 Caractérisation d'un échantillon issu d'une réduction sous H_2 en présence de ligands

Les synthèses en deux étapes ont nécessité en première étape la 'synthèse Fe4' celle qui, rappelons le, permet de former des nanoparticules de 5 nm de fer α . Le précurseur de bismuth a ensuite été rajouté et décomposé sous 3 bars de dihydrogène à 150° C toute une nuit. Pour cette synthèse *FeBi1*, le réducteur est H_2 à 150° C, le solvant l'anisole et le ligand est HDA. Cet échantillon a tout d'abord été caractérisé par la technique WAXS. Sur la Figure 4.2

(diffractogramme WAXS), en comparant le diffractogramme expérimental avec les différents pics de diffraction du fer α et du Bi rhomboédrique, on observe clairement la présence de bismuth métallique rhomboédrique dans *FeBi1*. La présence de fer est attestée par le pic à 20° mais on ne peut pas conclure sur une phase cc. En effet le pic de fer cc à 28.8° n'est pas probant aux vues de la forte intensité des pics de bismuth. Les pics de diffraction de l'échantillon sont assez fins ce qui indique l'existence de gros cristaux. L'échantillon *FeBi1* a également été

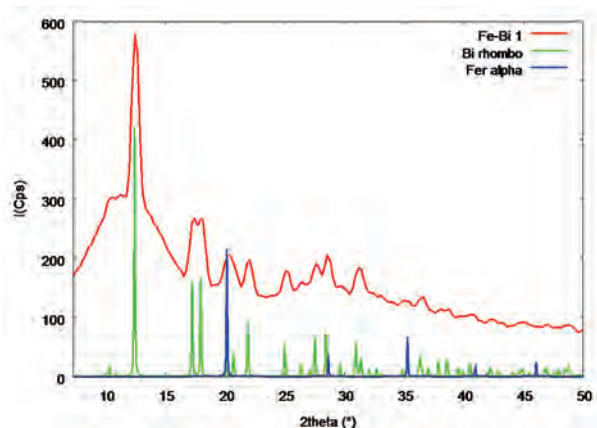


FIGURE 4.2 – diffractogramme WAXS.

examiné en HREM. Sur la figure 4.3 on observe essentiellement des agrégats de bismuth ainsi que des particules de bismuth. Les particules de bismuth sont de l'ordre de 30 à 40 nm et parfaitement cristallisées, donc mono métalliques (Figure 4.4). Aucune particule de fer n'a été observée, nous pensons que celles ci sont dispersées dans les agrégats.

Ayant obtenu majoritairement de gros agrégats ou des particules mono métalliques, nous avons

envisagé de modifier le processus de synthèse.

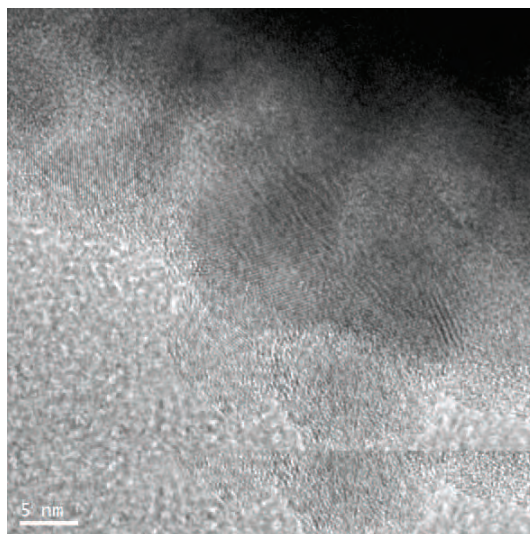


FIGURE 4.3 – *agrégats de nanoparticules de bismuth.*

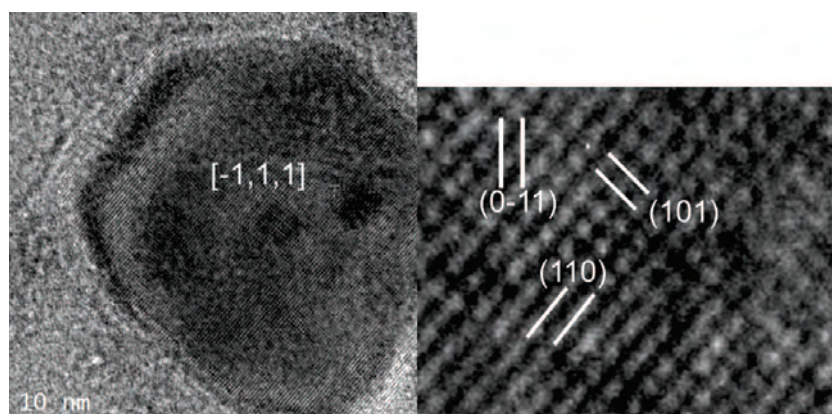


FIGURE 4.4 – *Nanoparticules de Bimuth de 40 nm, cristallisées dans la phase rhomboédrique observées dans l'axe de zone[-111].*

4.1.2 Caractérisation d'un échantillon issu d'une réduction sous H_2 /TOP et en présence de ligands

Pour cette synthèse *FeBi2*, le réducteur du précurseur de fer est H_2 à 150°C , le réducteur du bismuth est TOP à 150°C et le ligand est HDA. Les nanoparticules de fer ont été synthétisées en suivant le processus de 'la synthèse Fe4' et a été réduit ensuite le précurseur de bismuth dans 1.5 équivalent de TOP à 150°C toute une nuit.

La figure 4.5 présente les diffractogrammes des échantillons *FeBi2* et *FeBi1*. Les analyses WAXS révèlent la présence de bismuth rhomboédrique et de fer alpha. En effet, les pics du fer de *FeBi2* sont plus intenses que ceux de *FeBi1*. Les pics fins issus du bismuth démontrent

la présence de gros cristaux, tandis que les pics du fer sont plus larges et laissent donc sous entendre la présence de petites particules de fer. Effectivement, en étudiant l'échantillon en

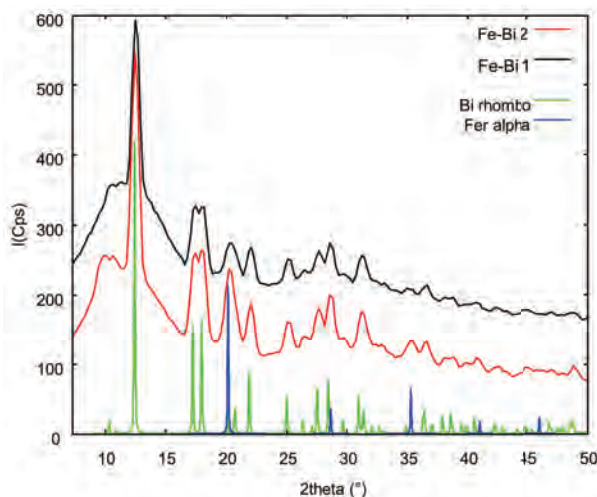


FIGURE 4.5 – *diffractogramme WAXS.*

microscopie, on aperçoit de gros objets de bismuth cristallisés dans la phase rhomboédrique (non représenté ici), mais également des nanoparticules de l'ordre de 10 nm ayant l'aspect d'un cœur-coquille (Figure 4.6).

La Figure 4.7a présente une nanoparticule de 10 nm, la résolution atomique au niveau du cœur permet de déterminer les plans (110) du $\text{Fe}\alpha$ ($d_{110}=2.02\text{\AA}$). Par contre, sur la Figure 4.7b on peut observer les plans atomiques (440) du Fe_3O_4 . Cette coquille d'oxyde est due au fait que le fer est très réactif et l'échantillon est exposé à l'air quelques instants avant son introduction dans le microscope. Nous sommes donc à nouveau en présence d'un système mono métallique, ou du moins il semble que le bismuth “ne voit pas” le fer.

4.1.3 Résumé

Diverses autres synthèses en deux étapes ont également été menées sans succès. Nous avons représenté ici les synthèses les plus pertinentes. La figure 4.8 résume les résultats de ces deux synthèses.

Néanmoins n'ayant obtenu que des monométalliques pour ces types de synthèses 'en deux étapes', nous nous sommes orientés vers une synthèse 'one pot'.

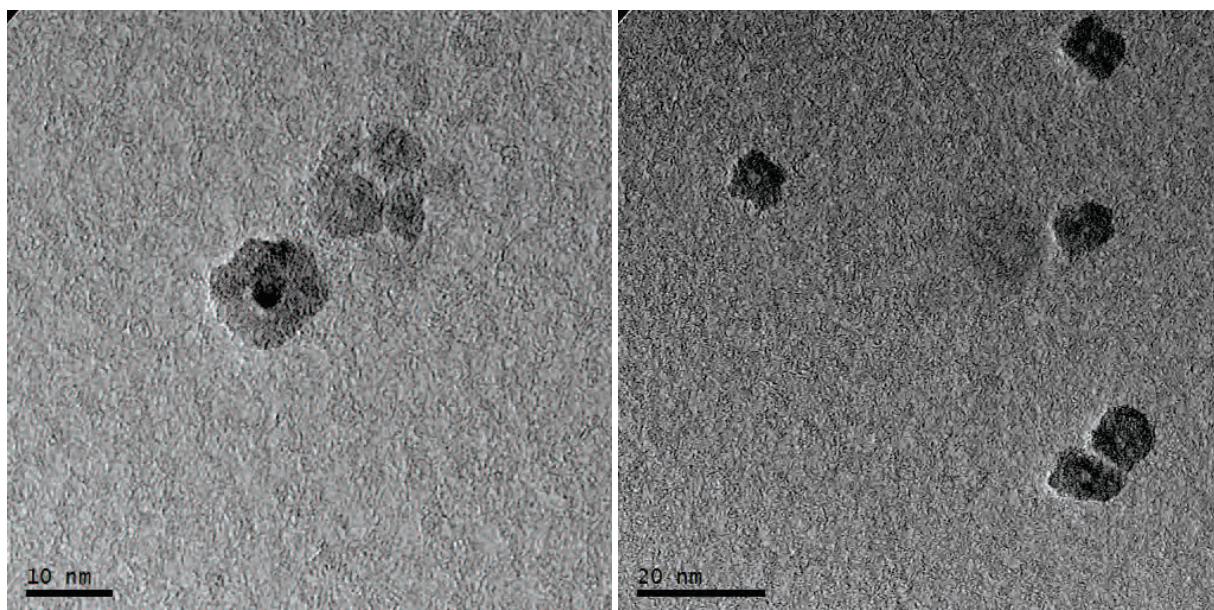


FIGURE 4.6 – *nanoparticules de 10 nm.*

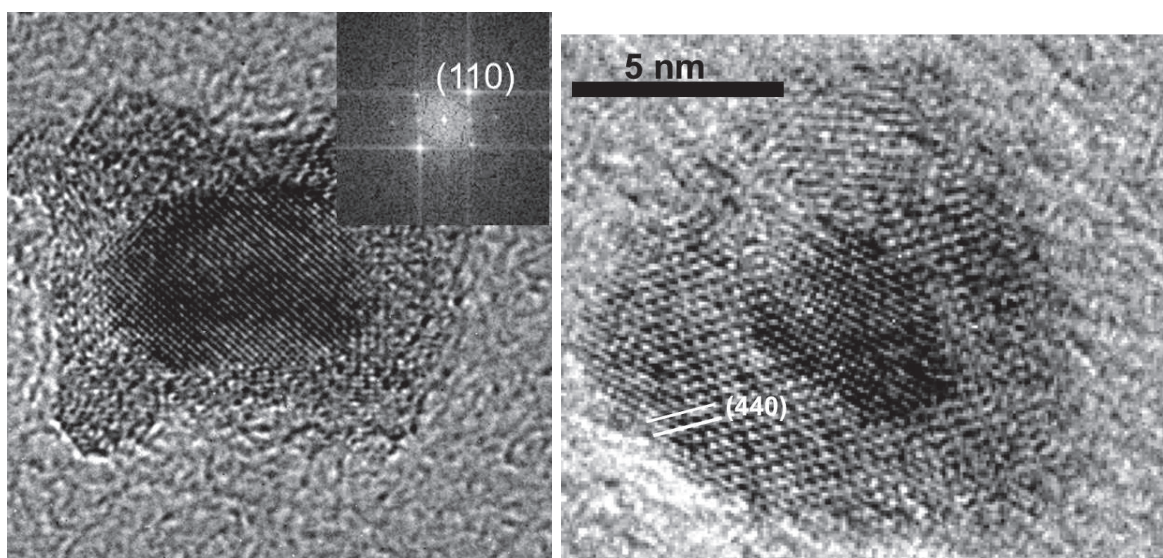


FIGURE 4.7 – *a) coeur de fer α b) coquille de Fe_3O_4 .*

4.2 Étude des bimétalliques synthétisés en une étape 'one pot'

Le terme de synthèse en 'one pot' est lié au fait que les deux précurseurs de fer et de bismuth sont présents dans la solution dès le début de la synthèse. Ainsi en jouant sur la cinétique de décomposition il doit être possible de réduire le précurseur de fer afin de former les germes avant de décomposer le précurseur de Bi. Les différentes synthèses one pot des échantillons fer-bismuth que nous avons étudiés sont représentées sur la figure 4.9)

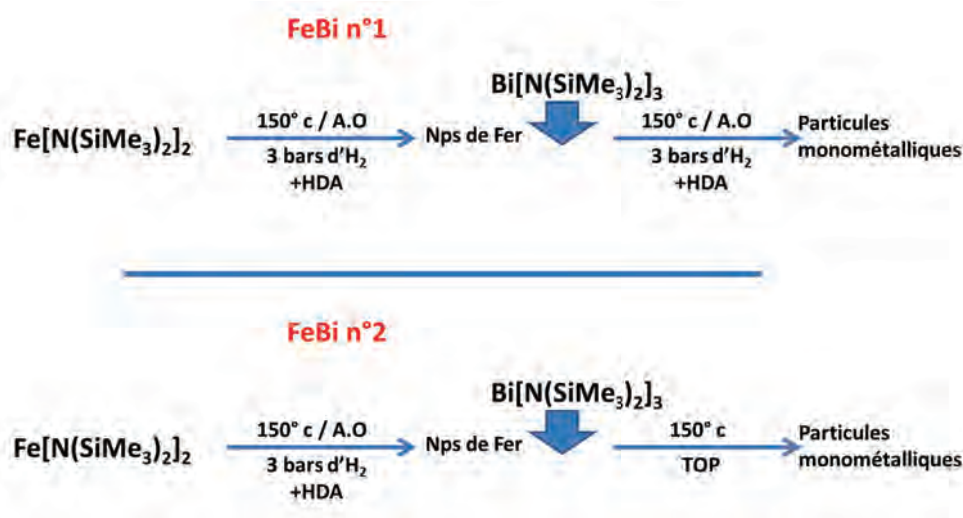


FIGURE 4.8 – schéma de synthèse des échantillons de fer-bismuth.

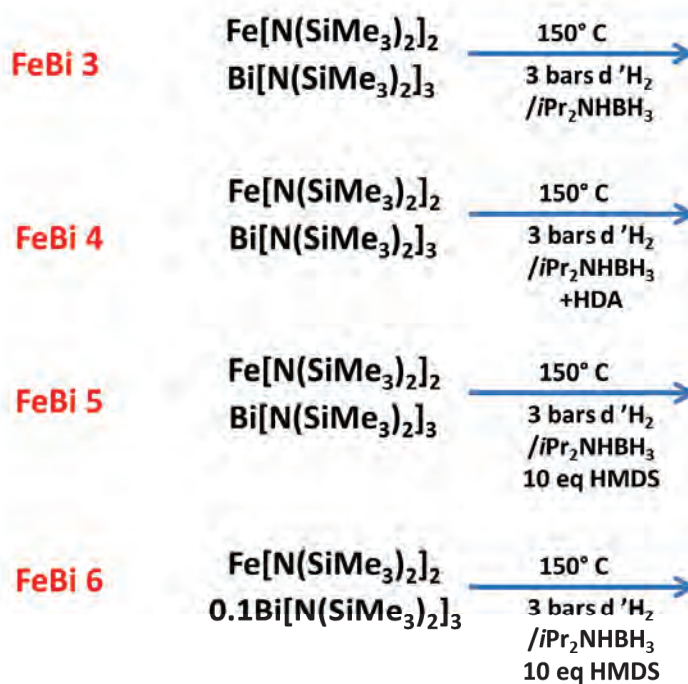


FIGURE 4.9 – schéma de synthèse des échantillons de fer-bismuth en une étape.

4.2.1 Caractérisation d'un échantillon issu d'une réduction sous $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$ et H_2 , sans agent stabilisant

Pour cette synthèse, *synthèse FeBi3*, les précurseurs de fer et de bismuth ont été placés dans de l'anisole (solvant) avec un équivalent d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$. L' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$ réduit alors le précurseur de fer à basse température (toujours en présence du précurseur de bismuth), la température est ensuite amenée à 150° C sous H_2 dans le but de réduire le précurseur de

bismuth. Cet échantillon a tout d'abord été caractérisé par la technique WAXS. En étudiant

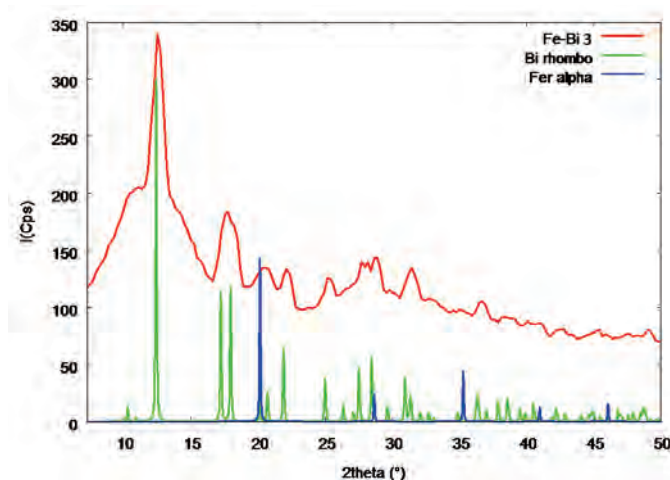


FIGURE 4.10 – *diffractogramme WAXS.*

le diffractogramme (Figure 4.10) on observe la présence de bismuth métallique dans sa phase rhomboédrique. Le pic situé à 20° peut être attribué en partie au fer mais on ne peut pas conclure à du $\text{fer}\alpha$ car les pics spécifiques, notamment celui à 28.8° , sont masqués par la présence des pics du bismuth.

L'échantillon a ensuite été caractérisé par microscopie électronique. La figure 4.11 présente une vue à faible grossissement où l'on peut distinguer la présence d'agrégats mais également de nanofils. On a également observé des nanoparticules. Sur la Figure 4.12 on peut observer une nanoparticule de bismuth, parfaitement cristallisée et facettée. En analysant les plans atomiques, nous obtenons une distance inter-plan de 3.28\AA , distance (110) spécifique du bismuth rhomboédrique. Le fer n'a pu être identifié lors des expériences TEM. Or nous savons via les analyses WAXS que cet échantillon contient du fer. Nous pensons donc que le fer est situé dans les agrégats et donc non décelable par microscopie électronique, les agrégats étant trop épais.

Cette synthèse a donc produit des particules monométalliques. En effet, nous avons obtenu des particules de bismuth de l'ordre de 10 nm, mais ne savons pas quelle est la morphologie du fer.

