

Table des matières

Introduction	9
I Situation de l'étude	13
1 Les effets de taille	15
1.1 Effet de la taille sur le magnétisme	15
1.1.1 Les métaux magnétiques $3d$	15
1.1.2 Les métaux non magnétiques	16
1.1.3 Effet d'alliage entre un métal magnétique $3d$ et un métal non magnétique	16
1.1.4 Les applications possibles en magnétisme : intérêt des assemblages .	17
1.2 L'organisation structurale des particules	18
1.2.1 Les empilements de sphères dures dans les structures périodiques .	19
1.2.2 Les empilements de sphères dures non périodiques	20
1.2.3 Observation expérimentale de structures en couches	24
1.2.4 Stabilité des structures idéales et relaxées	25
1.2.5 Cas des bi-métalliques : règles de ségrégation	27
1.3 Les matériaux étudiés	27
1.3.1 Le cobalt en petites tailles	28
1.3.2 Le rhodium en petites tailles	30
1.3.3 Le ruthénium en petites tailles	31
1.3.4 Les alliages cobalt-rhodium et cobalt-ruthénium	32
1.3.5 Le fer en petite taille	36
1.3.6 Les alliages Cobalt-Fer	36
1.4 Interdépendance structure - propriétés - synthèse	37
2 Les voies de synthèse	39
2.1 Principales méthodes d'élaboration de nanoparticules	39
2.1.1 Les méthodes physiques	40

2.1.2	Les voies chimiques	41
2.1.3	Le contrôle de la morphologie	42
2.1.4	L'assemblage	43
2.2	La méthode utilisée dans cette étude : décomposition de précurseurs	44
2.2.1	Conditions générales de synthèse	44
2.2.2	Les précurseurs	45
2.2.3	Les agents stabilisants	45
2.2.4	La cinétique de la réaction	48
2.2.5	Les post-traitements	49
3	Etude structurale : outils expérimentaux et théoriques	51
3.1	Les techniques d'analyse structurale	51
3.1.1	La microscopie électronique en transmission à haute résolution (MEHR / HRTEM)	52
3.1.2	La diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)	59
3.1.3	Les techniques d'analyse chimique	66
3.2	Les méthodes de calcul numérique	72
3.2.1	Le potentiel à N-corps utilisé	73
3.2.2	La dynamique moléculaire	75
3.2.3	La méthode de Monte Carlo Metropolis	76
II	Particules isolées d'alliages de cobalt (CoRh, CoRu) : influence de la composition et des conditions de synthèse	79
4	Résultats expérimentaux sur la structure et le magnétisme	81
4.1	Particules de CoRh dans la PVP	82
4.1.1	Résultats de magnétisme	82
4.1.2	Étude des tailles des particules	84
4.1.3	Évolution de la cristallinité avec la composition	87
4.1.4	Bi-métallisme et répartition chimique	94
4.2	Comparaison avec CoRu et CoPt	101
4.2.1	Système CoRu	101
4.2.2	Système CoPt	104
4.2.3	Conclusion	105
4.3	Vers plus de cristallinité	105
4.3.1	Augmentation de la température de synthèse	106
4.3.2	Particules de taille plus importante	109

5	Simulation numérique de nanoparticules de CoRh	121
5.1	Le modèle de potentiel	122
5.1.1	Détermination des paramètres du potentiel	122
5.1.2	Validité du modèle	126
5.2	Les résultats	128
5.2.1	Démarche suivie	128
5.2.2	Les agrégats de départ	129
5.2.3	Calculs préliminaires en dynamique moléculaire	131
5.2.4	Calcul en Monte Carlo	135
5.3	Discussion - Comparaison avec les résultats expérimentaux	147
5.3.1	Structure cristalline des particules	147
5.3.2	Répartition chimique des espèces	149
III	Vers les applications : contrôle de morphologie et assem- blage	151
6	Contrôle de la morphologie	155
6.1	Bâtonnets de cobalt	155
6.1.1	Les conditions de synthèse nécessaires	155
6.1.2	Structure et magnétisme	157
6.1.3	Mécanismes de croissance	161
6.2	Particules cubiques de fer et cobalt-fer	163
6.2.1	Les morphologies obtenues	163
6.2.2	Discussion.	166
6.3	Autres morphologies de cobalt	168
6.3.1	Irrégularités sur des fils	168
6.3.2	De grosses particules.	169
6.3.3	Synthèses dans d'autres acides	169
7	Assemblage	173
7.1	Assemblage spontané des particules de Co et Fe	173
7.2	Assemblage de bâtonnets : dépôt sous champ magnétique	177
7.3	Conclusion	178
	Conclusion	179

Annexes	185
A WAXS	186
A.1 Corrections à apporter	186
A.2 Traitement des données de laboratoire WAXS.	191
B Simulations numériques	194
B.1 Méthode des liaisons fortes	194
B.2 Approximation du second moment	196
C Les mesures de magnétisme	198
C.1 Rappels de magnétisme	198
C.1.1 Propriétés du métal massif	198
C.1.2 Propriétés de nanoparticules	198
C.2 Les techniques de mesure	201
C.2.1 Mesures à bas champ ZFC/FC	201
C.2.2 Variation de l'aimantation en fonction du champ (Cycle d'hystérésis)	202
C.2.3 Le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD)	203
D Abréviations et composés chimiques employés	204
Bibliographie	207

Introduction

Les nanoparticules métalliques, ou clusters, se situent à la limite entre le complexe moléculaire et l'état massif. Cette position particulière leur confère un grand intérêt, tant d'un point de vue fondamental que pour les applications. En effet, leur étude permet d'une part de sonder l'évolution de la structure et des propriétés de la matière avec la taille des systèmes, et d'autre part d'exploiter leurs propriétés remarquables au travers de procédés de synthèse ou d'élaboration bien maîtrisés.