Afin de faire grossir les germes de fer, une stratégie de synthèse différente a été adoptée : un premier palier à basse température en présence d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$ afin de décomposer le précurseur de fer, puis un deuxième à 110°C sous 3 bars d' H_2 afin de favoriser la croissance des germes de fer ; et enfin un palier à 150°C toujours sous 3 bars d' H_2 pour décomposer le précurseur de bismuth.

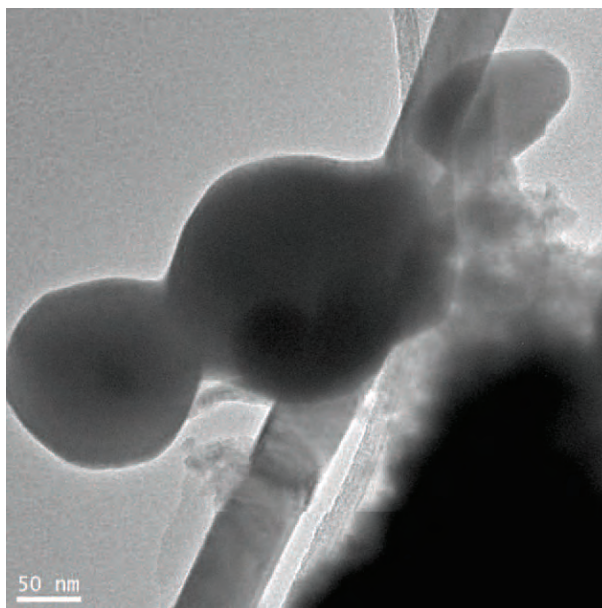


FIGURE 4.11 – Cliché TEM présentant un agrégat en bas à droite.

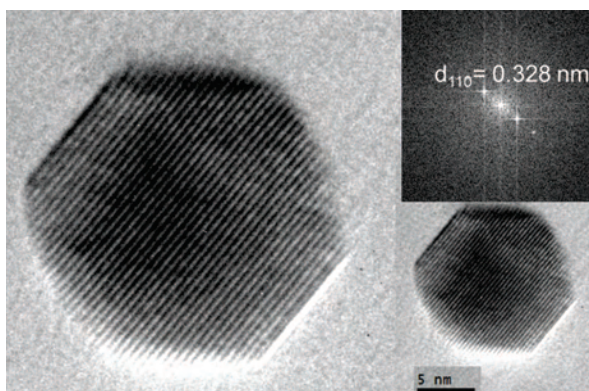


FIGURE 4.12 – nanoparticule de bismuth cristallisée laissant apparaître les distance inter plans (110) du bismuth rhomboédrique.

4.2.2 Caractérisation d'un échantillon issu d'une synthèse one pot sur différents paliers en présence d' iPr_2NHBH_3 et d'agents stabilisants

La synthèse $FeBi4$ a été réalisée avec les proportions suivantes : un équivalent de chaque précurseur (fer et bismuth), un équivalent d' iPr_2NHBH_3 (réducteur) et un équivalent d'HDA (ligands), le tout contenu dans de l'anisole (solvant). Le précurseur de fer est réduit à basse température par l' iPr_2NHBH_3 , la solution est ensuite portée à une température de $110^\circ C$ sous 3 bars d' H_2 pendant 4 heures, puis à $150^\circ C$ toujours sous 3 bars d' H_2 pour décomposer le précurseur de bismuth.

La figure 4.13 présente ce schéma de synthèse avec les différents paliers. Le diffractogramme

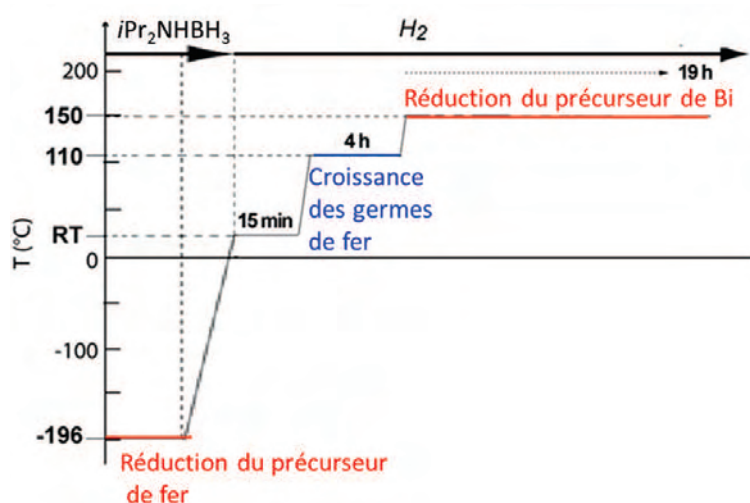


FIGURE 4.13 – Schéma de synthèse du $FeBi_4$.

WAXS (Figure 4.14) du composé révèle un profil clairement dominé par la contribution de bismuth métallique. Le modèle montre également que la longueur de cohérence des domaines de bismuth dépasse largement 5 nm (limite de résolution du diffractomètre). Les réflexions du fer ne sont pas clairement observées. En effet, en comparant avec le modèle calculé de la phase cubique centrée (cc) du fer, il semble que plusieurs réflexions du Fe soient masquées par celles du bismuth. La présence de fer est cependant attestée par l'observation d'un pic peu intense à $35,6^\circ$ (réflexion des plans (112) du fer cc) et par un pic significatif à $20,3^\circ$ (réflexion des plans 110). Le diagramme est compatible avec la présence de grands domaines de bismuth et des domaines beaucoup plus petits de Fe. Afin de sonder l'environnement proche des deux

métaux, des analyses EXAFS ont été réalisées sur cet échantillon au seuil du fer mais également au seuil du bismuth.

La Figure 4.15 présente la transformée de Fourier non corrigée de la fonction EXAFS au seuil de la raie K du fer ainsi que la référence à partir d'une feuille de fer. L'analyse indique clairement une structure locale identique à celle présente dans les feuilles de référence (ie- Fe cc). On note cependant une réduction significative de l'amplitude, réduction due à un effet de taille ou de désordre. On observe ainsi que l'allure de la TF du fer (Figure 4.15) est en parfait accord avec celle de la référence. Le premier pic à $2,6\text{\AA}$ (après correction de phase) est spécifique de la plus courte distance inter-atomique du fer α . On peut ainsi conclure à une présence de fer cc bien ordonné dans le système. De plus, on ne trouve pas d'évidence de la présence d'autres éléments au voisinage du fer. Des mesures EXAFS ont également été réalisées sur cet échantillon après une exposition à l'air, les analyses ont révélé alors une oxydation complète des nanograins de fer. Ceci est plutôt en accord avec la formation de nanoparticules monométalliques.

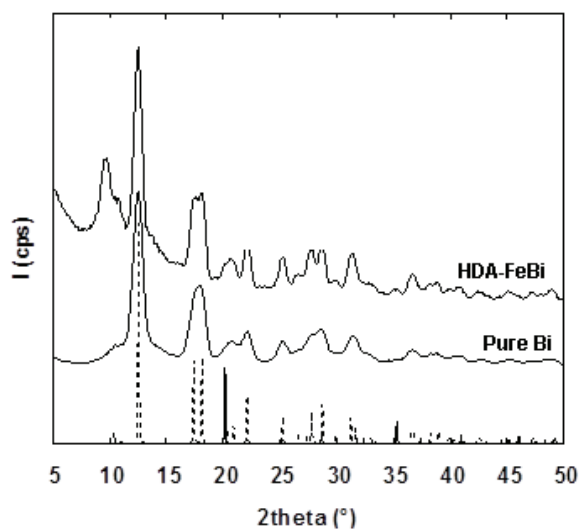


FIGURE 4.14 – *Diffractogramme WAXS - Comparaison de FeBi_4 (HDA-FeBi) avec le diffractogramme d'un bismuth pur. Les pics de diffraction du Bi sont représentés en pointillés et ceux du fer cc en trait plein.*

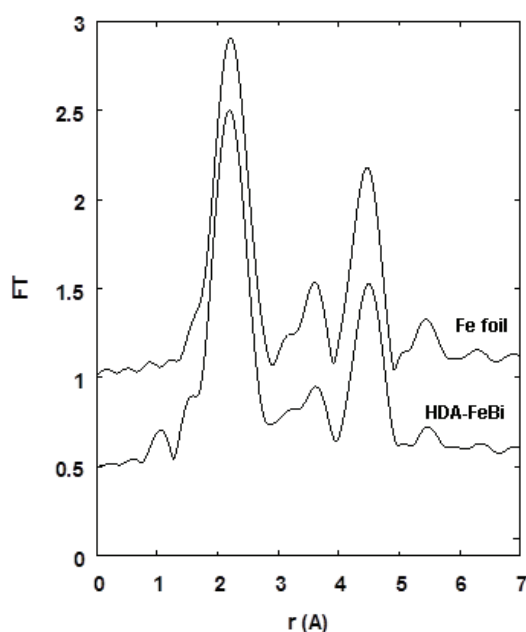


FIGURE 4.15 – *EXAFS - Transformée de Fourier non corrigée EXAFS du composé FeBi_4 (HDA-FeBi) et d'une feuille de fer cc référence La TF EXAFS de FeBi_4 a été multipliée par 0.5 pour une meilleure comparaison.*

Les investigations TEM sur cet échantillon ont révélé la présence de nombreuses nanoparticules, des agrégats de grandes tailles et quelques nanofils, qui ont été identifiés comme des nanofils de bismuth. L'observation de nanoparticules isolées révèle une distribution de taille

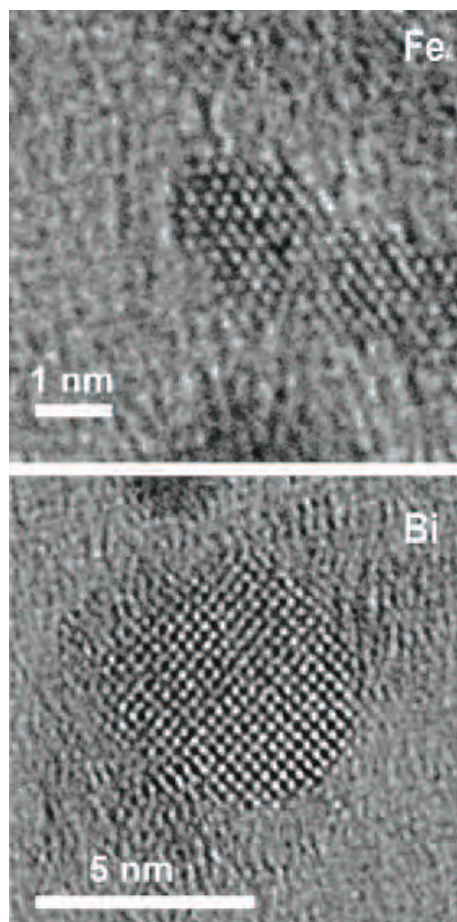


FIGURE 4.16 – Cliché HREM de nanoparticules de fer et bismuth de FeBi_4 . Ces deux particules sont orientées selon l'axe de zone $[111]$ de leur structure respective (cc pour le fer et rhomboédrique pour le bismuth). .

binomiale : des particules de diamètre moyen 5-10 nm et de très petites particules dont la taille moyenne est comprise dans une gamme de 1,5 à 3 nm. Les expériences en haute résolution ont montré que ces particules étaient des monocristaux. Les particules de bismuth possèdent une taille un peu plus importante que les particules de fer cc. Les deux types de particules sont représentées Figure 4.16. Fait intéressant : ces particules de fer isolées semblent entièrement métalliques, ce qui signifie que l'oxydation de surface est nulle ou très limitée malgré la courte exposition à l'air causée par le transfert de l'échantillon avant l'observation. Il faut mentionner à ce stade que l'oxydation observée en EXAFS s'est produite après une longue exposition à l'air. D'autres analyses en haute résolution ont été effectuées sur des agrégats où nous avons pu identifier des particules de bismuth de l'ordre de 8 nm cristallisées dans la phase rhomboédrique. Du fait de l'importante concentration de bismuth dans ces agrégats et de l'épaisseur de ces derniers, il est difficile de déceler des particules de fer éventuellement incluses dans les amas de Bi.

Des analyses de spectroscopie EELS ont également été menées sur certains agrégats en se plaçant dans la gamme d'énergie de la raie $L_{2,3}$ du fer. Dans le spectre EELS représenté sur la

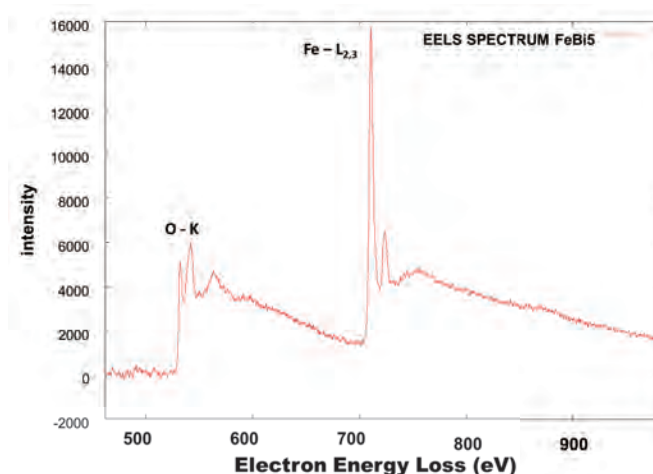


FIGURE 4.17 – Spectre EELS comprenant les raies K de l'Oxygène et $L_{2,3}$ du fer.

Figure 4.17 nous voyons très distinctement apparaître la raie $L_{2,3}$ du fer. La raie K de l'oxygène est lié au fait que l'échantillon a été conservé seulement en atmosphère sèche pendant plusieurs jours avant l'analyse EELS.

Il s'avère donc que nous sommes toujours en présence de particules monométalliques. Certes nous avons obtenu de très petites tailles concernant les particules de fer, mais néanmoins le caractère monométallique persiste.

Cette synthèse a donc permis la formation de nanoparticules de fer isolées de structure cc. La stratégie mise en place pour former les germes de fer en présence du précurseur de bismuth a donc fonctionné. Cependant les atomes de bismuth ne viennent pas se déposer sur le fer.

On peut penser que HDA vient se déposer autour des germes de fer et ainsi empêcher les atomes de bismuth de venir s'y déposer. En choisissant un ligand encore plus labile que HDA, peut-être pourrions nous permettre au bismuth de se déposer sur les germes.

4.2.3 Caractérisation d'un échantillon issu d'une synthèse one pot sur différents paliers en présence d' iPr_2NHBH_3 et d'agents stabilisants - modification des ligands

Pour cet autre type de synthèse le ligand retenu a été *HMDS*, l'héxaméthyledisylasane, ligand plus labile que HDA. Ce ligand correspond à la partie organique des précurseurs. C'est donc un sous produit de la réduction des précurseurs. Ces sous produits sont cependant en quantité insuffisante pour un rôle de ligand. Il convient donc d'ajouter un excès d'*HMDS* dans la solution.

Cette synthèse est identique à la synthèse précédente mais en remplaçant l'HDA par l'*HMDS*. Synthèse *FeBi5* : les deux précurseurs fer et bismuth, un équivalent d' iPr_2NHBH_3 (réducteur) et 10 équivalents d'*HMDS*, ont donc été placés dans de l'anisole (solvant). La température a été amenée à 110° C puis à 150° C sous 3 bars d' H_2 dans le but de réduire le précurseur de bismuth.

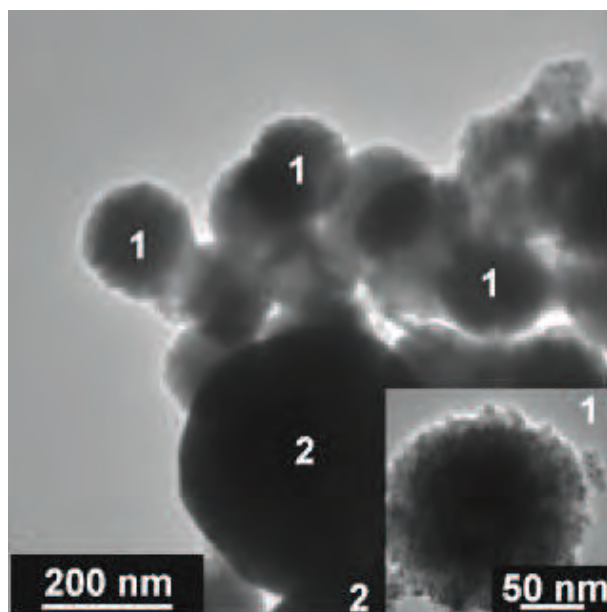


FIGURE 4.18 – *Composé FeBi5 analysé par TEM. Deux différents types de particules sont observés : **Type 1** : clusters (agrandi en insert) - **Type 2** : grands cristallites.*

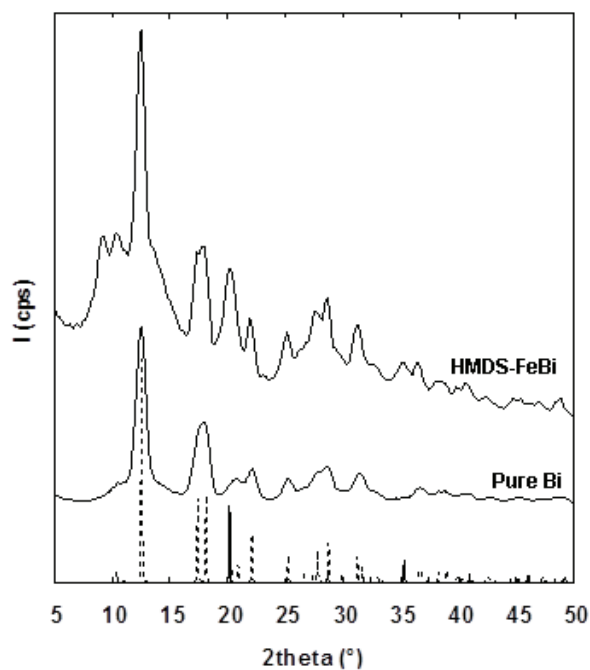


FIGURE 4.19 – *Diffractogramme WAXS du composé FeBi5 (HMDS-FeBi).*

La Figure 4.18 est une vue TEM typique des particules de Fe-Bi synthétisées en présence d'hexamethyldisylazane (HMDS). Encore une fois, deux types de particules sont observées bien que leurs tailles soient considérablement plus importantes que dans l'échantillon *FeBi4*.

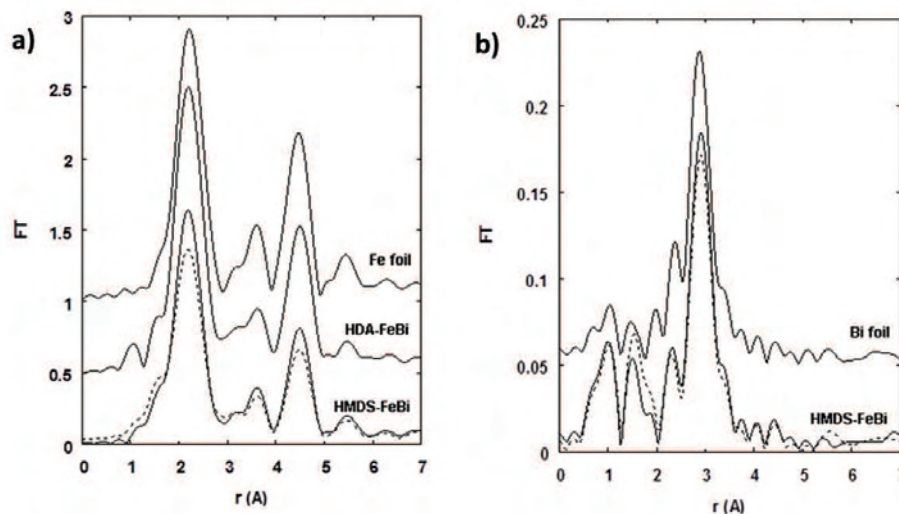


FIGURE 4.20 – TF de la fonction EXAFS du composé $FeBi_5$ (HMDS- $FeBi$)

a) TF au seuil du fer

b) TF au seuil du bismuth

La TF EXAFS de $FeBi_4$ a été multipliée par 0.5 pour une meilleure comparaison

NB : Les spectres tracés en pointillés correspondent au composé exposé à l'air.

De nombreuses particules, appelées “type 1”, ont un diamètre moyen d'environ 150 nm. Les particules “type 2”(numéro 2 sur la Figure 4.18) sont clairement facettées et possèdent une taille beaucoup plus importante. Ces particules correspondent à du bismuth pur d'après leur diagramme de diffraction. Leur taille varie entre 500 et 800 nm. Comme il est clairement observé dans la Figure 4.18, les objets de “type 1” ne correspondent pas vraiment à des particules, mais à des amas de particules de 2 à 3 nm. Effectivement, un cliché de diffraction électronique révèle différents anneaux typiques d'un polycristal. La figure 4.21 présente le profil d'une diffraction électronique d'un cluster type 1 superposé aux différents pics de diffraction du fer et du bismuth. On voit donc que les pics du diagramme de diffraction correspondent à ceux du Bi, on observe notamment les réflexions des plans les plus significatives : (110), (211) et (0-11) du Bi rhomboédrique. Un pic correspond également aux réflexions des plans (200) et (211) typiques du fer. Les différents anneaux coïncident avec les réflexions du fer cc.

En effet, comme on peut le voir sur la Figure 4.19, diffractogramme WAXS, la diffraction est dominée par la contribution de larges domaines de bismuth avec une présence de petits pics de $Fe\alpha$ correspondant aux particules de fer. Les résultats d'analyses EXAFS sont presque identiques à celles rapportées pour l'échantillon stabilisé dans l'HDA ($FeBi_4$). La TF EXAFS au seuil du fer montre une correspondance parfaite entre le spectre expérimental et le spectre référence de la feuille de fer cc. Le premier pic expérimental se situe à 2.6\AA (après correction de phase), pic correspondant à la plus courte distance inter atomique du $Fe\alpha$. Des analyses

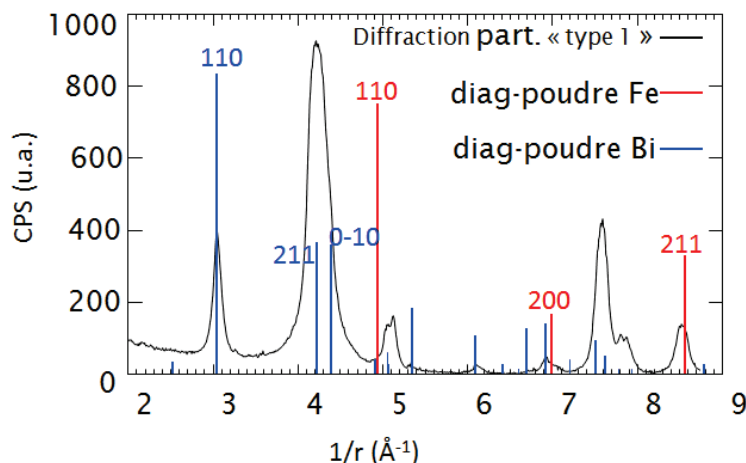


FIGURE 4.21 – Profil d'intensité extrait du diagramme de diffraction (après une intégration sur 2π) du composé $FeBi_5$ (HMDS- $FeBi$).

supplémentaires effectuées au niveau des seuils d'absorption du fer et bismuth, après une exposition à l'air durant toute une nuit, ont clairement mis en évidence une résistance à l'oxydation de la phase Fe cc dans cet échantillon (voir les résultats pour $FeBi_5$ avant et après l'oxydation dans la Figure 4.20). Aussi, aucun changement significatif ne peut être observé au seuil du bismuth après exposition à l'air, tel que présenté dans la Figure 4.20. Notons également que le spectre au seuil d'absorption de Bi confirme, en comparant à une référence de bismuth rhomboédrique, la présence de bismuth rhomboédrique dans le composé. Cette analyse est donc en accord avec celle déduite de la technique WAXS.

Les deux éléments fer et bismuth ont donc été identifiés dans ce composé, nous savons également que les gros cristaux “type 2” sont composés de bismuth pur. Les clichés de diffraction des composites de “type 1” ont montré des anneaux spécifiques d'un polycristal. Qui plus est, la résistance à l'oxydation du fer nous amène à penser que les grains de fer sont protégés.

La Figure 4.22 représente une cartographie chimique d'un cluster “type 1” obtenue par spectroscopie EDS. Cette analyse montre la présence du bismuth dans les clusters (en surface ou en cœur). L'analyse quantitative du profil du cluster révèle une contribution majeure du fer. Notons tout de même que la quantification a été effectuée à l'aide de coefficients Cliff-Lorimer en l'absence de référence disponible Fe-Bi, ce qui n'est pas optimal pour fournir une quantification précise des différents éléments. Toutefois, les cartographies chimiques révèlent clairement, à l'exception du carbone qui est présent presque partout dans l'échantillon (ligands, pellicule de carbone) et de l'oxygène qui est aussi à la surface du cluster, que le fer et le bismuth sont présents simultanément dans ces clusters “type 1”.

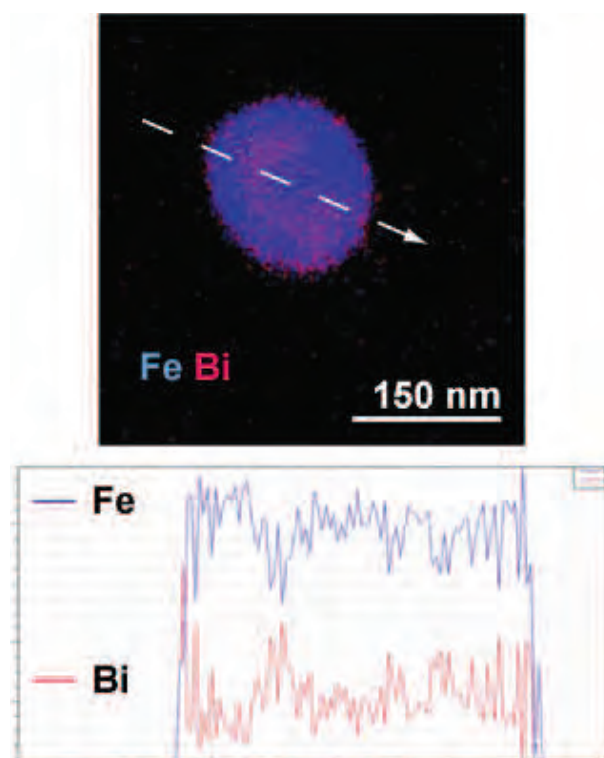


FIGURE 4.22 – Cartographie chimique d'un cluster "type 1" enregistrée par EDS - l'intensité des couleurs coïncide avec le rapport atomique calculé des deux éléments. Le profil de ligne à travers le cluster est tracé ci-dessus..

Ces clusters ont aussi été analysés en STEM-EELS, technique qui permet de sonder le profil des clusters (ligne traversant diamétralement le cluster). Cette technique est aussi très sensible aux éléments légers tels que l'oxygène, le silicium et le bore, éléments présents dans l'échantillon. Rappelons que le silicium est contenu dans les précurseurs mais également dans l'HMDS, le bore quand à lui est présent dans l' iPr_2NHBH_3 . Des recherches ont ainsi été effectuées dans le but de détecter ces éléments légers mais seul l'oxygène a été clairement identifié. Le silicium a cependant été observé en spectroscopie EELS sur de plus larges zones. Nous avons donc recherché au même titre les éléments principaux qui sont fer et bismuth.

La Figure 4.23 présentent différents spectres EELS extrait du "spectre image" à différents endroits au sein du cluster : à gauche les spectres au seuil $L_{2,3}$ du fer et à droite au seuil $M_{4,5}$ du bismuth. Contrairement à la technique EDS, ces analyses requièrent de très minces zones. En effet, les spectres effectués au cœur du cluster (150 nm) sont dominés par le bruit de fond (contribution des plasmons), et nous n'avons reproduit ici que les spectres enregistrés dans les régions les plus fines c'est-à-dire sur les bords de la particule. On observe alors la raie $K\alpha$ de l'oxygène et la $L_{2,3}$ du fer sur la surface de la particule. Nous avons aussi effectué des analyses au seuil de la raie $M_{4,5}$ du bismuth dans ce cluster en se plaçant à de plus hautes énergies (autours de 2300 eV, Figure 4.23 b). En comparant avec un spectre référence effectué sur un nanofil de pur bismuth (spectre représenté Figure 4.23b en haut à droite), on peut conclure à la présence de Bi dans la particule. Ces deux techniques d'analyse chimique, STEM-EELS et EDS, nous confirment clairement le caractère bimétallique des clusters de "type 1".

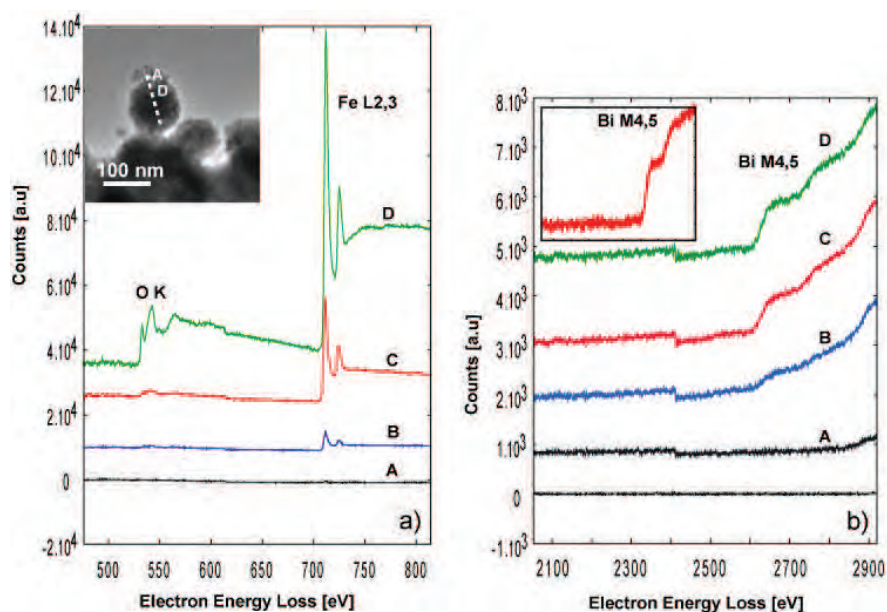


FIGURE 4.23 – Spectres STEM-EELS enregistrés le long de la ligne en pointillée. 4 différents spectres pris entre les points A et D sont reproduits dans la figure. a) seuil des raies K de l’oxygène et L_{2,3} du fer (le fond continu a été extrait), b) seuil de la raie M_{4,5} du bismuth (référence de Bi représentée dans l’encadré).

Même si la raie K de l’oxygène a été observée dans ces clusters, le composé demeure néanmoins métallique ainsi que l’ont confirmé les spectres EXAFS (Figure 4.20) enregistrés sur cet échantillon après exposition à l’air.

Des analyses Auger ont aussi été réalisées sur cet échantillon. Le spectre Auger a été ob-

tenu en ciblant le faisceau d’électrons sur une seule particule.

Sur la figure 4.24a nous pouvons observer deux types de morphologies : des gros objets de l’ordre de 500 nm et des particules de distribution régulière de 150 nm. Les spectres enregistrés à partir de l’analyse des gros objets “type 2” (non représentés ici) ont révélé la présence de raie Bi NVV (90 eV) et Bi MNN (2000 - 2300 eV) ainsi que les raies KLL du carbone (265 eV) et de l’oxygène (503 eV).

L’analyse Auger des particules “type 1” de 150 nm, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.24b, ont confirmé les analyses précédemment effectuées sur ces particules. On observe également les transitions Auger KLL de l’oxygène et du carbone, la présence de l’oxygène n’est que surfacique car l’Auger est une technique de surface. Le carbone, quand à lui provient de la présence du fort taux de ligands, à savoir l’HMDS. Néanmoins, les transitions Auger NVV

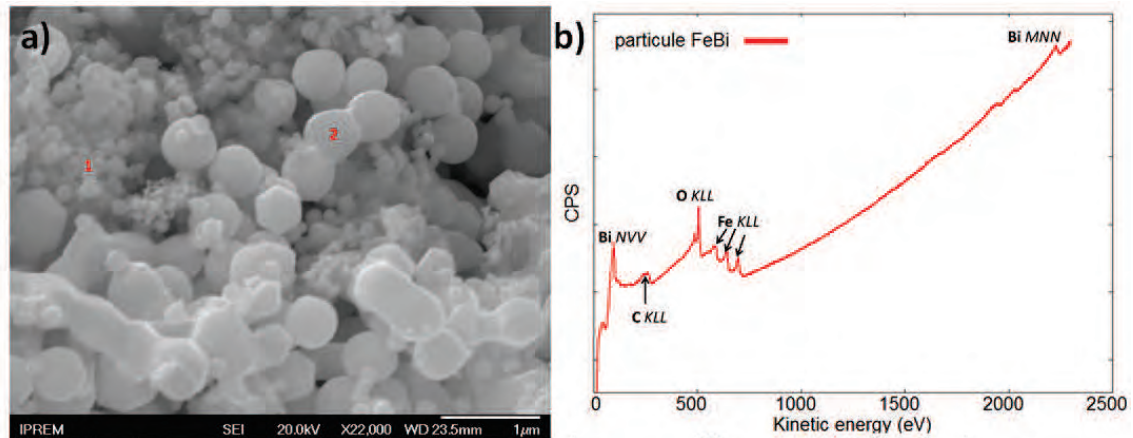


FIGURE 4.24 – a) Spectre Auger représentant les différentes raies du carbone, fer, bismuth et oxygène - b) Image SEM comprenant des particules bimétalliques de 150 nm et de gros objets de bismuth supérieurs à 500 nm.

et MNN spécifiques du bismuth ont été observées ainsi que les transitions KLL du fer dans la région 585-705 eV. Ainsi, en sondant la surface de ces particules, nous observons la présence des deux espèces principales que sont : le fer et le bismuth.

Cette technique a donc également confirmé le caractère bimétallique de ces particules. La Fi-

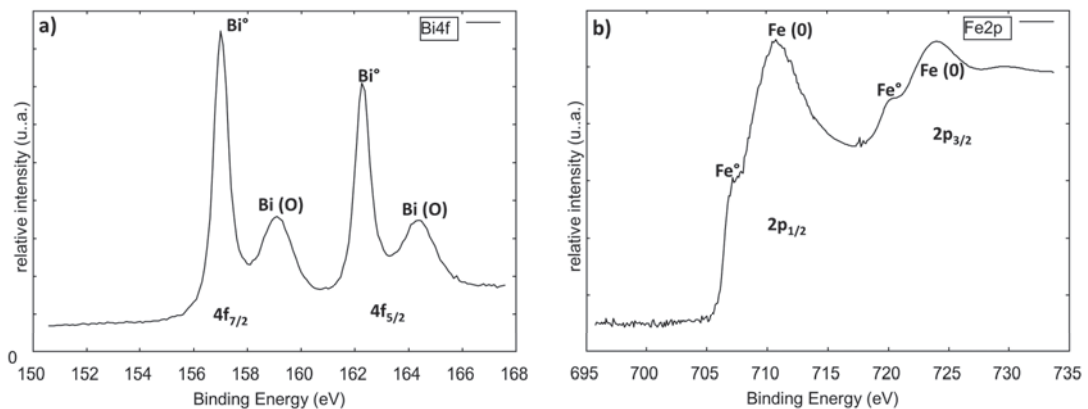


FIGURE 4.25 – Spectres XPS : a) Bi4f b) Fe2p.

gure 4.25 montre les spectres XPS haute résolution obtenus dans différentes gammes énergétiques. Le pic d'ionisation Bi4f (Figure 4.25a) correspond à un doublet bien défini 4f_{7/2-5/2} à 157.0 eV - 162.2 eV, significatif de l'état métallique Bi⁰ [1].

Les pics spécifiques d'un environnement type Bi_2O_3 sont également observables à 159 eV et 164.3 eV. Cette oxydation de surface concernerait plutôt les gros cristallites de bismuth de 500 nm.

La Figure 4.25b montre le pic d'ionisation spécifique du fer (Fe2p). Le doublet 710.3 eV et 724 eV révèle la présence d'un oxyde de fer qui pourrait être du Fe_3O_4 [2]. Cependant le doublet $\text{Fe}2p_{3/2-1/2}$ enregistré à 707.1 eV - 720.3 eV est clairement attribué aux pics du fer métal. Le fer est donc composé de Fe° et d'un environnement lié à un oxyde. L'XPS ne sonde que sur 5 nm, on peut donc considérer cette oxydation comme une oxydation de surface. Malgré cela nous obtenons également les pics spécifiques du fer métal pur, en petite quantité certes, mais cela prouve que l'oxydation n'affecte qu'une partie de la surface.

La figure 4.26 présente la table de quantification des différents éléments présents dans l'échantillon. On peut observer que le taux de fer est en proportion plus importante que celui du bismuth. Or les nombreuses analyses ont montré que le fer n'est contenu que dans les clusters type "1". L'XPS étant une technique de surface on en conclut donc que le fer est situé majoritairement à la surface des clusters type "1".

On observe également sur la figure 4.26 que malgré la présence d'environnement Bi_2O_3 (2%) le taux de bismuth métallique (Bi°) reste nettement majoritaire (4.82 %).

Il faut noter que cet échantillon bien que conservé en boîte à gant n'a pas été passé immédiatement après synthèse. L'équipe du LCC a réalisé deux mesures SQUID sur cet échantillon : une

première juste après la synthèse puis une deuxième après une exposition à l'air de 5 jours. La figure 4.27 présente le cycle d'hystérésis de FeBi5 , on n'observe aucune évolution du cycle d'hystérésis après oxydation, ce qui révèle également une résistance du fer à l'oxydation.

Cet échantillon possède donc des particules bi-métalliques. Néanmoins, le bismuth cristallise majoritairement sous forme de gros cristaux monométalliques. Il serait donc intéressant de réduire le taux de bismuth tout en gardant le même schéma de synthèse dans le but d'observer de quelle manière le système s'orienterait.

Niveaux de cœur	Bi@Fe core-shell	
	BE (FWHM)	at. %
C 1s	284.0 (1.5)	6.2
	285.0 (1.3)	36.9
	286.5 (1.5)	6.2
O 1s	530.3 (1.3)	15.2
	531.8 (1.8)	8.0
	533.5 (1.6)	2.1
Fe 2p _{3/2-1/2}	707.1-720.3 (1.7) (1.7)	1.0
	710.3-724.0 (4.2) (4.2)	17.53
Bi 4f _{7/2-5/2}	157.0-162.2 (0.7)	4.82
	159.0-164.3 (2.0)	2.0

FIGURE 4.26 – Table de composition XPS - Les énergies de liaisons (BE : Binding Energy) sont données en eV et la largeur à mi-hauteur entre parenthèse.