Afin de comprendre l'influence de la taille sur les propriétés, on peut se reporter à la figure 1, qui montre la forte augmentation du rapport surface / volume dans des clusters contenant moins de 400 atomes. Ainsi, dans des petites particules isolées d'un diamètre

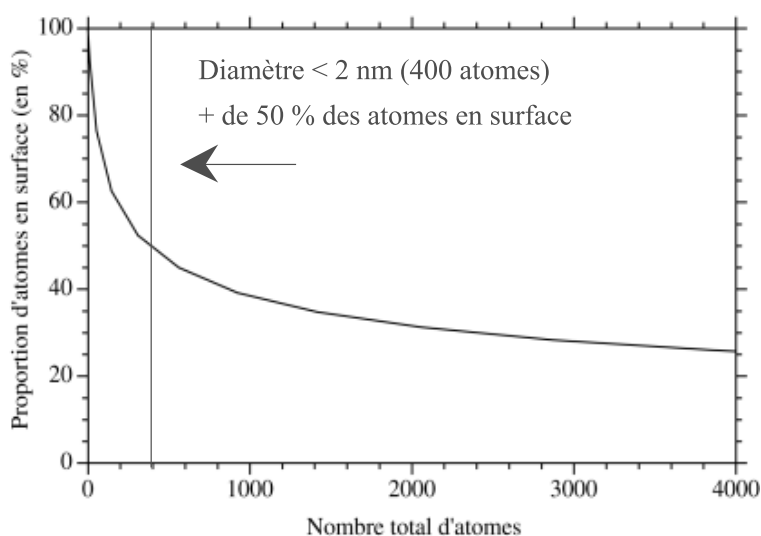


FIG. 1 – Proportion d'atomes en surface selon le nombre d'atomes total d'une particule.

inférieur à 2 nm plus d'un atome sur deux est localisé à la surface, et n'a donc pas l'environnement atomique qu'il possède dans le matériau massif. Ceci engendre des organisations structurales particulières, certaines très éloignées de celles rencontrées dans le matériau massif (icosaèdres, décaèdres...), d'autres plus proches, traduisant cependant un

effet de contrainte en surface (contraction des paramètres de maille...). Parallèlement, les propriétés sensibles à la structure électronique sont fortement modifiées et de nouvelles propriétés sont susceptibles d'apparaître. Ainsi, la compréhension des propriétés de particules de très faible dimension dépend intimement de la connaissance de leur organisation atomique.

Dans les particules incluant plus de 3000 ou 4000 atomes, l'effet le plus important demeure une forte proportion d'atomes en surface (plus de 20%), proportion qui peut être encore accrue si la particule n'est plus sphérique mais par exemple en bâton. En général, ces particules cristallisent dans la structure du matériau massif, ou tout au moins d'une de ses phases (généralement la plus dense). Leurs propriétés sont également proches de celles du massif, mais le plus souvent très exaltées. C'est bien évidemment le cas pour les propriétés de surface comme la réactivité [1, 2], mais également pour certaines propriétés magnétiques. En effet, l'anisotropie magnétique contient des composantes de surface et de forme qui deviennent extrêmement importantes dans les particules.

Enfin, quelle que soit la dimension des particules, leurs propriétés sont généralement améliorées par la combinaison de l'effet de taille avec un effet d'alliage. Par exemple l'alliage CoPt possède une anisotropie magnétique largement supérieure à celles du cobalt.

Ce travail est centré sur l'étude de particules magnétiques de cobalt et ses alliages. Nous nous sommes intéressés à l'évolution structurale de particules isolées de CoRh en fonction de leur composition et de leur taille, et en relation avec leur propriétés magnétiques et les conditions de la synthèse. Ce système a été choisi pour étudier la combinaison des effets de taille et d'alliage sur le magnétisme car le rhodium se polarise dans le massif lorsqu'il est allié à un métal ferromagnétique, ainsi que seul lorsqu'il est en très petite taille. Une seconde partie de ce travail a été consacrée à l'étude de particules magnétiques de cobalt et d'alliage CoFe de morphologies et d'assemblage contrôlés pour des applications en microélectronique, dans le cadre d'un partenariat avec la société Motorola.

Ces différentes études ont été effectuées en collaboration étroite avec l'équipe de B. Chaudret du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse où les particules ont été synthétisées par D. Zitoun [3] et F. Dumestre, et avec M. Respaud du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) à l'INSA de Toulouse pour l'étude des propriétés magnétiques.

Pour mener à bien ce travail, nous avons mis en œuvre différentes techniques expérimentales et de modélisation. Tous 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 laboratoire. Nous avons également fait appel à des techniques sélectives en élément

(EXAFS, EELS et EFTEM) pour étudier plus précisément la répartition chimique dans les particules bi-métalliques. Parallèlement, nous avons développé une étude théorique par Dynamique Moléculaire et Monte Carlo Metropolis pour simuler l'organisation structurale et chimique de particules de CoRh de quelques centaines d'atomes.