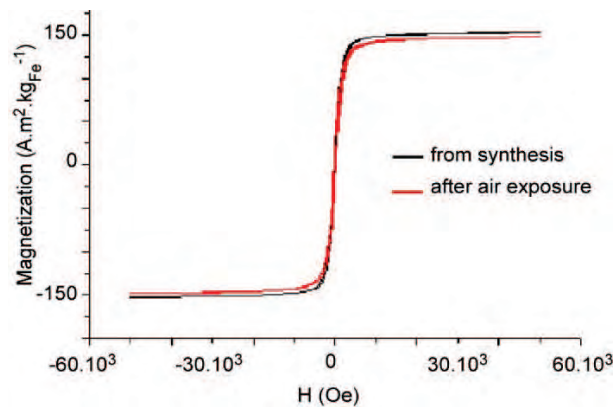


FIGURE 4.27 – Cycle d'hystérésis de FeBi5 enregistré directement après synthèse et après 5 jours d'exposition à l'air. L'aimantation est normalisée par rapport à la teneur en fer.

4.2.4 Caractérisation d'un échantillon issu d'une synthèse one pot sur différents paliers- Diminution du taux de précurseurs de bismuth

L'échantillon a été synthétisé dans les mêmes conditions que précédemment mais en réduisant la quantité de précurseur de bismuth.

Synthèse *FeBi6* : les deux précurseurs $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$ et **0.1 équivalent** de $Bi[N(SiMe_3)_2]_3$, un équivalent d' iPr_2NHBH_3 (réducteur) et 10 équivalents d'HMDS (ligands), ont donc été placés dans de l'anisole (solvant). La température a été amenée sous 3 bars d' H_2 à 110° C (pour faire croître les germes de fer) puis à 150° C (pour réduire le précurseur de bismuth). Les analyses TEM ont permis d'identifier des particules très homogènes de diamètre de 100

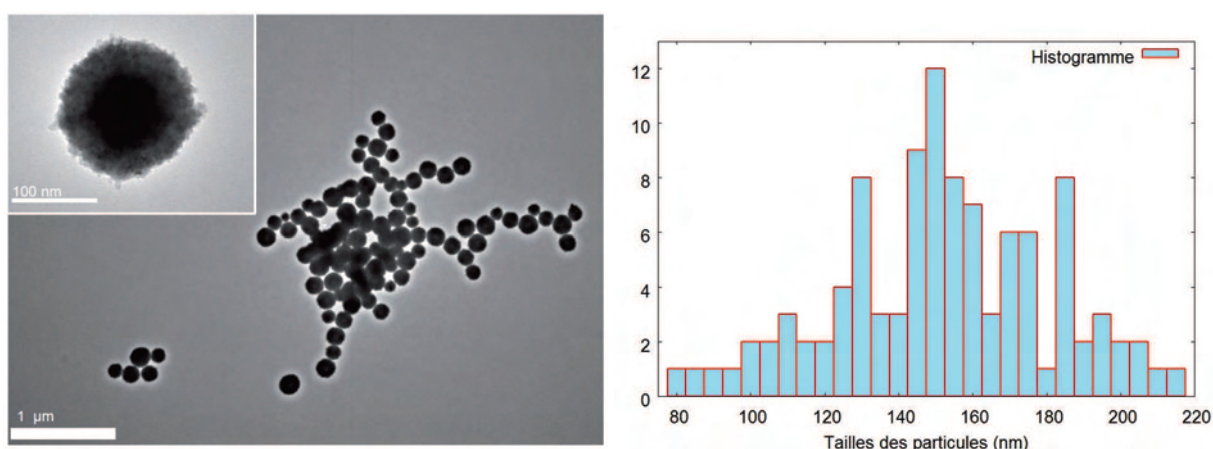


FIGURE 4.28 – Cliché TEM de nanoparticules de Fe-Bi - Une particule à plus fort grandissement est également représentée ci-dessus. L'histogramme des particules affiche une taille moyenne de 148 ± 29 nm.

à 200 nm (Figure 4.28). Bien que ces particules aient des tailles assez diverses, les analyses ont cependant révélé l'existence d'**un seul type de particule** : des nanosphères. La réduction du taux de précurseur de bismuth a donc permis d'éviter la présence de gros cristaux de Bi. Si l'on regarde de plus près ces particules (cliché agrandi sur la Figure 4.28), on peut distinguer des nanograins de 3 à 5 nm répartis sur la surface de la particule. On observe par ailleurs une nuance d'intensité entre le cœur et la coquille de la particule. Cependant on ne peut pas statuer formellement sur l'existence d'un core-shell car cette différence d'intensité pourrait être attribuée à une différence de contraste d'amplitude pour ces gros objets sphériques.

La figure 4.29 représente le diffractogramme WAXS du composé *FeBi6*. Ce diffractogramme montre la présence d'une phase $Fe\alpha$. La présence de bismuth est attestée par un pic à 12.5° (réflexions des plans 110), cependant on ne peut pas statuer sur un bismuth métallique car un seul pic coïncide. De plus des analyses de fluorescence WAXS (non représentées ici) ont attesté la présence de bismuth. Il semble donc que le bismuth soit sous une forme amorphe ou désordonnée.

En réalisant des analyses par diffraction des électrons sur ces nanosphères, on observe des an-

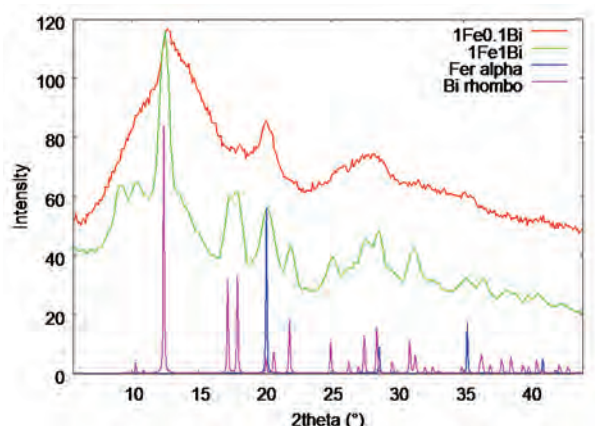


FIGURE 4.29 – Diffractogramme WAXS de l'échantillon FeBi6 (1Fe 0.1Bi) comparé à FeBi5 (1Fe 1Bi).

neaux de diffraction spécifiques du $\text{Fe}\alpha$ mais aucun anneau relatif à du bismuth rhomboédrique ou toute autre phase.

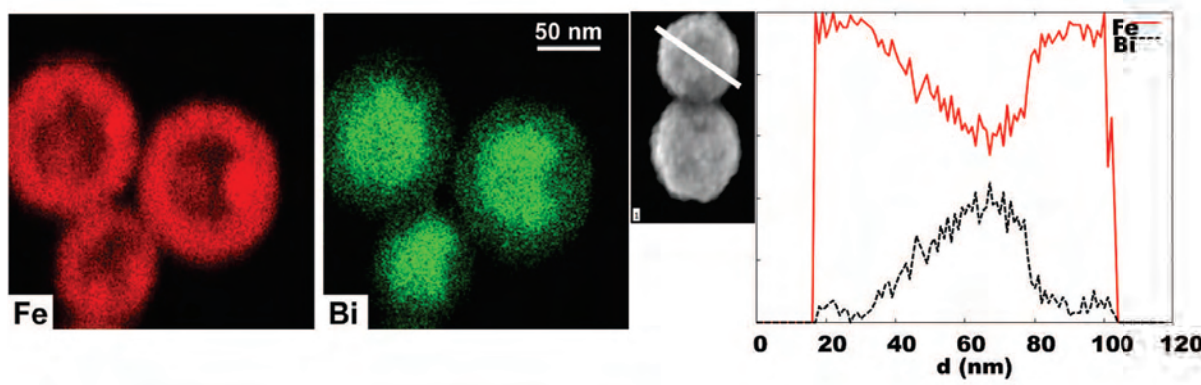


FIGURE 4.30 – cartographie chimique d'une nanosphère- un profil de ces particules est représenté ci-dessus.

Afin de localiser le bismuth, de nombreuses nanosphères ont été analysées en STEM-EDS. La figure 4.30 présente une cartographie chimique de 3 nanosphères. On peut ainsi observer la localisation des deux éléments fer et bismuth sur les 3 nanosphères dans lesquelles on identifie clairement une distribution cœur-coquille. Le bismuth est localisé essentiellement au niveau du cœur de la particule tandis la surface est essentiellement composée de fer.

Cette disposition est inattendue car en se fiant aux énergies de surface, celle du bismuth ($0,537 \text{ J/m}^{-2}$) est beaucoup plus faible que celle du fer ($2,222 \text{ J/m}^{-2}$), on s'attend donc plutôt à obtenir du fer en cœur ! De plus, l'atome de Bi à priori minoritaire dans le composé, est beaucoup plus gros que celui du fer. L'effet de taille devrait également favoriser la ségrégation du Bi en surface.

Une analyse quantitative des ces cartographies donne 86% de fer pour 14% de bismuth. Des analyses chimiques réalisées sur cet échantillon ont révélé un ratio $\text{Fe/Bi} = 7$ ce qui est accord

avec les analyses EDS. L'analyse chimique au niveau de la coquille a révélé un ratio Fe/Bi = 14.6

Cependant, l'analyse chimique au niveau du cœur de la nanosphère comprend un taux de fer issu de la coquille. Ainsi, nous avons procédé de la manière suivante afin de déterminer le ratio Fe/Bi en cœur :

En considérant un modèle de sphère dure de diamètre de 180 nm avec un cœur de 110 nm nous pouvons établir l'équation suivante :

$$N_{Fe}.Vat_{Fe} + N_{Bi}.Vat_{Bi} = V_{tot} \quad (4.1)$$

avec

- N_{Fe} : le nombre d'atome de fer présent dans la sphère
- N_{Bi} : le nombre d'atome de bismuth présent dans la sphère
- Vat_{Fe} : volume d'un atome de fer (nm^3)
- Vat_{Bi} : volume d'un atome de bismuth (nm^3)
- V_{tot} : volume total de la sphère (nm^3)

Les rayons respectifs des atomes de fer et de bismuth sont de : 1.26\AA et 1.52\AA . Le rayon de la sphère dure est de 90 nm, ce qui nous donne :

$$Vat_{Fe} = \frac{4}{3}\pi.r^3 = 8.310^{-3}nm^3 \quad (4.2)$$

$$Vat_{Bi} = \frac{4}{3}\pi.r^3 = 0.014nm^3 \quad (4.3)$$

$$V_{tot} = \frac{4}{3}\pi.r^3 = 30056628nm^3 \quad (4.4)$$

Or d'après la quantification effectuée sur l'ensemble de la nanosphère on sait que Fe/Bi = 7, ainsi l'équation 4.1 devient :

$$7N_{Bi}.Vat_{Fe} + N_{Bi}.Vat_{Bi} = V_{tot} \quad (4.5)$$

on en déduit alors le nombre d'atomes de bismuth :

$$N_{Bi} = \frac{V_{tot}}{7Vat_{Fe} + Vat_{Bi}} = 42352676 \text{ atomes} \quad (4.6)$$

A partir du ratio Fe = 7Bi on déduit :

$$N_{Fe} = 296468732 \text{ atomes} \quad (4.7)$$

Il faut maintenant déduire le nombre d'atome de bismuth et de fer présents dans la coquille, on peut alors écrire l'équation suivante :

$$N_{Fe-shell}.Vat_{Fe} + N_{Bi-shell}.Vat_{Bi} = V_{shell} \quad (4.8)$$

avec

- $N_{Fe-shell}$: le nombre d'atome de fer présent dans la coquille

- $N_{Bi-shell}$: le nombre d'atome de bismuth présent dans la coquille
- V_{shell} : volume total de la coquille (nm^3)

Or l'analyse chimique de la coquille de la nanosphère révèle un ratio Fe/Bi = 14.6, l'équation 4.8 devient :

$$14,6.N_{Bi-shell}.V_{atFe} + N_{Bi-shell}.V_{atBi} = V_{shell} \quad (4.9)$$

on en déduit alors :

$$N_{Bi-shell} = \frac{V_{shell}}{14,6V_{atFe} + V_{atBi}} = 17433932 \text{ atomes} \quad (4.10)$$

et donc d'après le ratio Fe/Bi en coquille = 14.6 on en déduit :

$$N_{Fe-shell} = 254535407 \text{ atomes} \quad (4.11)$$

Ainsi le nombre d'atome de bismuth situé en cœur ($N_{Bi-core}$) est de :

$$N_{Bi-core} = N_{Bi} - N_{Bi-shell} = 42352676 - 17433932 = 24918744 \text{ atomes} \quad (4.12)$$

et le nombre d'atome de fer situé en cœur est de :

$$N_{Fe-core} = N_{Fe} - N_{Fe-shell} = 296468732 - 254535407 = 41933325 \text{ atomes} \quad (4.13)$$

Ce qui nous donne alors **un ratio Fe/Bi en cœur** de :

$$\frac{N_{Fe-core}}{N_{Bi-core}} = 1.7 \quad (4.14)$$

Le cœur de la particule est donc composé de 37% de Bi et de 63% de Fe.

Des analyses STEM-EELS ont confirmé l'analyse EDS. En effet, on observe à travers les spectres images EELS (dans la gamme d'énergie du fer) que les pics de la raie $L_{2,3}$ du fer apparaissent au niveau de la coquille de la nanosphère (Figure 4.31a). A l'inverse, le spectre image EELS 3D (dans la gamme d'énergie du bismuth) présente les raies $M_{4,5}$ du bismuth au niveau du cœur de la particule (Figure 4.31b). Les pics du bismuth sont faibles en intensité, cela est lié au fait que la nanosphère soit trop épaisse provoquant plus de "bruit" dans le faisceau transmis. De plus, le seuil $M_{4,5}$ du Bi est très loin en énergie (2300 eV) et le comptage n'est pas optimal dans cette gamme. Néanmoins cela confirme bien la localisation des deux espèces dans la nanosphère. Afin d'analyser l'environnement des éléments fer et bismuth dans ce core-shell,

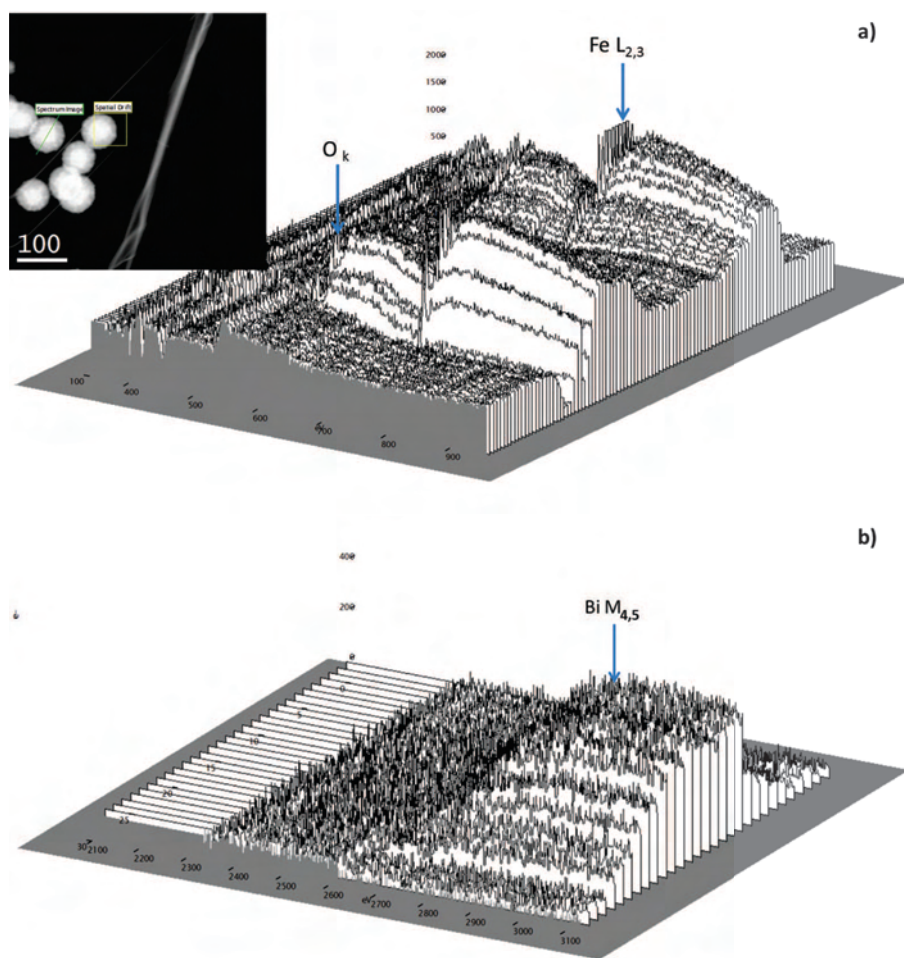


FIGURE 4.31 – Spectre EELS 3D - le trajet du scan est représenté dans le spectrum image - a) Spectre EELS du fer b) Spectre EELS du bismuth.

des analyses EXAFS ont été menées au seuil d'absorption du bismuth et du fer (Figure 4.32). Sur la transformée de Fourier de la fonction EXAFS au seuil du fer, on peut observer un premier pic à $2,4\text{\AA}$, pic contracté par rapport à la feuille référence de fer. Cette contraction est représentative de l'existence de deux phases. au-delà de 3\AA , la Fourier expérimentale du fer est en adéquation avec la référence. Ce qui signifie que le fer, à très courte distance, aurait à la fois une phase polytétraédrique mais également une phase cubique centré. On sait également que l'EXAFS est une technique très sensible aux courtes distances, ce qui laisserait entendre qu'il y aurait une faible quantité de fer sous forme polytétraédrique et une phase cubique centrée majoritaire. Ce composé a subi également une exposition à l'air suivi d'une nouvelle analyse EXAFS. Comme on peut le voir sur la Figure 4.32 a), on ne distingue aucune évolution de la Fourier du fer, aucun pic spécifique d'une liaison fer-oxygène n'apparaît. Ce composé résiste donc relativement à l'oxydation. Les analyses au seuil du bismuth (Figure 4.32b) montrent l'existence d'une liaison à $3,1\text{\AA}$, spécifique d'une liaison Bi-Bi. On observe également un pic à $2,5\text{\AA}$ indiquant une liaison entre un atome de bismuth et une autre espèce plus légère. On peut penser à une liaison bismuth-fer, mais la forte quantité de HMDS incluse dans la solution

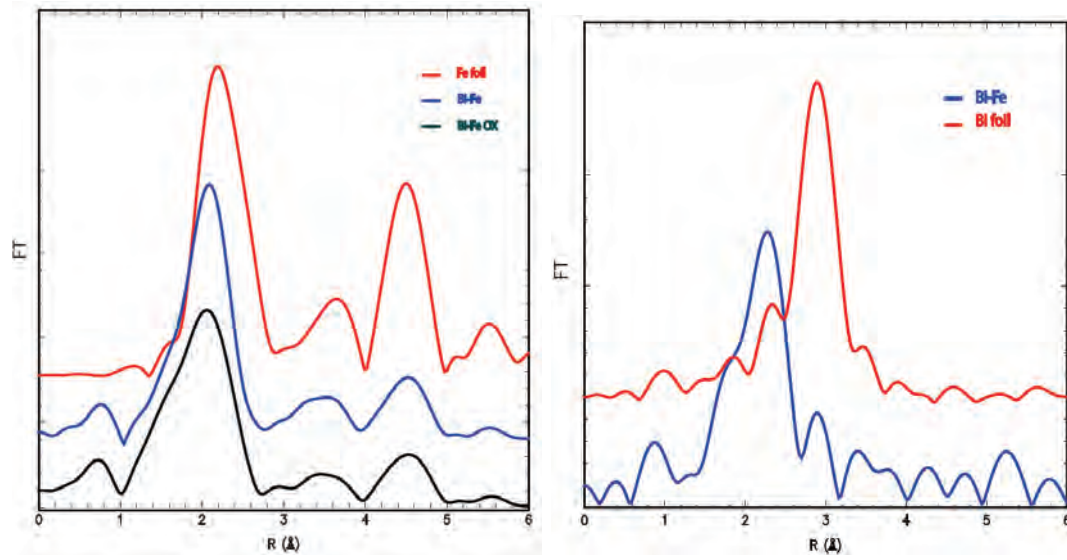


FIGURE 4.32 – Transformée de Fourier de la fonction EXAFS de FeBi6 a) TF au seuil du fer b) TF au seuil du bismuth.

pourrait libérer une quantité non négligeable de silicium et donc former des liaisons Bi-Si. Des simulations EXAFS ont donc été menées au seuil du bismuth en présence de fer ou de silicium (figure 4.33).

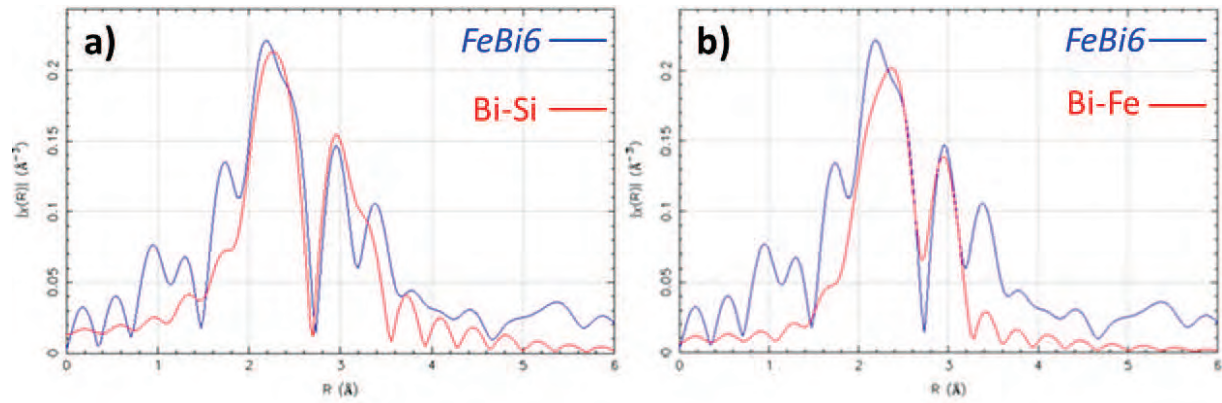


FIGURE 4.33 – Simulation de TF au seuil du Bi : a) TF FeBi6 comparé à une simulation de liaison Bi-Si b) TF FeBi6 comparé à une simulation de liaison Bi-Fe .

Comme on peut le voir les simulations de Fourier EXAFS donnent pour chaque élément (fer ou silicium) au seuil du bismuth un pic voisin de $2,5\text{\AA}$. Il n'est donc pas possible de déterminer directement l'autre élément lié au bismuth.

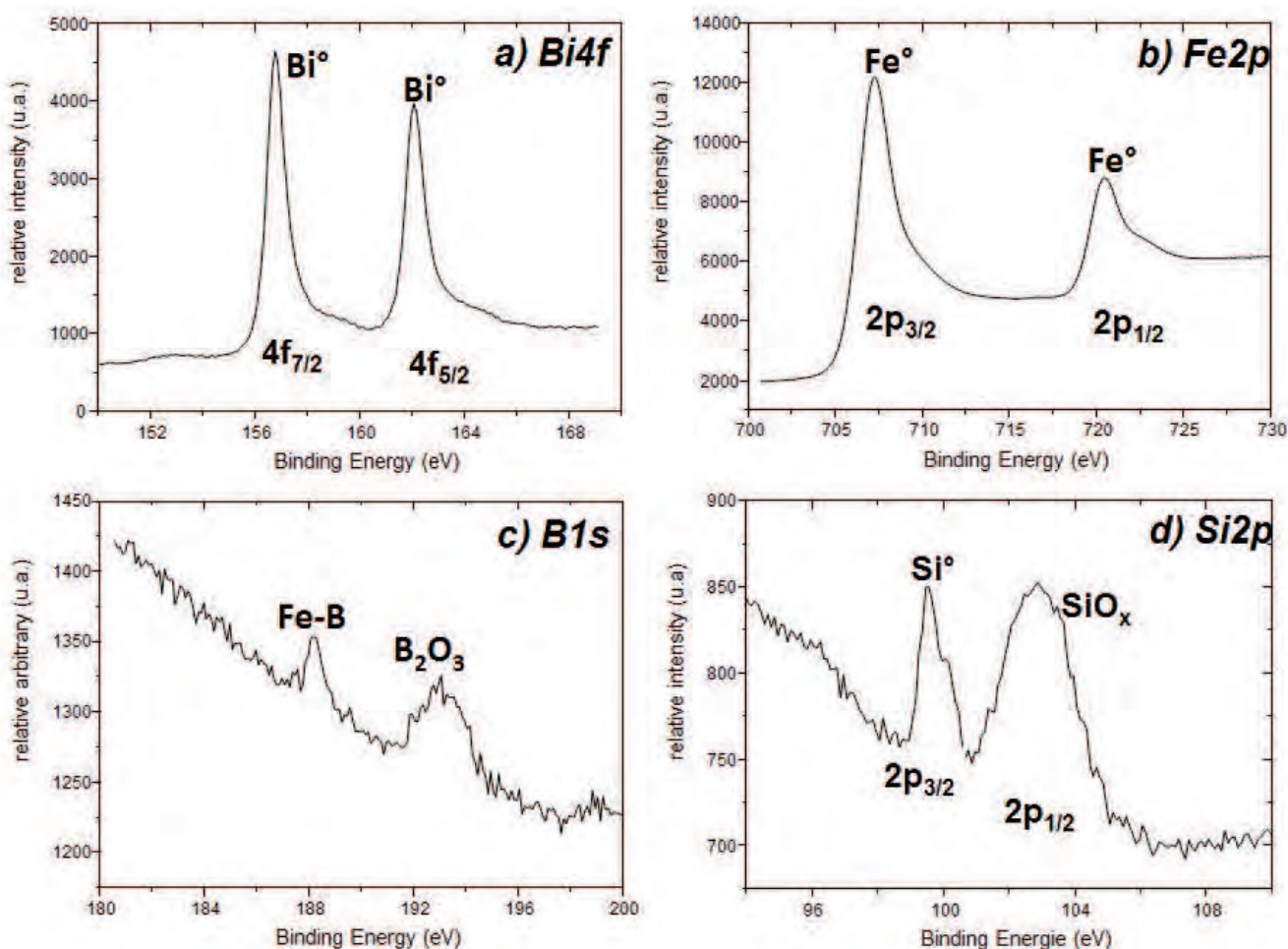


FIGURE 4.34 – Spectres XPS de Bi@Fe : a) Bi4f b) Fe2p c) B1s d) Si2p.

Nous avons donc analysé ce composé par la technique XPS, dans le but d'identifier des déplacements chimiques de certains éléments ce qui pourrait révéler l'existence de liaisons entre deux ou plusieurs espèces.

Sur la Figure 4.34, les spectres haute résolution ont été effectués dans différentes zones énergétiques. Le pic d'ionisation Bi4f (Figure 4.34a) affiche un doublet bien défini $4f_{7/2-5/2}$ à 157.0 eV - 162.2 eV, significatif de l'état métallique Bi° [1]. Le pic énergétique spécifique du fer (Fe2p) correspond à un doublet $2p_{3/2-1/2}$ à 707.1 eV - 720.3 eV clairement attribué à un environnement non-oxydé. La forme asymétrique du profil expérimental et l'absence de satellites confirment cette attribution. Le fer résiste à l'oxydation malgré sa localisation en surface des nanosphères. N'ayant pas d'explication probante vis à vis de cette résistance à l'oxydation, les différents pics énergétiques des éléments présents dans le composé ont été analysés. Dans le processus de réaction du composé iPr_2NHBH_3 , facilement déshydrogénisable, est utilisé comme agent réducteur ; le bore pourrait donc être introduit dans le composé. Par ailleurs, rappelons que l'excès d'HMDS pourrait également produire une source de silicium. L'analyse du pic de base du bore (B1s) a donc été effectuée afin de mieux comprendre l'état résiduel des sous-produits

suite à cette décomposition. La Figure 4.34c présente deux composantes avec des énergies de liaisons nettement différentes. Le pic majeur à 193.2 eV correspond à un environnement oxyde (comme B_2O_3). La petite composante à 188.2 eV, correspond à un environnement inhabituel du bore.

Cette énergie de liaison a été comparée à celle observée dans un alliage de référence FeB et correspond à une empreinte spécifique d'une liaison Fe-B. A la lumière de ces résultats, et compte tenu de la quantité de bore dans l'environnement Fe-B (environ 1,5% at.), ces résultats suggèrent une insertion de bore dans le réseau cubique centré du fer. Cela confirme donc les conclusions tirées des spectres EXAFS qui présentaient deux phases au seuil du fer : une phase cubique centrée et une phase ploytétraédrique attribuable à un environnement fer-bore. Le pic énergétique du silicium (Si2p) (Figure 4.34d) présente un doublet intense (102.6eV-103.6eV) associée à un environnement de silicium oxydé. A plus basse énergie on distingue également un autre doublet à 99.5 eV - 100.2 eV (Figure 4.34d). Ce doublet serait attribué à du silicium métallique. En effet ces valeurs sont caractéristiques du Silicium métal et sont clairement distinctes de celles d'un alliage référence ferrosilicium, pour lesquels nous avons identifié un doublet Si2p à 100.1 eV - 101.2 eV. Par conséquent, ces résultats mettent en évidence des traces de composés organiques provenant du précurseur et/ou de la décomposition d'HDMS mais également une décomposition de l' iPr_2NHBH_3 libérant ainsi des atomes de bore.

En outre, l'énergie de liaison du Carbone (C1s) à 283.4eV (Tableau 1) révèle la présence d'un carbure métallique (Fe-C ou Bi-C).

Core levels	Bi@Fe core-shell	
	BE (FWHM)	at. %
C 1s	283.4 (0.9)	3.4
	285.0 (1.6)	15.9
	286.8 (2.5)	7.4
	530.7 (2.3)	17.6
O 1s	532.7 (2.3)	2.0
Si 2p _{3/2,1/2}	99.5-100.2 (0.7) (0.7)	1.7
	102.6-103.6 (1.5) (1.5)	5.1
B 1s	188.2 (0.8)	1.2
	193.2 (2.0)	4.2
N 1s	397.4 (1.8)	0.8
	399.0 (2.3)	2.1
Fe 2p _{3/2,1/2}	707.1-720.3 (1.9) (1.9)	28.3
Bi 4f _{7/2,5/2}	157.0-162.3 (0.9) (0.9)	10.3

FIGURE 4.35 – Table de composition XPS du composé Bi@Fe - Les énergies de liaisons (BE : Binding Energy) sont données en eV et la largeur à mi-hauteur des pics est mentionnée entre parenthèses..

Des analyses Auger ont également été réalisées. L'image MEB (a) de la Figure 4.36 révèle la présence de particules sphériques bien définies d'un diamètre d'environ 150 nm. On observe sur ces particules une surface rugueuse représentative des nanograins de fer qui la composent. En outre, la structure core-shell peut également être observable; en effet on peut observer un léger contraste entre le noyau et la coquille. Sur la Figure 4.36 (b) la structure cœur-coquille est plus clairement observable et peut être mise en évidence par une enveloppe plus sombre que le noyau. Ceci est une indication de la présence d'élément plus lourd au sein du noyau qui peut être attribuée au bismuth tel qu'identifié par les analyses EELS ou EDS décrites précédemment. Sur la base de l'image (b), le spectre Auger a été réalisé en ciblant le faisceau d'électrons sur une seule particule (point noir sur l'image (b)). Le spectre Auger présente des transitions spécifiques Auger KLL à 265 eV, 503 eV et dans la région 585-705 eV respectivement du C, O et Fe [3]. Par ailleurs, le pic de transition Auger NVV de Bi a été détecté à 99 eV. La spectroscopie Auger est une technique qui permet de

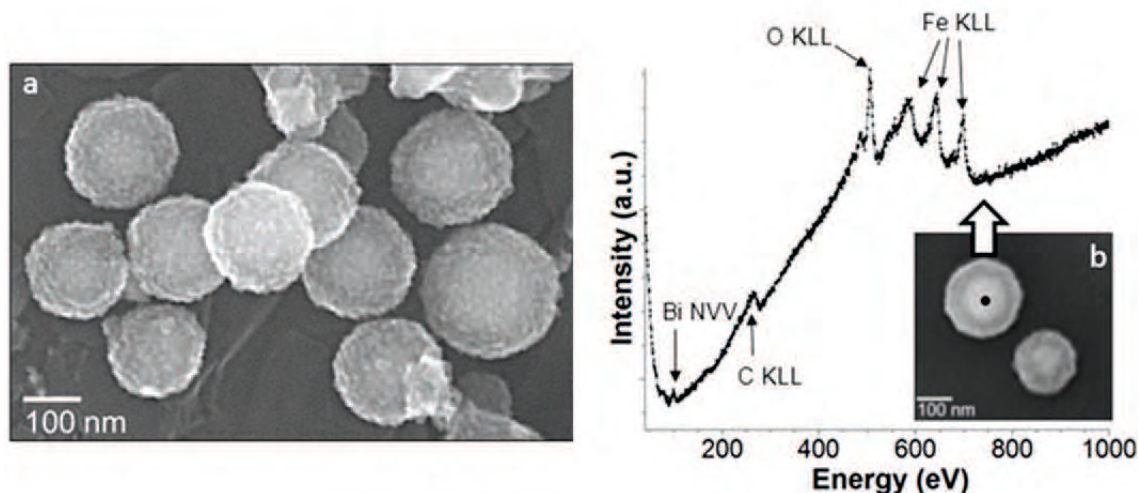


FIGURE 4.36 – a) Image SEM de nanocomposites Bi@Fe b) Spectre Auger du Bi@Fe (le point noir correspond à la zone d'analyse)..

sonder l'extrême surface de la matière (profondeur ~ 5 nm). La coquille de la particule ayant une taille avoisinant les 50 nm, l'observation d'une signature intense du fer révèle une coquille composée principalement de fer, par ailleurs la présence d'un faible taux de bismuth démontre l'inhomogénéité de la coquille. Le silicium a été également détectée (données non présentées) en petite quantité. Cette source de silicium serait attribuée à la présence de ligands, à savoir l'HMDS.

Comme pour l'échantillon précédent, l'équipe du LCC a réalisé deux mesures SQUID sur cet échantillon : une première juste après la synthèse puis une deuxième après une exposition à l'air de 24 heures. La figure 4.37 présente le cycle d'hystérésis de $FeBi6$. On observe que l'échantillon $FeBi6$ enregistré juste après synthèse présente une plus forte aimantation que celle du fer à l'état massif (typiquement 234 Am²Kg contre 218). Après une exposition à l'air l'aimantation de $FeBi6$ affiche une baisse de 14% par rapport à la valeur enregistrée juste après synthèse. Cette aimantation reste tout de même élevée (92.2% de la valeur de l'aimantation du fer à l'état massif).

4.2.5 Résumé

La figure 4.38 présente un bref résumé des synthèses réalisées en une seule étape. L'étude a

montré que la synthèse du composé $FeBi6$ donnait des particules bimétalliques de morphologies homogènes. Cependant la présence du bismuth en cœur est inattendue. Nous allons alors tenter

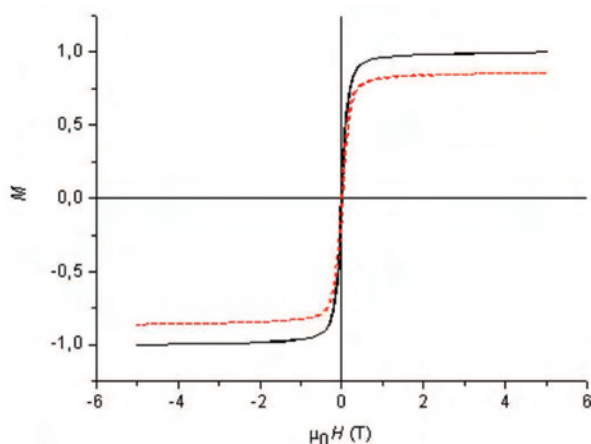


FIGURE 4.37 – Cycle d'hystérésis de FeBi6 enregistré directement après synthèse et après 24 heures d'exposition à l'air. L'aimantation est normalisée par rapport à la teneur en fer.

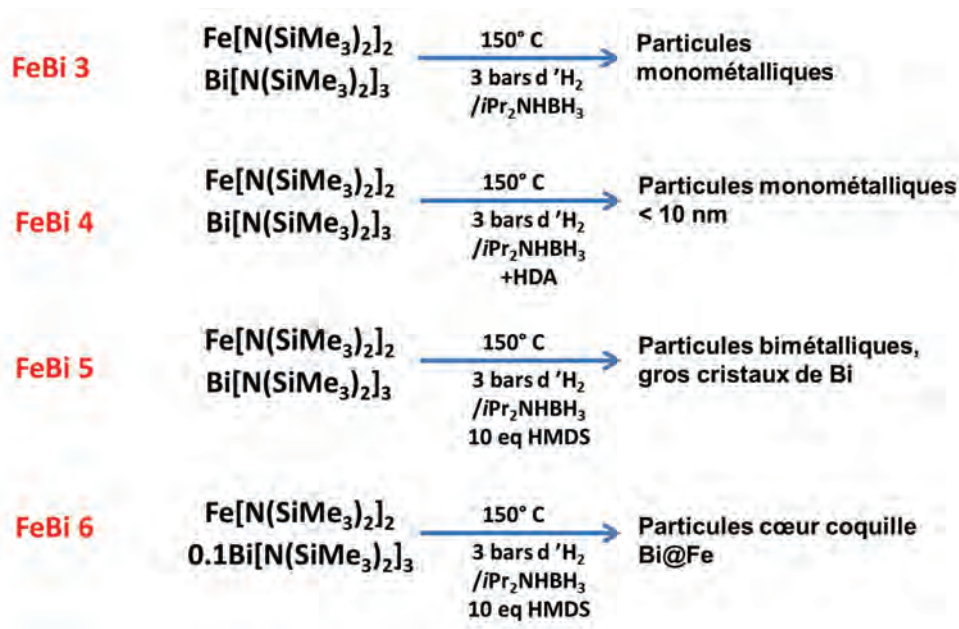


FIGURE 4.38 – schéma de synthèse des échantillons de fer-bismuth.

d'expliquer dans le chapitre suivant les différents mécanismes responsables d'un tel système.