La première partie du mémoire comprend trois chapitres introductifs à l'étude. Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique des effets de taille sur le magnétisme et la structure de particules métalliques, l'accent étant mis sur les matériaux de notre étude. Le second présente les différentes voies de synthèse des nanoparticules, et plus particulièrement la méthode utilisée pour les particules de l'étude. Les différentes méthodes expérimentales et théoriques employées au cours de ce travail sont présentées au troisième chapitre.

La deuxième partie regroupe l'essentiel des résultats obtenus au cours de ce travail, et concerne les particules d'alliage CoRh de petite taille (moins de 5 nm). Nous présentons l'évolution de la structure avec la composition et les modifications induites par une taille plus importante ou des conditions de synthèse différentes. Ensuite nous développons les résultats obtenus à l'aide de la modélisation par un potentiel semi-empirique, et nous les comparons aux données expérimentales.

Enfin, la troisième partie présente les premiers résultats d'une étude plus appliquée sur des particules de Co et CoFe dont les tailles sont de l'ordre de 10 à 20 nm, l'accent étant mis dans sur l'évolution de la morphologie et de l'assemblage avec les conditions de synthèse.

Première partie

Situation de l'étude

Chapitre 1

Les effets de taille

1.1 Effet de la taille sur le magnétisme

1.1.1 Les métaux magnétiques 3d

Le magnétisme est une des principales propriétés modifiées par l'effet de taille. Ainsi, des métaux magnétiques 3d présentent sous forme de clusters un moment magnétique par atome plus élevé qu'à l'état massif. Par exemple, dans des clusters de cobalt contenant entre 65 et 215 atomes, D. C. Douglass et coll. ont mesuré un moment magnétique interne de $2,24 \pm 0,14 \mu_B/\text{atome}$ ¹ au lieu de $1,71 \mu_B/\text{atome}$ pour le cobalt massif [4]. Des mesures similaires portant sur des clusters de fer de 25 à 130 atomes ont donné un moment de $3 \mu_B/\text{atome}$ à une température de 120K. Ce moment magnétique baisse lorsque la taille du cluster augmente, pour atteindre la valeur du massif ($2,2 \mu_B/\text{atome}$) vers 500 atomes [5, 6]. Enfin, des clusters de cobalt de 1,6 nm de diamètre, synthétisés dans des conditions identiques à celles de notre étude, présentent un moment magnétique par atome, $1,94 \pm 0,04 \mu_B$, également supérieur à celui du massif [7].

Des études théoriques sont venues appuyer ces résultats expérimentaux. F. Liu et coll., par exemple, ont calculé les densités d'états des métaux 3d magnétiques (Fe, Co, Ni) dans un modèle de liaisons fortes afin de déterminer la relation structure-magnétisme [8]. Ils ont montré que le moment magnétique par atome augmente lorsque le nombre d'atomes magnétiques dans la première sphère de coordination diminue. Ils l'expliquent par la diminution du recouvrement des orbitales atomiques quand la coordination diminue, ceci menant à une densité d'états plus découpée.

¹ μ_B : magnéton de Bohr, $9,2741 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$

1.1.2 Les métaux non magnétiques

L'effet de taille ne fait pas qu'amplifier un magnétisme déjà présent à l'état massif. De récents calculs ont prévu l'apparition d'un ordre magnétique lorsque la taille diminue dans des systèmes de matériaux normalement non magnétiques. Ainsi, des calculs combinant la dynamique moléculaire et l'*ab initio* utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), réalisés sur des clusters de rhodium de moins de 13 atomes ont montré que la plupart présentent un moment magnétique par atome non nul [9, 10]. Par exemple, le cluster de 13 atomes de rhodium devrait posséder un moment magnétique par atome de $1,46 \mu_B$. Avec ce même formalisme de la DFT, L. Wang et coll. trouvent des moments par atome de 1,5 et $1,3 \mu_B$ pour Rh_{13} de géométrie respectivement cuboctaédrique et icosaédrique [11]. Par contre, en utilisant un modèle de liaisons fortes R. Guirando-Lopez ne trouve qu'un moment de $0,77 \mu_B/\text{atome}$ en moyenne pour Rh_{13} [12]. Un autre calcul prévoit $1 \mu_B/\text{atome}$ pour ce même cluster [13]. Il y a donc des incertitudes quant à la valeur correcte mais tous ces calculs s'accordent sur le fait que les petits clusters de rhodium sont magnétiques.

L'apparition du magnétisme est également prévue dans d'autres matériaux $4d$ ou $3d$ non magnétiques. Ainsi le ruthénium serait magnétique lorsqu'il est sous la forme de clusters de moins de 19 atomes [12]. D'un point de vue expérimental, le magnétisme a été confirmé pour des éléments $3d$ comme le vanadium et le chrome [14] ainsi que pour certains éléments $4d$. Par exemple, l'étude de A. J. Cox et J. G. Louderback [15, 16] sur des clusters de métaux $4d$ comme le rhodium, le ruthénium et le palladium, a permis de mesurer un moment magnétique de $0,48 \pm 0,2 \mu_B$ pour Rh_{13} . Ce moment diminue fortement lorsque la taille augmente et devient négligeable à partir de 60 atomes. Aucun moment magnétique n'a pu être détecté au cours d'expériences similaires dans les clusters de Ru et Pd.

1.1.3 Effet d'alliage entre un métal magnétique $3d$ et un métal non magnétique

Des éléments non magnétiques sous forme massive peuvent donc présenter un moment magnétique non nul lorsqu'ils sont en petites tailles. Mais ce n'est pas le seul moyen de les rendre magnétiques. En dehors de l'effet de taille, l'alliage ou le voisinage de ces éléments avec des métaux $3d$ magnétiques peut induire un magnétisme sur les premiers.

Par exemple, sur un substrat magnétique comme le fer, une monocouche de rhodium en épitaxie présente un moment magnétique de $0,82 \mu_B/\text{atome}$ [17]. On retrouve le même effet dans des monocouches de rhodium ou ruthénium sur du cobalt où une polarisation induite a été mesurée [18]. Ce magnétisme est bien dû au substrat et non à l'état de

monocouche car sur un substrat non magnétique aucune polarisation n'a été mesurée dans Rh et Ru, alors qu'elle était pourtant prévue [19, 20, 21].

D'après des calculs dans le formalisme DFT avec polarisation en spin, des particules de rhodium dans une matrice de nickel seraient elles aussi magnétiques jusqu'à une taille de 43 atomes [22, 23]. Les clusters de 13 et 19 atomes de Rh dans le Ni possèdent des moments magnétiques plus faibles que les clusters libres de même taille, par contre, le cluster de 43 atomes qui libre est non magnétique reste encore ferromagnétique dans la matrice de nickel.

Une association plus intime de ces deux types de métaux provoque également une aimantation induite. Des impuretés de fer dans du palladium induisent une polarisation de spin sur environ 5 nm d'étendue dans le palladium [24]. Dans l'alliage CoRh massif, des calculs avec le modèle de liaisons fortes par G. Moraitis et coll. [25] et des mesures expérimentales de dichroïsme magnétique par G. R. Harp et coll. [26] ont prouvé que le rhodium porte un moment magnétique non nul. Les valeurs théoriques d'une structure ordonnée hexagonale de Co_3Rh_1 ($\mu_{\text{Co}} = 1,50\mu_B$, $\mu_{\text{Rh}} = 0,51\mu_B$) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de la composition $\text{Co}_{77}\text{Rh}_{23}$ ($\mu_{\text{Co}} = 1,34\mu_B$, $\mu_{\text{Rh}} = 0,64\mu_B$).

1.1.4 Les applications possibles en magnétisme : intérêt des assemblages

Grâce à ces effets de taille, les nanoparticules magnétiques ont de fortes potentialités d'application, notamment pour les mémoires haute densité. Les mémoires nécessitent des particules ferromagnétiques à température ambiante et de très forte anisotropie afin de conserver l'information. Cette propriété conditionne essentiellement le choix du matériau magnétique. Les plus fortes anisotropies ont été obtenues dans des alliages CoPt et FePt. Une anisotropie de forme (ellipse ou bâtonnet) renforce également l'anisotropie magnétique des particules.

Pour que les particules restent ferromagnétiques à température ambiante, leur taille ne doit pas être trop petite (de l'ordre de 10 nm). En effet en dessous d'une taille critique elles ont un comportement superparamagnétique : à température ambiante leur spin s'oriente aléatoirement et ne garde pas une direction fixe (cf. annexe C). Ainsi, les particules qui présentent les propriétés les plus exaltées, typiquement celles dont le diamètre demeure bien inférieur à 5 nm, sont d'un intérêt fondamental considérable mais ne sont pas adaptées aux applications envisagées actuellement. Il faut donc choisir entre avoir un effet de taille important ou conserver un état ferromagnétique à température ambiante. Si on renonce à l'effet de taille, un bon candidat pour les applications est un matériau constitué de particules de 10 nm de diamètre environ et électriquement isolées. En effet lorsqu'un

matériau conducteur est soumis à un champ électromagnétique variable, il est parcouru de courants parasites appelés courants de Foucault. Ces courants provoquent une perte d'énergie par effet Joule et un échauffement, ce qui n'est pas favorable dans la plupart des cas.

Un des points essentiels est alors la mise en forme des particules. On souhaite avoir un matériau le plus dense possible, tout en conservant aux particules qui le constituent leur caractère individuel. Il faut donc réaliser des assemblages compacts de particules recouvertes d'une couche isolante les séparant les unes des autres. On peut citer par exemple la synthèse de nanoparticules de FePt ferromagnétiques assemblées en super-réseaux avec des distances inter-particules ajustables effectuée par l'équipe de S. Sun et C. B. Murray [27]. Pour des particules sphériques et de même taille, les super-réseaux les plus denses sont du type cfc ou hc, par analogie avec les structures cristallines. L'assemblage des particules peut se faire lors de la synthèse ou par un post-traitement, par exemple en optimisant les conditions de dépôt comme nous le verrons au chapitre 2 sur la synthèse.

1.2 L'organisation structurale des particules

Les particules de taille nanométrique peuvent présenter des arrangements atomiques particuliers. En effet, dans les petites tailles, la structure est régie entre autres par la minimisation de l'énergie de surface. Ainsi, dans un matériau isotrope, une particule parfaitement sphérique sera plus stable qu'une particule allongée ou qu'un fil, car pour un même nombre d'atomes (ou un même volume) la surface la plus faible est obtenue avec une sphère.