Bibliographie

- [1] Wayne E. Morgan, Wojciech J. Stec, and John R. Van Wazer. Inner-orbital binding-energy shifts of antimony and bismuth compounds. *Inorganic Chemistry*, 12(4) :953–955, 1973.
- [2] Toru Yamashita and Peter Hayes. Analysis of xps spectra of fe2+ and fe3+ ions in oxide materials. *Applied Surface Science*, 254(8) :2441 – 2449, 2008.
- [3] Ed. CL Hedberg. *Manuel de spectroscopie Auger troisième édition*. 1995.

Chapitre 5

Analyse des mécanismes responsables de l'ordre structural

La synthèse *FeBi6* qui a permis d'obtenir des particules bi-métalliques (Bi en cœur et Fe au niveau de la coquille), consiste à réduire les deux précurseurs $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$ et **0.1 équivalent** de $Bi[N(SiMe_3)_2]_3$, en présence d'un équivalent d' iPr_2NHBH_3 (réducteur) et de 10 équivalents de HMDS, le tout placé dans de l'anisole (solvant). La température a été amenée à 110° c puis à 150° C sous 3 bars d' H_2 (se référer à la figure 5.1).

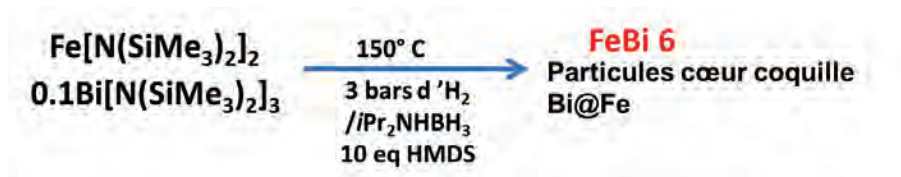


FIGURE 5.1 – Schéma de synthèse de particules cœur-coquille $Bi@Fe$.

Les différentes caractérisations de ces particules ont permis de déterminer que le fer cristallise sous deux phases : une phase polytétraédrique et une phase cubique centré. L'obtention de nanoparticules de fer de structure polytétraédrique se produit en présence de iPr_2NHBH_3 . Les analyses EXAFS ont mis en évidence une distance de 2.6Å au seuil du bismuth ce qui sous-entend la présence d'un élément plus petit que le bismuth dans le voisinage immédiat des atomes de Bi. Nous avons donc analysé de façon plus détaillée l'évolution des différents constituants lors de la synthèse. C'est l'objet de ce chapitre.

Des simulations EXAFS ont été réalisées dans le cas d'une liaison bismuth-bore (non présentées ici). Il s'avère que la valeur de cette liaison est très inférieure à la celle observée dans les cœurs coquilles (à savoir 2.6Å). En effet, selon le rayon de covalence d'un atome de bore et celui d'un atome de bismuth, la distance inter-atomique la plus courte dans le cas d'une liaison Bi-B est de l'ordre de 2.3 Å.

L'hypothèse d'une liaison Bi-B est donc écartée.

5.1 Inclusion de bore dans les nanoparticules de fer

Les expériences XPS ont permis d'identifier une liaison Fe-B dans l'échantillon *FeBi6*. Cette présence de bore amène à suspecter l'agent réducteur : l'*iPr₂NHBH₃*, seule source de bore possible lors de la synthèse. En effet l'*iPr₂NHBH₃* est un composé facilement déshydrogénisable et il est connu que les clusters de fer formés peuvent contribuer à une décomposition de l'*iPr₂NHBH₃* (cf chapitre 1). Afin de vérifier la décomposition de l'*iPr₂NHBH₃*, une synthèse a été réalisée à partir du précurseur *Fe[N(SiMe₃)₂]₂* que l'on a décomposé en présence d'*iPr₂NHBH₃* sous 3bars d'*H₂* à 150° C (figure 5.2).

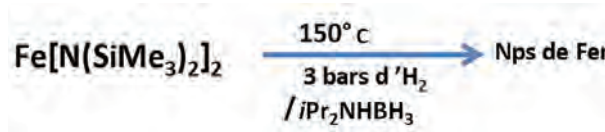


FIGURE 5.2 – Schéma de synthèse de particules de fer.

Des analyses XPS ont été réalisées sur ce composé.

La figure 5.3a présente les pics de cœur B1s et N1s d'une référence de *iPr₂NHBH₃*. La figure 5.3b présente les pics de cœur de la B1s et la N1s de ce dernier échantillon comprenant les nanoparticules de fer. L'analyse de la région B1s révèle l'existence de 3 composantes situées à 188.2 eV, 189.8 eV et 192.7 eV. Le pic situé à haute énergie (192.7 eV) correspond à un environnement oxygéné du bore comme dans l'oxyde B₂O₃. En comparant avec la référence de *iPr₂NHBH₃*, la composante située à 189.8 eV est attribuée à des environnements B-N, cette hypothèse est confortée par la présence d'un pic d'azote N1s situé à 398.7 eV et 401.4 eV, ce qui correspond parfaitement aux énergies de liaisons du pic N1s dans l'*iPr₂NHBH₃*. Comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre précédent la composante située à 188.2 eV est attribuable à des environnements **bore-fer** [1]. Par ailleurs, le pic spécifique des environnements fer-bore est en proportion plus importante que le pic associé aux environnements B-N. Cela confirme donc que *iPr₂NHBH₃* est décomposée en présence de germes de fer. La décomposition de *iPr₂NHBH₃* pourrait induire une libération de bore dans la solution et donc des inclusions de bore dans le réseau du fer.

Des expériences WAXS ont également été effectuées sur cet échantillon. La figure 5.4 présente le diffractogramme du composé de fer en présence d'*iPr₂NHBH₃* ainsi que les pics de diffraction d'un alliage référence Fe₂B. On observe ainsi que les différents pics de la référence sont en adéquation avec ceux de notre composé. Par ailleurs il n'y a pas de pic notable caractéristique d'un fer α à 28°. Cette analyse montre que le composé de fer synthétisé en présence d'*iPr₂NHBH₃* présente toutes les caractéristiques d'un alliage fer-bore. Cette analyse WAXS confirme donc les analyses XPS sur la présence de liaisons fer-bore.

De plus, dans le chapitre précédent nous avons observé que chaque synthèse de nanoparticules de fer réalisée en présence de *iPr₂NHBH₃* donnaient des nanoparticules cristallisant dans une phase *polytétraédrique*. On peut donc établir une corrélation entre la phase polytétraédrique et la présence de bore dans le réseau du fer.

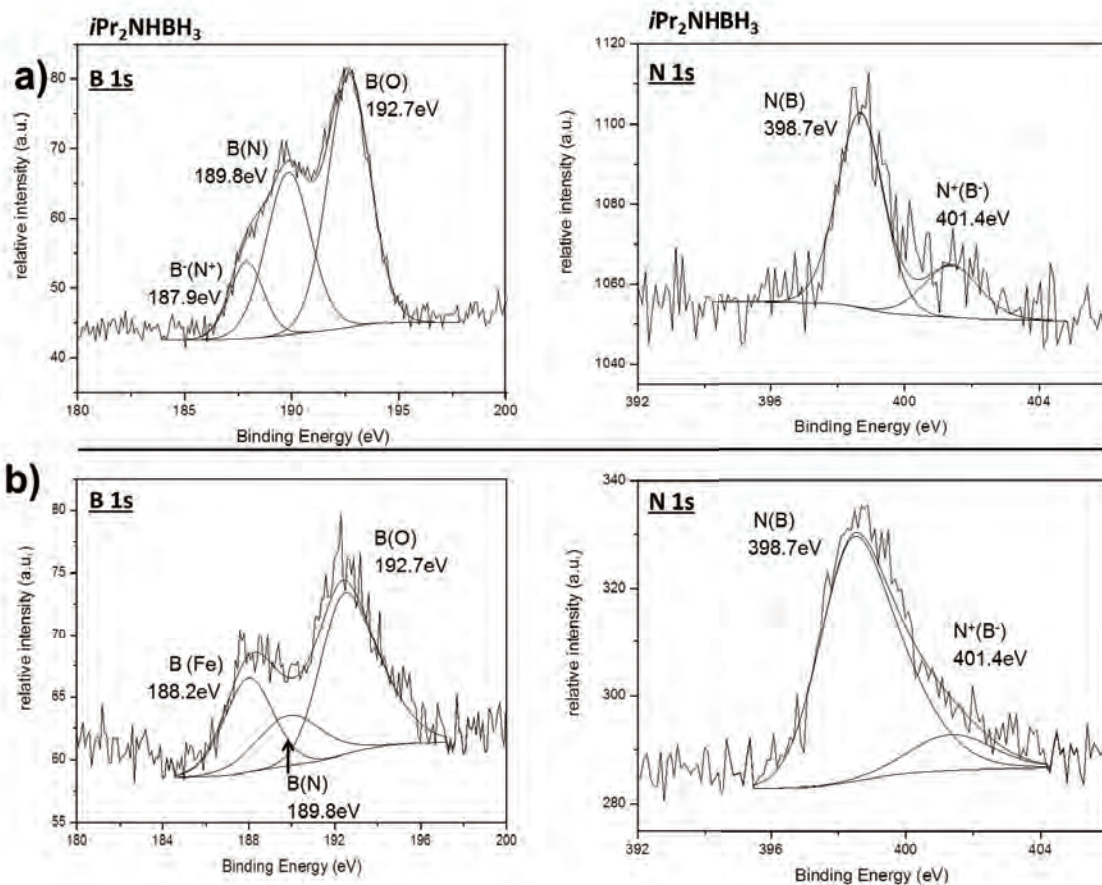


FIGURE 5.3 – Spectres XPS :

a) B1s et N1s de iPr_2NHBH_3 - b) B1s et N1s du composé fer

(présence de iPr_2NHBH_2 compte tenu de la deshydrogénation partielle de iPr_2NHBH_3).

La présence d'alliage fer-bore pourrait expliquer la résistance à l'oxydation des particules bi-métalliques Bi@Fe ($FeBi6$, synthétisé en présence de iPr_2NHBH_3). Pour cela, des analyses EXAFS ont été menées sur le composé fer-bore (fer + iPr_2NHBH_3).

La figure 5.5 présente la TF de la fonction EXAFS d'un composé fer-bore ainsi qu'une feuille référence de fer α . Le premier pic du composé Fe + iPr_2NHBH_3 se situe à 2.1Å (après une correction de phase de 0.2Å). Ce premier pic correspond à la distance inter-atomique la plus courte au seuil d'un atome de fer. Les différents pics du composé "fer + iPr_2NHBH_3 " ne correspondent pas à la référence de fer cubique centré, mais à une phase polytétraédrique.

Le composé "fer + iPr_2NHBH_3 " a ensuite été exposé à l'air pendant plusieurs heures. La courbe verte sur la figure 5.5 correspond à la TF de la fonction EXAFS du composé oxydé. On observe ainsi que le premier pic apparaît aux distances spécifiques d'un fer lié à un environnement d'oxyde.

Les expériences EXAFS montrent que les nanoparticules de fer synthétisées en présence de iPr_2NHBH_3 ne résistent pas à l'oxydation. Le bore n'est donc pas responsable de la résistance

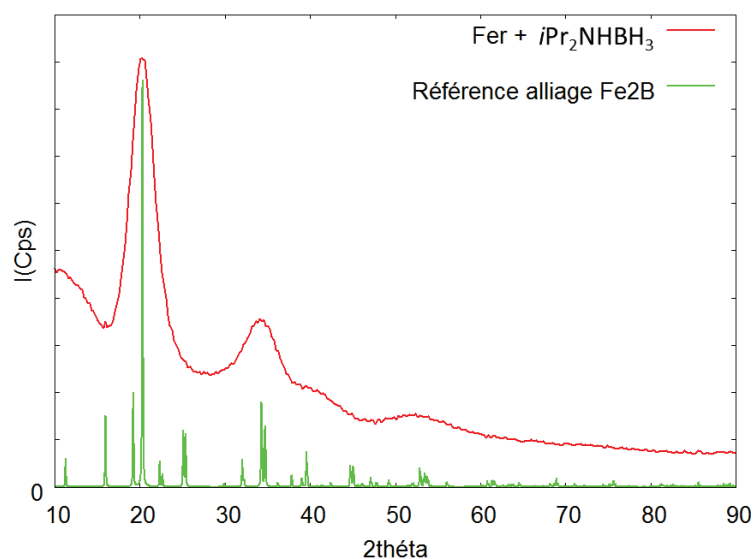


FIGURE 5.4 – Diffractogramme WAXS d'un composé fer + iPr_2NHBH_3 - Les pics de diffraction d'un système Fe_2B sont représentés en vert..

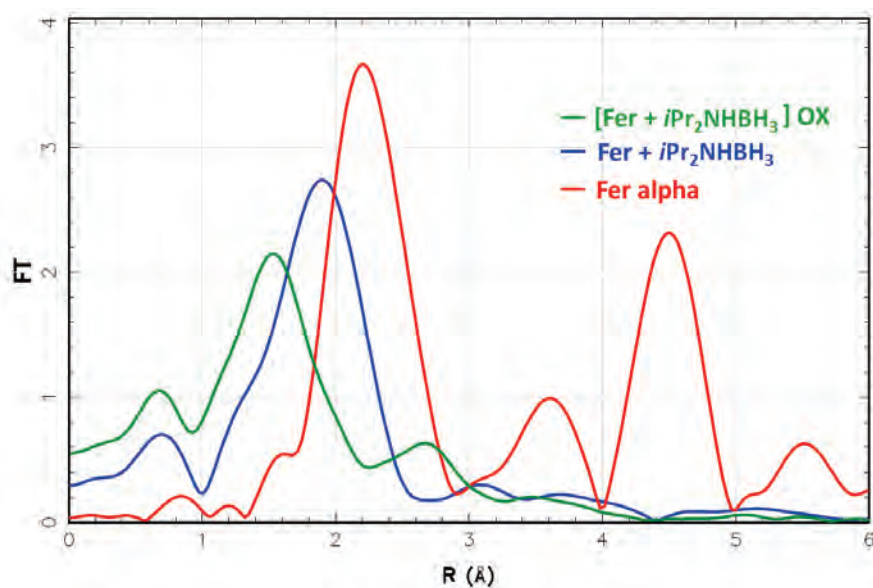


FIGURE 5.5 – Transformée de Fourier de la fonction EXAFS.

à l'oxydation des particules bi-métalliques $Bi@Fe$ contenues dans l'échantillon $FeBi6$.

5.2 Evolution de HMDS dans la synthèse

Le ligand HMDS (voir figure 5.6) est en quantité très importante dans la synthèse $FeBi6$. Le ligand et les précurseurs contiennent du silicium.

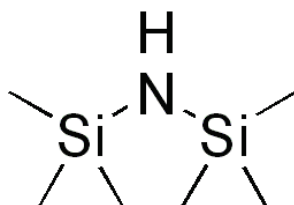


FIGURE 5.6 – Représentation d'une molécule hexamethyldisilazane (HMDS).

Un échantillon de HMDS pur a été analysé par XPS.

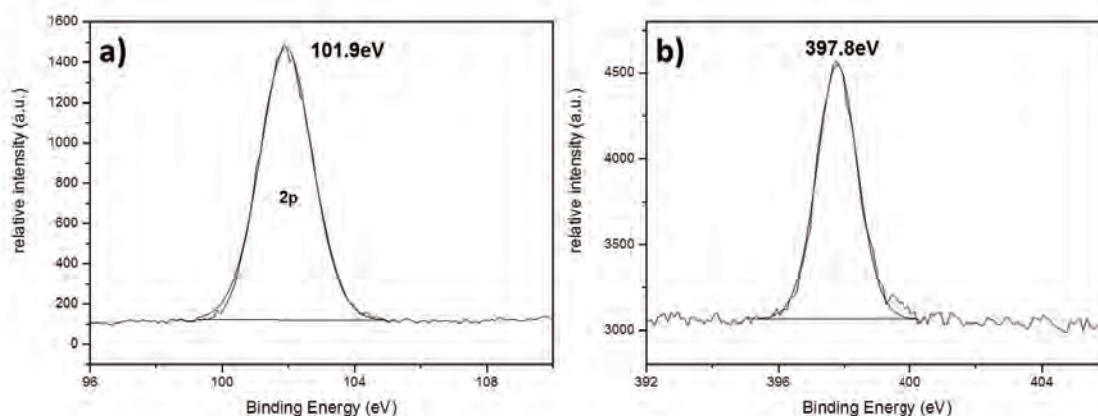


FIGURE 5.7 – Spectre XPS de l'HMDS : a) Si2p et b) N1s.

La figure 5.7 présente les analyses des pics Si2p et N1s. Le pic Si2p présente une seule composante bien définie à 101.9 eV, ce pic est attribué à des environnements Si(C) ou Si(N). Le pic N1s, situé à 397.8 eV correspond à un azote lié à du silicium.

Des analyses XPS ont été effectuées sur le composé *FeBi6* (cœur-coquille).

La figure 5.8 présente le spectre Si2p de l'échantillon *FeBi6* avec deux pics désommés en deux composantes $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$. Le doublet à haute énergie de liaison ($El_{Si2p_{3/2}} = 101.7$ eV) correspond à du silicium environné d'oxygène (type SiO_x). L'autre doublet ($El_{Si2p_{3/2}} = 99$ eV) ne correspond pas à la signature HMDS ; il est attribuable à du silicium métal (sans pouvoir exclure un alliage Bi-Si compte tenu du manque de donnée de référence).

Aucune base de référence d'environnements bismuth silicium n'existant dans la littérature, la liaison à 99.0 eV correspond soit à du silicium métal soit à un alliage Bi-Si.

Deux composés ont alors été synthétisés dans le but de déterminer la cause de la décomposition de l'HMDS. Un **composé 1**, comprenant le précurseur de fer que l'on décompose à 150° C sous H_2 en présence de HMDS et un **composé 2** comprenant un précurseur de bismuth que l'on décompose également à 150° C sous H_2 toujours en présence d'HMDS.

Les analyses XPS de ces deux composés (non représentées ici) ont révélé l'existence de com-

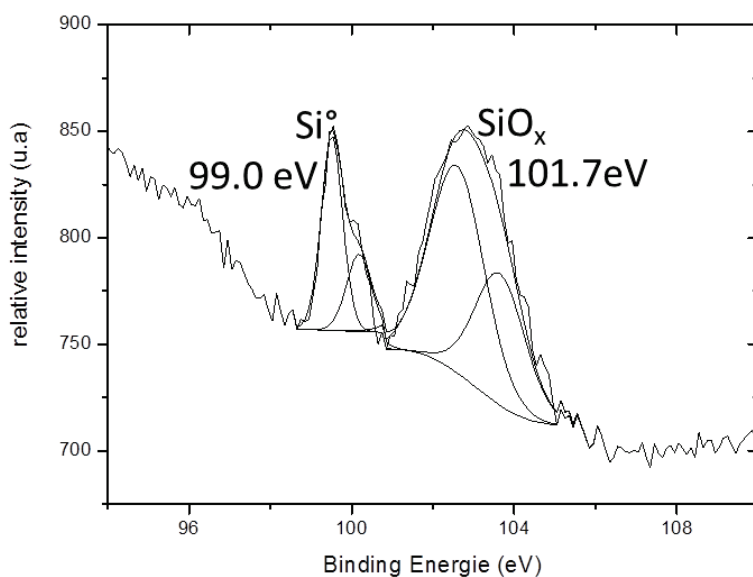


FIGURE 5.8 – Spectres XPS : $Si2p$ de l'échantillon $FeBi6$.

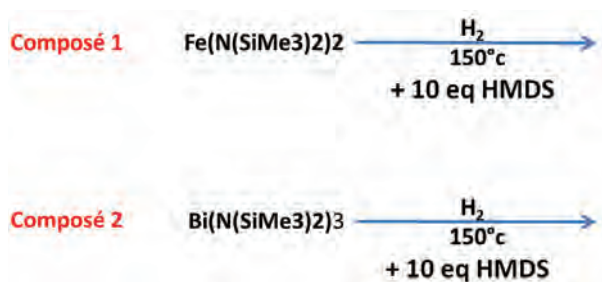


FIGURE 5.9 – Schéma de synthèses des deux composés.

posantes spécifiques du silicium métallique (au seuil de la $Si2p$) ainsi que les composantes spécifiques d'une liaison $Si(C)$ ou $Si(N)$. Ainsi, que ce soit en présence du précurseur de fer ou du précurseur de bismuth nous avons retrouvé une certaine quantité de Si° .

Il est possible que, ce composé étant extrêmement sensible à la température, la montée en température à $150^\circ C$ soit responsable de cette décomposition partielle de HMDS.

Cette décomposition provoque une libération d'atomes de silicium lors de la synthèse. De plus le silicium, tout comme le fer, a toutes les caractéristiques pour former des liaisons de l'ordre de 2.6\AA avec un atome de Bismuth (liaison identifiée au seuil du bismuth pour l'échantillon $FeBi6$ de type cœur coquille).

5.3 Origine de la formation de l'ordre chimique Bi@Fe

Nous avons analysé des composés à différentes étapes de synthèse (synthèse type *FeBi6*). La figure 5.10 présente les différents composés (S1 à S5) aux différentes étapes de la synthèse, le composé *FeBi6* correspondant à l'échantillon S4. L'échantillon **S1** correspond à du précurseur

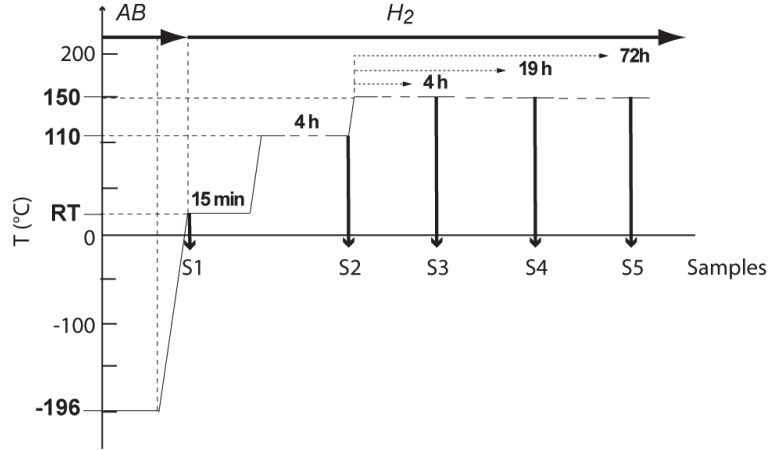


FIGURE 5.10 – Schéma de synthèse et des échantillons collectés lors de différentes étapes, numérotées de S1 à S5.

de fer et de bismuth en présence d'*iPr*₂NHBBH₃. L'échantillon est prélevé après retour à la température ambiante. A ce stade le précurseur de fer est censé avoir été décomposé par l'*iPr*₂NHBBH₃, on s'attend donc à observer des germes de fer et le précurseur de bismuth. Les précurseurs Fe(N(SiMe₃)₂)₂ et Bi(N(SiMe₃)₂)₃ ont tout d'abord été analysés par XPS pour préciser les énergies de liaisons des pics de cœur Fe2p et Bi4f dans le but d'identifier leur trace dans les différentes étapes de synthèse. La figure 5.11 présente les spectres XPS Bi4f et N1s

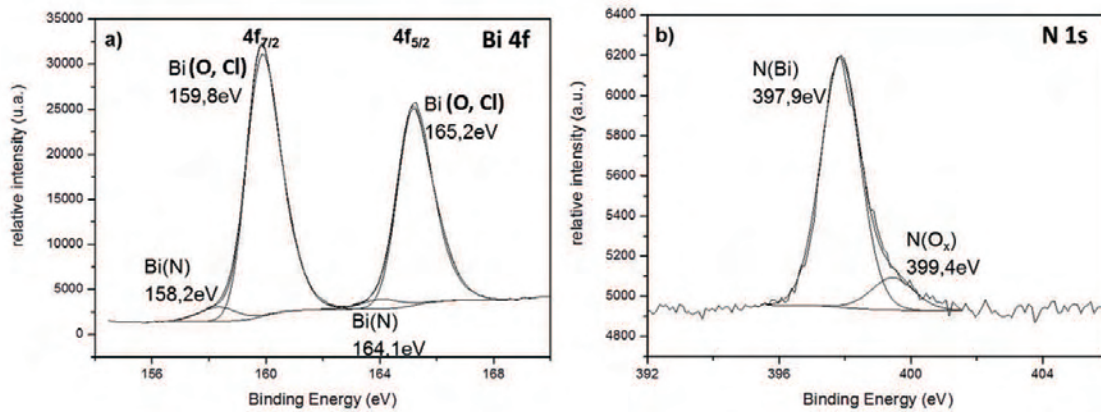


FIGURE 5.11 – Spectre XPS d'amidure de bismuth : a) Bi4f et b) N1s .

de l'amidure de bismuth. Le pic Bi4f correspond à un doublet majoritaire caractéristique d'un environnement oxychloré du bismuth (E_L Bi4f_{7/2} 159.8 eV) ainsi qu'une petite composante à

158.2 eV. Cette énergie de liaison correspond à la valeur reportée dans une récente publication concernant les environnements Bi-N [2]. Ce résultat révèle que la signature du précurseur de bismuth est clairement différente de celle du bismuth métal ($E_L \text{ Bi}4f_{7/2}$: 157. eV). Le pic d'azote N1s présente deux composantes à 397.9 eV et à 399.4 eV que l'on attribue respectivement à des environnements N(Bi) et N(O).

Concernant l'amidure de fer (figure 5.12), le pic Fe2p présente un doublet caractéristique

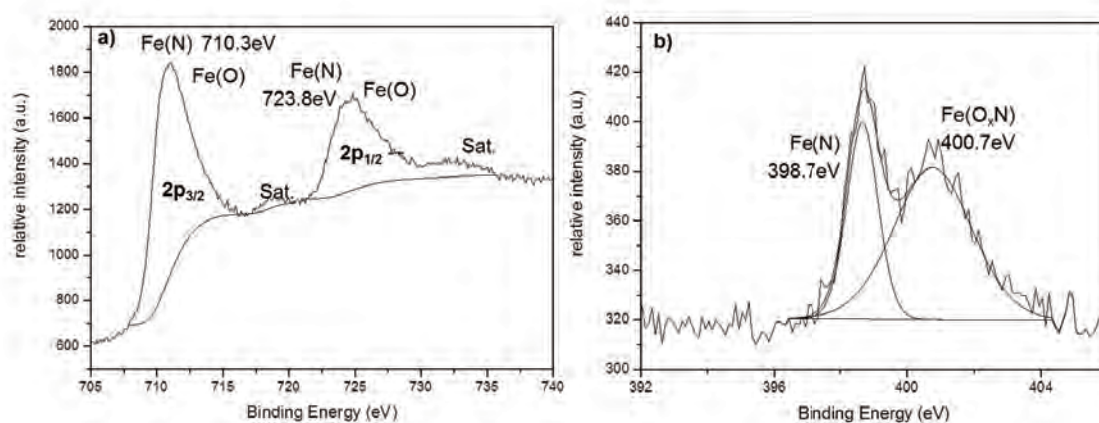


FIGURE 5.12 – Spectre XPS d'amidure de Fe : a) Fe2p et b) N1s .

Fe2p_{3/2} Fe2p_{1/2} aux environs de 710.3 eV et 723.8 eV qui recouvre vraisemblablement la signature d'environnements du fer type Fe(N) [2] et Fe(O) [3]. Le pic N1s met en évidence deux composantes caractéristiques d'un environnement métallique (Fe) et d'un environnement oxygéné.

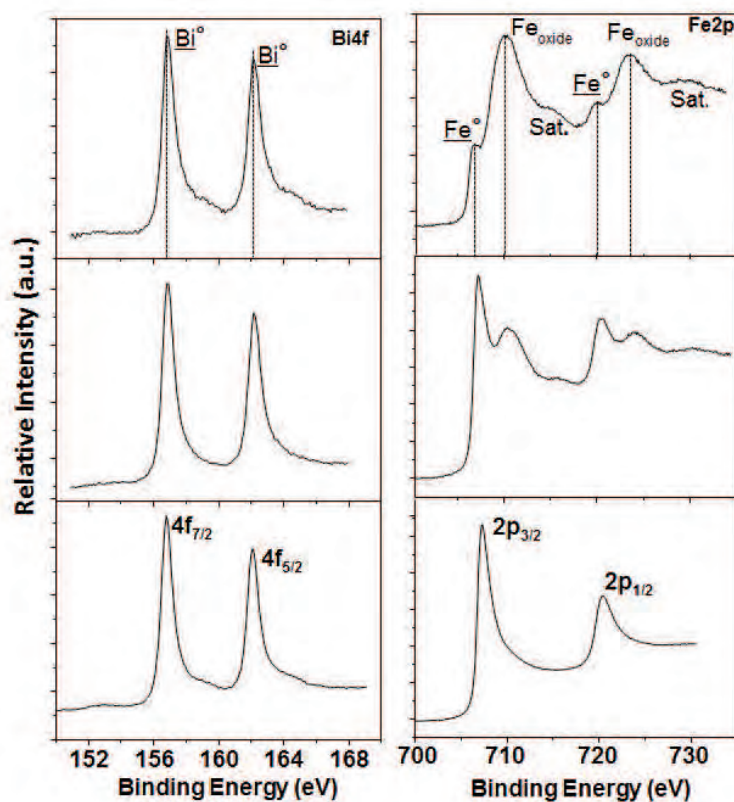


FIGURE 5.13 – Évolutions des spectres XPS des régions Bi-4f et Fe-2p selon les différentes étapes de la synthèse. En haut : le composé S1 est en présence d'amine-borane, au milieu : le composé S2 après 4h à 110° C sous dihydrogène, en bas : composé S4 après 19h à 150° C sous dihydrogène- Les symboles $\underline{\text{Bi}}^\circ$ et $\underline{\text{Fe}}^\circ$ ont été choisis pour associer état métallique ou alliage Bi-Fe. .

Les différents composés collectés à chaque étape de la synthèse ont été analysés par XPS. La figure 5.13 présente les spectres haute résolution des pics d'ionisation Bi4f et Fe2p à différentes étapes (S1, S2 et S4). Les pics Bi4f révèlent, dans les trois cas, un doublet bien défini $4f_{7/2} - 4f_{5/2}$ à 157 eV et 162.2 eV. Or en comparant avec la référence amidure de bismuth, aucune trace de la composante Bi-N attendue à 158.2 eV n'est observée. Cela prouve que le précurseur de bismuth s'est décomposé dès l'étape S1.

On ne peut pas conclure formellement sur la présence de Bi métal dès S1 en l'absence de référence Bi-Fe. Néanmoins, ce résultat prouve que **le précurseur de bismuth est réduit dès le début de la synthèse** et non pas à 150° C sous H₂ comme prévu.

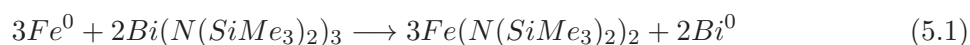
En parallèle, les pics d'ionisation du fer révèlent une évolution lente de S1 à S4. Le fer est essentiellement dans un état oxydé à température ambiante (S1) alors qu'une composante intense de fer métallique est observée en S2 (après 4 heures sous H₂ à 110° C). Le composé S3 (non représenté ici) possède également les mêmes caractéristiques que le composé S2. Finalement, ce n'est qu'en S4 que le pic de coeur Fe2p présentent un doublet à 707.1eV-720.3eV que l'on peut assigner clairement à un environnement non oxydé (métallique) (S4, après 19 heures sous H₂ à 150° C).

Les états d'oxydation du fer observés dans les étapes précédentes (S1-S3) de la synthèse sont probablement reliés à la forte réactivité de l'amidure de fer (précurseur) avec l'oxygène. En effet, aucune trace d'oxydation au niveau du fer n'est observée en S4, cela signifie que l'environnement oxydé du fer dans les étapes précédentes est dû à la présence du précurseur de fer présent jusqu'à l'étape S3.

En effet, l'échantillon S5 (non représenté ici) présente au niveau du fer les mêmes caractéristiques que le composé S4 (fer métallique).

Ces différents résultats permettent de conclure que la mise en présence des deux précurseurs dans la solution dès le début de la synthèse favorise nettement **la décomposition du précurseur de bismuth**.

Ainsi, les atomes de fer "Fe°" résultant de la réduction rapide du précurseur de fer par l'*iPr*₂NHBBH₃ vont réduire le précurseur de bismuth selon **le processus de transmetalation** suivant :



Ce processus régénère le précurseur de fer dans le milieu tant qu'il subsiste du précurseur de bismuth à réduire.

Dans la première étape de synthèse (S1), le précurseur de fer agit comme un catalyseur pour la réduction du précurseur de bismuth. Le précurseur de bismuth est alors rapidement décomposé (le ratio Bi/Fe est de 1/8), les germes de fer libérés dans la solution deviennent stables et peuvent croître pour former des nanoparticules (d'où l'augmentation du pic de fer métallique en XPS dans S2).

La même séquence d'échantillons a été analysée en utilisant les techniques WAXS et EXAFS.

La figure 5.14a présente les différents diffractogrammes WAXS des composés S1 à S5, on remarque ainsi une allure caractéristique d'un amorphe de S1 à S3. Ce n'est qu'en S4 que l'on peut observer à 20° un petit pic fortement compatible avec la structure Fe cc. À la même

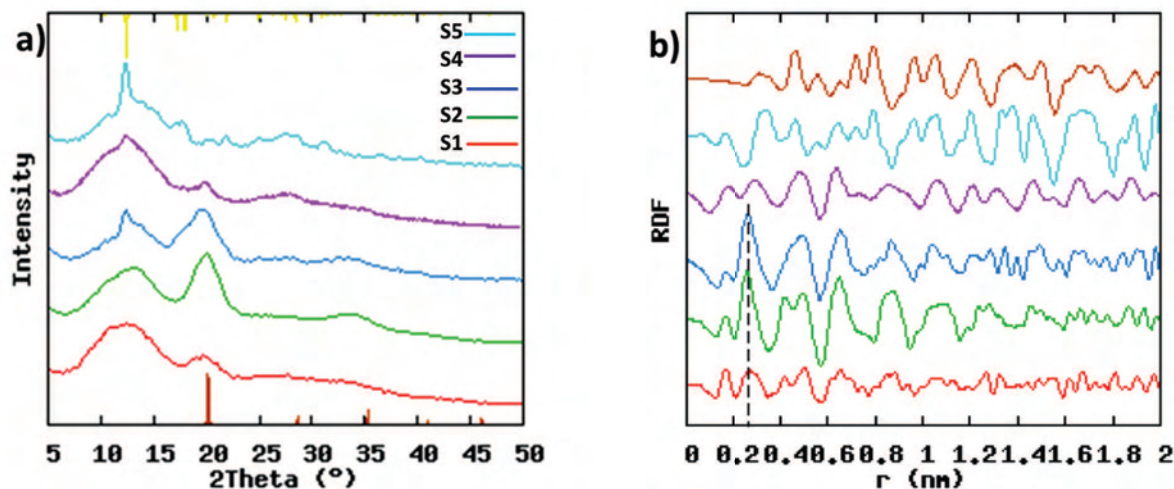


FIGURE 5.14 – a) diffractogramme WAXS - b) fonction de distribution radiale WAXS
De bas en haut de S1 à S5. .

étape, la cristallisation du bismuth peut également être suspecté à 12° . S5 est dominée par le modèle rhomboédrique du bismuth, ce résultat est une preuve de la présence de gros cristaux de bismuth.

La fonction de distribution radiale (RDF) (figure 5.14b) fournit de plus amples informations : de S1 à S3, on observe des distances bien définies présentant une phase différente de celle du fer et du bismuth. Puisque les amplitudes dans la RDF sont fortement reliées aux numéros atomiques des atomes, on doit s'attendre à observer des distances relatives aux atomes de Bi, même pour une concentration relativement faible en métal. Le pic principal situé à 0,26 nm est une distance (indiquée par une barre verticale) tout à fait compatible avec une liaison Bi-Fe (ou Bi-Si). A l'étape suivante, le pic situé à cette distance diminue fortement et à S5, nous pouvons observer la distance spécifique d'une liaison simple Bi-Bi à 0,31 nm, les distances suivantes étant également en accord avec la structure de bismuth dans le massif. Cela indique clairement qu'un matériau amorphe apparaît très tôt dans la synthèse et que la production de gros cristaux de bismuth métallique est un processus long. En ce qui concerne le fer, on n'observe pas clairement de pic de diffraction avant S4, et la plupart de ces pics coïncident avec ceux de bismuth. En conséquence, rien ne peut être conclu pour S5.

Des analyses EXAFS ont également été effectuées sur tous les échantillons (sauf S5).

La figure 5.15 présente l'évolution des Transformées de Fourier non corrigées (FT) des fonctions EXAFS au niveau des seuils du fer et du bismuth. L'étude au seuil du fer nous fournit des informations limitées : sur toutes les étapes, un seul pic large peut être observé. Un changement important peut toutefois être noté en S1, en effet on observe un pic correspondant à des distances encore plus courtes, cela signifie que le fer est lié en grande proportion à des éléments légers.

En effet, au niveau du XANES aucune trace d'oxydation n'est révélée, ce qui signifie que l'élément léger lié au fer est l'azote. Cette analyse démontre la présence de précurseur de fer en S1 en accord avec les analyses XPS.