Lorsque le matériau est anisotrope, comme c'est le cas généralement dans les structures cristallines, les surfaces d'indices de Miller différents ont des énergies différentes, en relation avec leur différence de compacité, et des facettes peuvent apparaître. Les plans atomiques les plus denses ont en général les énergies les plus faibles. Le théorème de Wulff permet de trouver la forme d'équilibre d'un cristal : elle doit être telle que $\sigma_i/h_i =$ constante, avec σ_i l'énergie de surface de la facette i et h_i la distance entre cette facette i et le centre de la particule. On obtient ainsi les polyèdres de Wulff pour chaque structure cristalline. Mais l'influence d'une matrice ou d'un substrat peut cependant modifier grandement la morphologie d'équilibre.

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 allons voir dans cette section les structures et morphologies les plus fréquemment trouvées dans des nanoparticules.

1.2.1 Les empilements de sphères dures dans les structures périodiques

Une méthode simple et très utilisée pour déterminer les arrangements atomiques possibles est de considérer les atomes comme des sphères dures de diamètres identiques. T.P. Martin présente dans [28] les arrangements que l'on peut obtenir en suivant ce modèle. L'arrangement le plus compact, déjà décrit par Kepler, est la structure cubique à faces centrées (cfc). Dans cet arrangement, chaque atome possède 12 voisins. En partant de cette structure de base, on peut découper plusieurs formes de géométries différentes, possédant des facettes. Certaines correspondent à des polyèdres de Wulff. B. K. Teo et N. J. A. Sloane [29] ont décrit des polyèdres obtenus à partir des structures cfc, hc (hexagonal compact) et cc (cubique centré) en trois dimensions en donnant les positions des atomes.

A partir de la structure cfc, on peut obtenir l'*octaèdre* (figure 1.1 a) . C'est une bipyramide à base carrée, il possède 8 faces triangulaires de type (111). Étant donné sa forme assez éloignée d'une sphère, une forme d'équilibre plus stable peut être envisagée en tronquant l'octaèdre selon des plans cristallographiques de bas indices tels que des plans (100).

On obtient par exemple le *cuboctaèdre à faces hexagonales* (figure 1.1 b, également appelé tétrakaïdécaèdre [30]). Il possède 14 faces dont 6 faces carrées de type (100) et 8 faces hexagonales de type (111), il s'agit d'un octaèdre dont les 6 sommets sont tronqués et remplacés par des facettes carrées. Il peut être centré sur un atome ou bien sur un site interstitiel.

Le *cuboctaèdre à faces triangulaires* (que nous appellerons cuboctaèdre) est une autre troncature possible. Il possède 14 faces, dont 6 faces carrées de type (100) et 8 faces en triangles équilatéraux de type (111) et peut être considéré comme un octaèdre tronqué par un cube (figure 1.2). Le cuboctaèdre de 13 atomes est en fait constitué d'un atome central et de ses 12 premiers voisins dans la structure cfc. Son équivalent dans la structure hc est le cuboctaèdre maclé à 13 atomes. On obtient sa forme à partir de la structure cfc en coupant le cuboctaèdre selon un plan (111), en tournant une moitié de 60° selon un axe perpendiculaire au plan de coupe, puis en rassemblant les deux parties (figure 1.3).

De même, on peut obtenir des morphologies différentes en tronquant des polyèdres construits sur le réseau hexagonal compact ou le réseau moins dense cubique centré. Dans le réseau hexagonal on peut considérer entre autres la bipyramide hexagonale tronquée qui est formée par l'empilement de plans (0001)(figure 1.4).

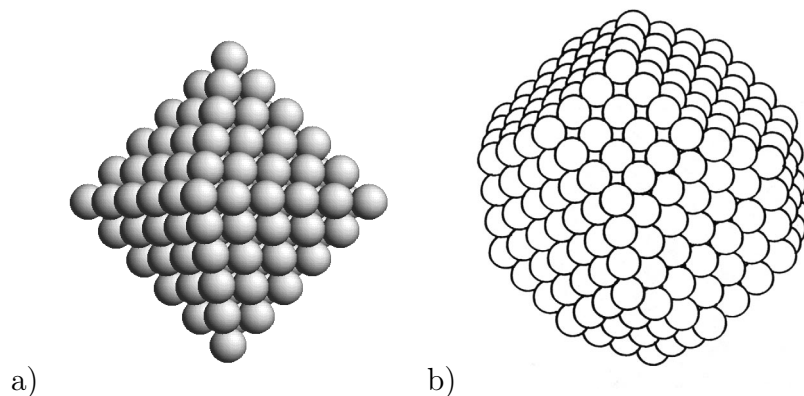


FIG. 1.1 – a) Octaèdre de 146 atomes. b) cuboctaèdre tronqué de 586 atomes présentant des faces carrées et hexagonales.