Les composés (S2 à S4), révèlent un profil cohérent avec l'inclusion d'atomes de bore, on observe

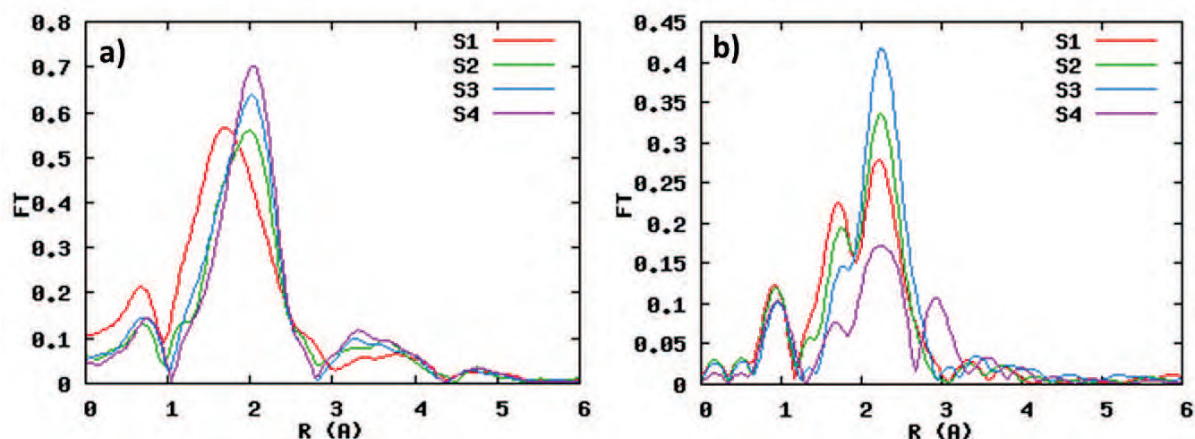


FIGURE 5.15 – a) Transformée de Fourier de la fonction EXAFS au seuil du fer - b) TF EXAFS au seuil du bismuth . .

en effet un pic situé à 2.2 Å. L'étude au seuil du bismuth confirme le processus : le pic situé à 2.2 Å (non corrigé), déjà observé en WAXS, peut être observé dès l'étape S1. Cela indique que le bismuth n'est pas dans son état moléculaire (comme il l'est dans le précurseur). En accord avec le processus de transmetallation le précurseur de bismuth est bien réduit dès S1.

Cependant en S1, nous n'observons pas de distance du bismuth métal (3.1 Å). Cette distance, déjà observée dans les coquilles *FeBi6*, doit correspondre donc à un bismuth lié à un atome de fer (ou de silicium). Or à ce stade de la synthèse, les précurseurs de fer et de bismuth sont placés à la température de l'azote liquide puis à température ambiante. Nous avons conclu précédemment que seule la montée en température (au-delà de 100° C) provoquait la décomposition de HMDS. Donc au niveau de l'étape S1, HMDS n'est pas décomposée, autrement dit aucun atome de silicium n'est libéré à ce stade.

Cette distance correspond donc à **un atome de bismuth environné de fer**. En S2, on observe la croissance de l'alliage bismuth-fer. En S3, on observe la seule phase de l'alliage Bi-Fe, tandis qu'en S4, on peut noter une diminution de la proportion de l'alliage Bi-Fe avec apparition du pic du bismuth métallique (en accord avec les analyses WAXS). Cette évolution indique clairement que l'environnement mixte observé dans S4 est en fait lié à un mélange de bismuth métallique pur et d'**un alliage BiFe**.

Des analyses TEM ont également été réalisées sur les échantillons S2, S3 et S4. Sur la figure 5.16, à l'étape S2, on observe un agrégat et des nanograins de l'ordre de 3 nm. En corrélant ces analyses avec celles du WAXS, EXAFS et XPS, on peut conclure que ces agrégats correspondent à un mélange d'alliage Bi-Fe et de nanograins de fer. Les nanograins dispersés sur la peau de carbone sont des nanograins de fer. En S3 nous observons beaucoup moins de nanograins dispersés en dehors des agrégats. La morphologie des agrégats s'oriente un peu plus vers celle des nanosphères. Ces analyses confirment également que ce sont bien les nanograins de fer que l'on observe à la surface des particules de *FeBi6*. Enfin, en S4 nous pouvons clairement observer une particule cœur coquille, composé d'une coquille de nanograins de fer, et d'un cœur comprenant du bismuth métal et un alliage Bi-Fe.

Dans le chapitre précédent, les différentes caractérisations de S4 ont montré que le fer cristal-

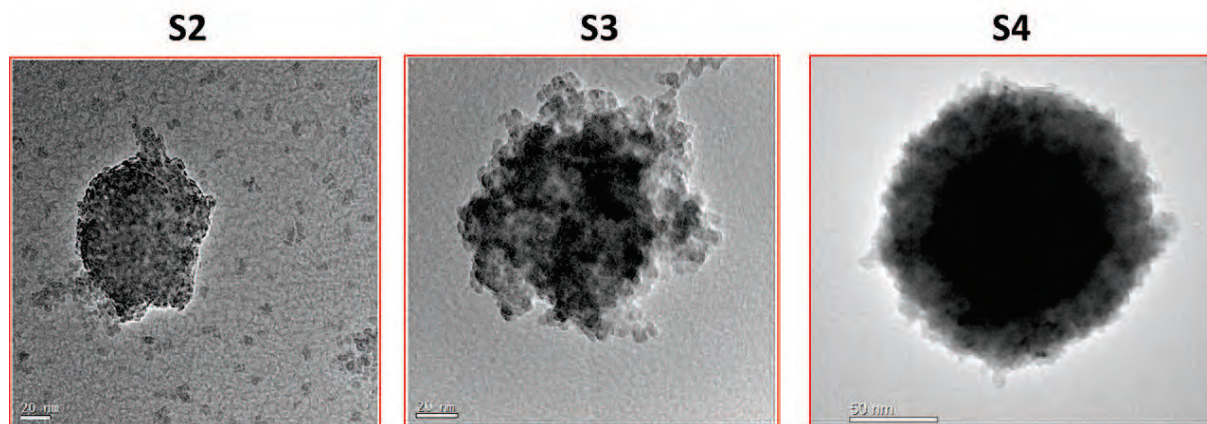


FIGURE 5.16 – *Evolution de la morphologie des nanosphères lors de différentes étapes de synthèses.*

lise sous deux phases : polytétraédrique et cubique centré.

On a également observé que les nanograins de fer cristallisant dans la structure polytétraédrique possèdent des inclusions de bore. Ainsi, les nanograins de fer composant la coquille de S4, ont une structure polytétraédrique. Cependant, la phase cubique centrée est également observée, de plus, les diverses analyses au cours de notre projet ont démontré que le fer ne cristallise dans la structure cubique centré qu'en présence de bismuth. Nous pensons alors, en s'appuyant sur les analyses de S1 à S3, que dès le début de la synthèse un alliage Bi-Fe est formé puis il se produit une démixion du fait de la montée en température sous H_2 . En effet, le composé S4 contient une phase typique d'un alliage fer-bismuth, une phase rhomboédrique du bismuth (en quantité moins importante) ainsi qu'une phase cubique centré pour le fer. L'échantillon S5 fait apparaître en WAXS des pics de diffraction bien définis typique de gros cristaux. Cela semble donc cohérent avec l'hypothèse d'une démixion qui serait totale en S5.

Nous pouvons ainsi résumer les différents mécanismes de croissance de Bi@Fe :

la transmetallation induit une décomposition du précurseur de bismuth dès la libération des atomes de fer. Le fer en quantité nettement supérieure au bismuth va se lier au bismuth. Une fois l'alliage formé, le précurseur de fer va être réduit totalement par iPr_2NHBH_3 et former des nanograins de fer comprenant des inclusions de bore. Au cours de la synthèse, la montée en température durant près de 19 heures à 110 puis à 150 ° C va entraîner une migration de ces nanograins vers l'alliage Fe-Bi. Enfin, du fait de cette montée en température sous dihydrogène, une démixion va alors se produire, libérant ainsi des atomes de fer qui vont alors cristalliser dans la structure cubique centré.

Bibliographie

- [1] David J. Joyner, Oliver Johnson, and David M. Hercules. A study of the iron borides. 1. electron spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 102(6) :1910–1917, 1980.
- [2] Hung-Chuan Mai, Tsung-Eong Hsieh, Shiang-Yao Jeng, Chong-Ming Chen, and Jen-Long Wang. Microstructure and recording mechanism of Bi-Fe-(N) layer for high-density write-once optical disk. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 92(2), JAN 14 2008.
- [3] Myrtil L. Kahn, Arnaud Glaria, Carole Pages, Miguel Monge, Lena Saint Macary, Andre Maisonnat, and Bruno Chaudret. Organometallic chemistry : an alternative approach towards metal oxide nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, 19 :4044–4060, 2009.

Conclusion

Les matériaux de très petite taille possèdent des propriétés bien spécifiques, souvent semblables à celles du massif mais exacerbées et parfois totalement nouvelles. Ainsi, la mise en relation de deux matériaux à l'échelle nanométrique va considérablement augmenter l'éventail de ces propriétés et créer de nouvelles fonctionnalités.

Maîtriser ces propriétés requiert une description aussi précise que possible de leur organisation, non seulement globale pour contrôler leurs interactions, mais, plus essentiellement encore, interne à une particule. L'analyse de l'organisation des nanoparticules bimétalliques à ces différentes échelles a été centré sur le système fer-bismuth.

Pour mener à bien ce travail, nous avons dû mettre en œuvre une combinaison de techniques d'analyses structurales HREM, WAXS et EXAFS et d'analyses chimiques EELS, EDS, XPS et Auger.

Le choix du système fer-bismuth a été motivé par l'intérêt d'associer deux métaux non miscibles avec des propriétés très différentes au sein d'un même nano-objet. Les particules de fer synthétisées par une méthode de décomposition chimique dans des conditions douces sont connues pour posséder une plus forte aimantation que celle du fer à l'état massif. Le bismuth, élément non magnétique, présente d'importants effets de taille qui font évoluer ses propriétés. Une seconde motivation pour l'étude de ce système était la possibilité d'obtenir une distribution cœur coquille en se fondant sur les différentes règles de ségrégation de surface dans les alliages. En effet, le bismuth est un élément plus gros que le fer et possède une énergie de cohésion plus faible que celle du fer. Ainsi, de nombreuses conditions sont réunies pour favoriser une ségrégation du bismuth en surface. L'étude structurale et chimique que nous avons développée vise à confirmer ou infirmer ces hypothèses.

Les résultats WAXS, EXAFS et HREM ont clairement montré une évolution de la *structure* des particules de fer en fonction des conditions de la synthèse.

Les nanoparticules de fer, synthétisées en l'absence de bismuth, présentent une phase polytétraédrique lorsque le réducteur est l' iPr_2NHBH_3 . Les analyses XPS ont par ailleurs mis en évidence des environnements fer-bore pour ce composé. Ces analyses ont tout d'abord confirmé la déshydrogénation de iPr_2NHBH_3 mais également l'insertion d'atomes de bore

dans le réseau du fer et ont ainsi permis d'établir une corrélation entre l'alliage fer-bore et la phase polytétraédrique.

Par ailleurs lorsque le réducteur est le dihydrogène à 150° C en présence de ligands HDA, les nanoparticules de fer cristallisent dans une phase cubique centrée.

La *taille* des nanoparticules de fer varie également selon ces deux types de réduction. En effet, les nanoparticules de fer polytétraédriques (réalisées en présence de iPr_2NHBH_3) ont une taille moyenne de 1.5 nm comme l'ont démontré les analyses WAXS et HREM. Les nanoparticules de fer cubique centré (H_2 à 150° C avec HDA) ont une taille moyenne de 5 nm.

Parallèlement, quelle que soit la synthèse, les nanoparticules de bismuth présentent constamment une phase rhomboédrique. Contrairement aux nanoparticules de fer, la composition de la synthèse influe énormément sur la morphologie des nanoparticules de bismuth. En effet, une réduction du précurseur de Bi par iPr_2NHBH_3 fournit de très gros cristaux alors qu'une réduction par du TOP (trioctylephosphine) produit des particules (> 45 nm), des carrés et des nanofils de Bi. Enfin, une réduction par H_2 à 150° C en présence d'agents stabilisants permet d'obtenir des nanoparticules de 20 nm.

Nous avons montré que la mise en présence des deux métaux lors de la synthèse influait également sur différents paramètres. En effet, les analyses HREM, WAXS et EXAFS ont démontré que le fer issu de la réduction de iPr_2NHBH_3 en présence de bismuth cristallise sous deux phases : une phase cubique centrée et une phase polytétraédrique.

Dans le cas du bismuth, nous avons montré que le précurseur est assez difficile à décomposer et nécessite une réduction par H_2 ou TOP à 150° C pendant 19 heures. Malgré cela, les analyses XPS ont révélé des traces de précurseurs de bismuth sur ce type de synthèse. Nos études ont également mis en évidence une différence dans la décomposition du précurseur de bismuth en présence du précurseur de fer. En effet, lorsque le précurseur de fer est introduit dans la synthèse, on s'aperçoit que le précurseur de bismuth est beaucoup plus rapide à se décomposer. Le précurseur de fer (ou les atomes de fer en solution) semblent donc jouer un rôle sur la vitesse de décomposition du précurseur de Bi.

Dans les échantillons synthétisés par co-décomposition des deux précurseurs Fe et Bi, l'un réduit par iPr_2NHBH_3 et l'autre par H_2 à 150° C, nous avons mis en évidence l'influence du ligand sur la morphologie des nanoparticules.

En effet, une synthèse "one pot" en présence d'HDA a engendré des nanoparticules monométalliques. Les analyses de microscopie et WAXS ont révélé une distribution régulière de nanoparticules de fer de 5 nm dans la phase cubique centrée et des nanoparticules de bismuth rhomboédrique de 7 nm. En procédant au même schéma de synthèse mais en choisissant HMDS comme ligand, les analyses TEM ont montré deux types de morphologies : des gros cristallites de Bi de 500 nm et des particules de 150 nm. Le couplage des techniques Auger, EELS et EDS ont permis d'identifier la localisation des deux éléments fer et bismuth au sein de ces particules.

Ainsi la modification du ligand a permis d'une part de modifier la morphologie des objets et d'une autre part d'obtenir des **particules bimétalliques**.

En suivant ce processus de synthèse mais en diminuant le taux de précurseur de bismuth, nous avons obtenu un seul type de morphologie : des nanosphères. L'analyse par les techniques TEM, EELS, EDS et Auger a permis de déterminer une distribution cœur coquille dans laquelle le

bismuth est situé en cœur. Le fer, en plus grande proportion, constitue l'essentiel de la coquille.

Afin d'identifier la cause de cette distribution inattendue et a priori contraire à ce que l'on pouvait attendre des cinétiques de décomposition étudiées sur les échantillons de métaux purs, nous avons analysé des échantillons bimétalliques prélevés à différents stades de la synthèse. Le couplage des techniques XPS et EXAFS a révélé une décomposition du précurseur de Bi dès le début de la synthèse par les atomes de fer selon un processus de transmétallation. De plus, l'EXAFS a permis d'identifier au seuil du bismuth l'existence d'une liaison avec un élément plus léger : le fer.

Nous avons donc mis en évidence, par le biais de diverses techniques, la formation d'un **alliage Bi-Fe** métastable à l'échelle nanométrique. Il est à noter qu'un tel alliage avait déjà été observé dans la littérature dans des couches fer-bismuth (80% de fer pour 20% de bismuth) déposées sur substrat et recuites¹.

Ce travail illustre donc tout l'intérêt de **combiner différentes techniques dans la compréhension des systèmes**.

Par ailleurs, les particules Fe-Bi ont montré une caractéristique importante qui est la résistance à l'oxydation malgré la localisation majoritaire du fer en surface. Cela permet au système de conserver ses propriétés magnétiques. Ainsi l'association à petite échelle entre le bismuth, élément biocompatible, et le fer, magnétique, donne à ces particules un très fort potentiel pour des applications multifonctionnelles.

En effet, les nanosphères constituées de l'**alliage métastable FeBi** et de nanoparticules de FeB présentent des propriétés intéressantes. Dans la littérature, des auteurs ont démontré que des nanoparticules de fer possédant des inclusions de bore sont biocompatibles et pourraient donc être utilisées en IRM (Imagerie par Résonance Magnétique)². Par ailleurs, le bismuth, élément lourd, possède la caractéristique d'atténuer les rayons X. Ainsi, ces nanosphères pourraient permettre des applications en *tomodensitométrie* qui est une technique d'imagerie médicale qui consiste à mesurer l'absorption des rayons X par les tissus³.

Enfin, ce travail a permis de constituer une **base de donnée conséquente sur le système Fe-Bi**, sur lequel on trouve très peu de références dans la littérature.

Ceci et la compréhension des différents mécanismes mis en jeu dans les synthèses va permettre d'envisager de nouvelles conditions plus favorables à l'obtention de particules fer-bismuth de plus petite taille bien dispersées, permettant ainsi de nouvelles applications.

1. D. W. Forester, J. H. Schelleng, P. Lubitz, P. D'Antonio, C. George, *Journal of Applied Physics* **1982**, 53, 2240-2242.

2. G. Costas et al. *Small*, 4, 1975-1928 (2008)

3. M. Andrés-Vergés, M. del Puerto Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, F.J.Palomares, C. Serna, *J. Chemistry of Materials* **2012**, 24, 319-324.

Abstract

Combining two metals in the same nanomaterial allows to combine size and mixing effects to create new properties different from those expected in the bulk, and thus new functions. However, this association gives rise to a variety of atomic organizations and elemental distribution of from solid solution to fully segregated domains going through ordered alloys. Investigating the structure and chemical order in bimetallic nanosystems is thus essential to understand their properties. This work aims at understanding how the iron-bismuth system organizes in a nanoparticle, knowing that this system is fully immiscible in the bulk and that these two metals have completely different properties. We studied the structure and chemical order in Fe-Bi bimetallic nanoparticles synthesized by a soft chemistry route as well as their evolution according to various parameters of the synthesis. This study uses a combination of different experimental techniques to analyze the structure statistically by X-ray techniques as EXAFS and WAXS, as well as locally by high resolution electron microscopy. Techniques suitable for chemical analyses were also used to check the occurrence of compositional gradients from the core to the surface of the particle. Indeed, spectroscopy techniques associated with transmission electron microscopy, EDX and EELS, allowed us to identify locally the presence of chemical species while XPS and Auger provided information on the chemical environment of species present at the surface.

Jean-Gabriel Mattei

Structure et ordre chimique dans les nanoparticules bimétalliques - Cas du système immiscible fer bismuth

sous la direction de *Marie-josé Casanove* et co-direction de *Danielle Gonbeau*.

Résumé

L'association de deux métaux dans un même nanomatériau permet de combiner les effets de taille et de mélange à même de susciter de nouvelles propriétés, différentes de celles attendues dans le massif, et donc de nouvelles fonctions. Cette association donne cependant lieu à toute une variété d'organisation atomique et de distribution des éléments allant de la solution solide aux domaines ségrégés en passant par les alliages ordonnés. L'investigation de la structure et de l'ordre chimique dans les nanosystèmes bimétalliques est essentielle à la compréhension de leurs propriétés. Ce travail est dédié à comprendre comment s'organise dans une nanoparticule le système fer-bismuth, totalement immiscible dans le massif et qui réunit deux métaux de propriétés très différentes. Nous avons étudié la structure et l'ordre chimique de nanoparticules bimétalliques Fe-Bi synthétisées par voie de chimie douce et leur évolution suivant les différents paramètres de la synthèse. Cette étude s'appuie sur une combinaison de différentes techniques expérimentales permettant d'analyser la structure de façon statistique par les techniques de rayons X : EXAFS et WAXS, comme localement par des analyses de microscopie électronique à haute résolution. Le couplage avec différentes techniques d'analyses chimiques permet aussi d'étudier les gradients de composition du coeur vers la surface. En effet, les techniques de spectroscopies associées à la microscopie électronique en transmission, EDX et EELS, ont permis d'identifier localement la présence des espèces chimiques tandis que l'XPS et l'Auger nous ont renseigné sur l'environnement chimique des espèces présentes au niveau de la surface.

CEMES - CNRS
29 rue Jeanne Marvig
31500 TOULOUSE <http://www.cemes.fr/>

IPREM - 2 avenue Pierre Angot - 64053 Pau Cedex 9 - <http://iprem.univ-pau.fr/live/>