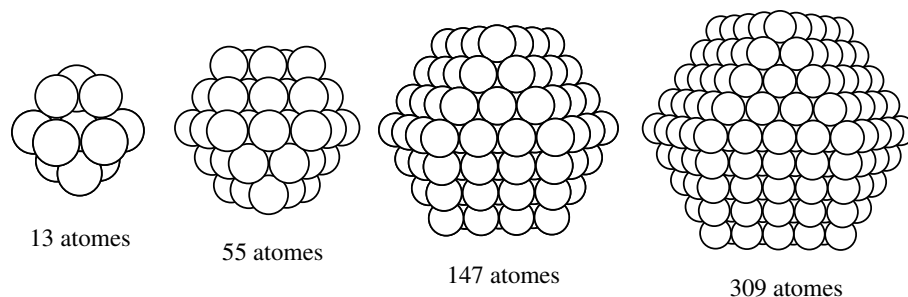


FIG. 1.2 – Cuboctaèdres à faces triangulaires de 2 à 5 couches complètes.

1.2.2 Les empilements de sphères dures non périodiques

T.P. Martin présente des structures construites dans le modèle de sphères dures par empilement de couches successives [28]. Une ‘couche’ étant définie par l’arrangement d’une couche complète d’atomes sur un cœur ayant une symétrie bien définie. Cette couche peut aussi être incomplète et ne couvrir que certaines facettes du cœur. Certaines structures correspondent à celles que nous avons vu précédemment dans le cas d’arrangements cfc ou hc, mais d’autres ne sont pas périodiques.

L’exemple le plus connu est l’*icosaèdre* (figure 1.5). Il est construit par couches, le nombre d’atomes total étant donné par $n = \frac{10}{3}K^3 - 5K^2 + \frac{11}{3}K - 1$, avec K le nombre de couches. Autour d’un atome central, on peut placer au maximum 12 atomes [28] comme dans les structures cfc et hc, mais une symétrie plus élevée peut être obtenue avec un arrangement icosaédrique conduisant à six axes de symétrie d’ordre 5.

Mackay [31] a montré que l’icosaèdre peut être considéré comme un assemblage de 20

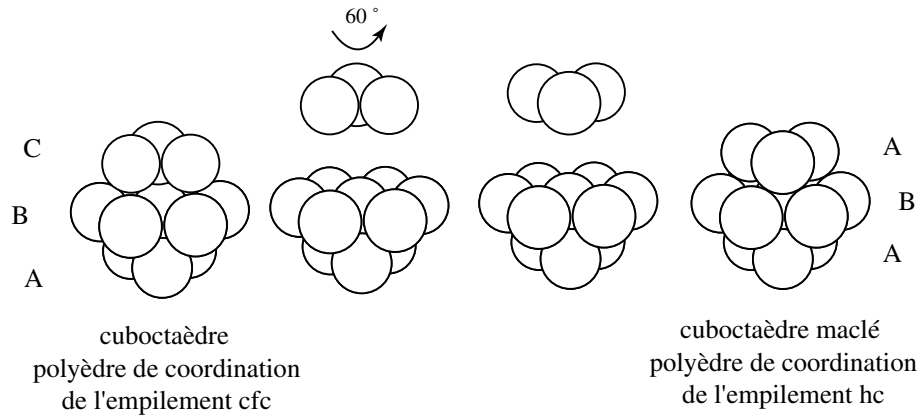


FIG. 1.3 – Construction du polyèdre de coordination hc à partir du cuboctaèdre cfc.

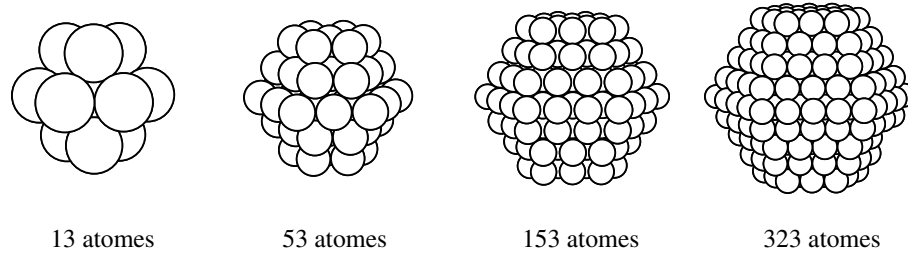


FIG. 1.4 – Bipyramide hexagonale taillée dans un empilement de type hc. Modèles de 2 à 5 couches.

tétraèdres identiques qui partagent tous un sommet commun au centre de l'icosaèdre et des faces communes deux à deux. Chaque face de l'icosaèdre représente la base d'un de ces tétraèdres. Cependant, d'un point de vue purement géométrique, l'assemblage de 20 tétraèdres parfaits autour d'un même centre est impossible. Pour le réaliser il faut déformer légèrement tous les tétraèdres en allongeant les arêtes radiales de 5% par rapport aux arêtes de la base, les trois faces internes de chaque tétraèdre ne sont plus équilatérales. Dans le modèle de sphères dures, les distances entre atomes dans une même couche correspondent au diamètre des sphères et les distances radiales (entre deux couches consécutives) sont plus grandes. L'icosaèdre n'est donc pas strictement une structure compacte, sa compacité calculée par Mackay [31] tend vers une valeur de 0,688 et est située entre celle de la structure cfc (0,740) et celle de la structure cubique centrée (0,680).

L'icosaèdre est une des structures les plus stables trouvées expérimentalement et par le calcul dans les plus petits clusters car il possède la plus grande symétrie des groupes ponctuels. Cependant, il est soumis à de fortes contraintes internes à cause des différentes distances inter-atomiques. De ce fait on le trouve expérimentalement dans les plus petits

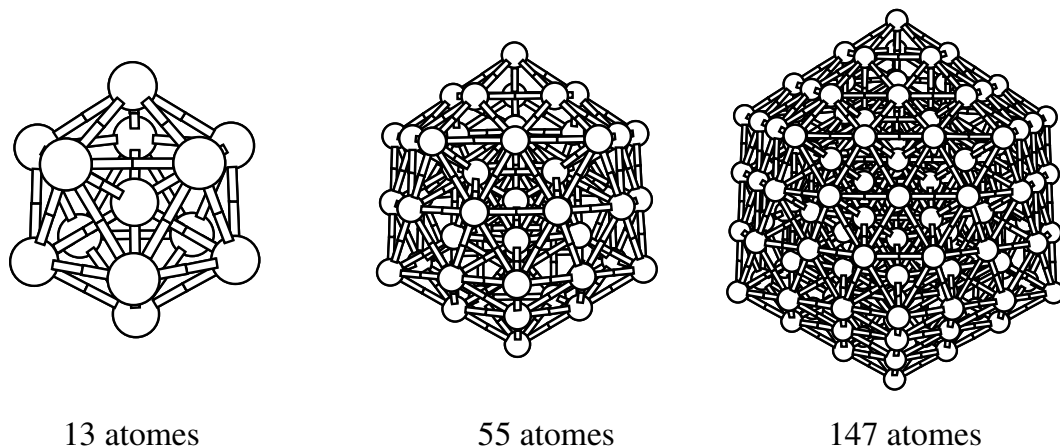


FIG. 1.5 – Icosaèdres de 13 à 147 atomes.

agrégats, avec un fort rapport surface/volume [28].

L'icosaèdre n'est pas une structure périodique car il possède des axes de symétrie d'ordre 5 et pas de symétrie de translation contrairement à tout cristal.

Le *décaèdre* possède une symétrie d'ordre 5 comme l'icosaèdre. On peut le considérer comme un assemblage de 5 tétraèdres ayant une arête en commun (figure 1.6). Sa forme générale plutôt aplatie et sa grande surface ne font pas de lui une forme d'équilibre stable. On peut donc considérer le décaèdre tronqué comme une forme plus probable. Le décaèdre tronqué de Ino [32] possède 5 faces carrées (100) qui réduisent les dix faces triangulaires (111) (figure 1.7 a). Des troncatures plus élaborées sont également envisagées dans la littérature pour minimiser l'énergie de surface [33]. Par exemple le décaèdre de Marks [34] ajoute au décaèdre de Ino dix faces supplémentaires qui forment des surfaces ré-entrantes de type (111) (figure 1.7 b). Ces faces ré-entrantes diminuent l'énergie de surface et ont été observées expérimentalement sur des particules d'argent [34].

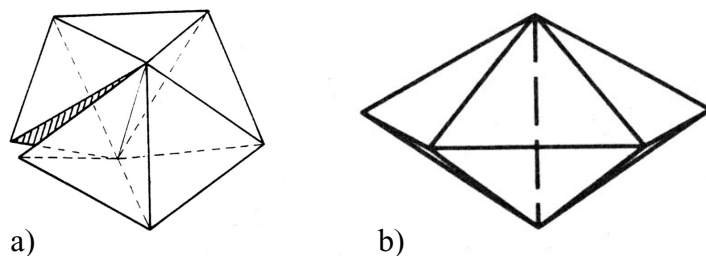


FIG. 1.6 – a) Assemblage de 5 tétraèdres réguliers avec un gap de 7,36°. b) Décaèdre classique [28]

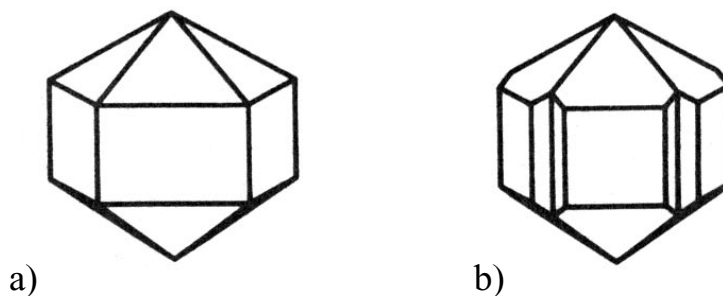


FIG. 1.7 – Exemples de décaèdre tronqué de Ino (a) et de Marks (b) [33]

Le tableau 1.1 donne le nombre d'atomes que possèdent les principales structures en couches, périodiques et non périodiques, selon le nombre de couches.

nombre de couches	1	2	3	4	5	formule générale
octaèdre	1	6	19	44	85	$2/3K^3 + 1/3K$
cuboctaèdre triang.	1	13	55	147	309	$10/3K^3 - 5K^2 + 11/3K - 1$
cuboctaèdre hexa.	1	38	201	586	1289	$16K^3 - 33K^2 + 24K - 6$
icosaèdre	1	13	55	147	309	$10/3K^3 - 5K^2 + 11/3K - 1$
décaèdre	1	7	23	54	105	$5/6K^3 + 1/6K$
décaèdre tronqué ⁽¹⁾	1	13	55	147	309	$10/3K^3 - 5K^2 + 11/3K - 1$

TAB. 1.1 – Nombre d'atomes dans les structures à couches complètes. ⁽¹⁾ : décaèdre tronqué par des faces carrées (100)

Mackay [31] a montré qu'il est possible de transformer un cuboctaèdre en icosaèdre par une simple distorsion continue, les deux ayant le même nombre d'atomes. Ainsi, lors de la croissance de ces clusters, il est possible de passer d'une structure à l'autre si l'une devient plus stable que l'autre. Cette transformation est décrite sur la figure 1.8 : chaque face carrée se plie selon une diagonale et cette diagonale se contracte pour former deux faces triangulaires. Au cours de cette transformation, les distances de chaque atome au centre diminue d'environ 5%.

Barreteau et coll. ont calculé l'énergie d'activation nécessaire pour passer d'une structure à l'autre dans le cas du rhodium [35] entre 13 et 309 atomes et pour leur modèle de potentiel à N-corps. Le cuboctaèdre de 13 atomes se transforme spontanément en icosaèdre. Pour les plus gros, l'énergie d'activation augmente avec la taille. Elle est de 15 meV pour 55 atomes, 55 meV pour 147 atomes et 76 meV pour 309 atomes. L'énergie d'activation pour la transformation inverse est de 116 meV pour 55 et 147 atomes et 104 meV pour 309 atomes.

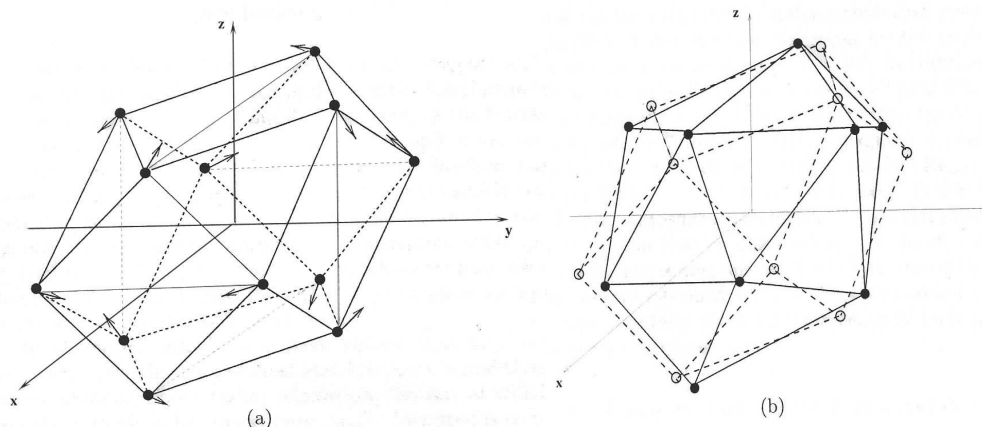


FIG. 1.8 – a) Déplacements atomiques transformant un cuboctaèdre en icosaèdre. b) En tirets le cuboctaèdre de départ, en traits pleins l'icosaèdre obtenu. [35]

Dans une catégorie intermédiaire entre les agrégats de structure périodique et ceux possédant des axes de symétrie d'ordre 5, on peut placer les *particules multimaclées*. Ce ne sont pas des structures en couches comme les précédentes. Elles sont formées de plusieurs tétraèdres de structure cfc reliés par des faces (111). Ainsi 5 de ces tétraèdres en relation de macle peuvent former un agrégat de forme décaédrique, 20 un agrégat icosaédrique. Les écarts angulaires par rapport à la structure cfc sont accommodés par des déformations élastiques et des défauts structuraux. Ces formes particulières ont été observées expérimentalement dans plusieurs métaux comme le nickel, l'or ou l'argent [36].

1.2.3 Observation expérimentale de structures en couches

Chacune de ces structures particulières se trouve dans une configuration parfaite lorsque la dernière couche est exactement remplie. Ainsi il existe certains nombres appelés *nombres magiques* qui correspondent à des structures à couches complètes (cf. tableau 1.1). Les clusters possédant exactement ce nombre d'atomes sont plus stables que ceux possédant des lacunes ou des atomes isolés sur leur dernière couche.

Plusieurs expériences ont mis en évidence ces nombres magiques. Elles consistent à trier les clusters en fonction de leur nombre d'atomes. Par exemple T.P. Martin [28] rappelle une expérience de photoionization de clusters d'aluminium. Les clusters sont formés par condensation, on les laisse atteindre l'équilibre thermique puis ils sont ionisés, accélérés puis répartis selon leur masse. Le spectre de masse mesuré fait apparaître des populations périodiquement plus importantes pour des nombres d'atomes proches de nombres magiques. Par des expériences de ce genre on a pu déterminer que les clusters de gaz inertes

sont icosaédriques de 13 à 923 atomes.

Les structures cuboctaédriques et icosaédriques possèdent le même nombre d'atomes en couches complètes. La différenciation se fait alors par l'observation de nombres d'atomes correspondant à des couches incomplètes et indiquant le cas échéant une symétrie icosaédrique [37].

En plus d'une analyse du spectre de masse, S. J. Riley [38] utilise la réactivité chimique des molécules d'eau, d'ammonium et d'azote sur les sites de surface de clusters de Co et Ni pour remonter à leur structure. L'énergie de liaison de la molécule est différente selon qu'elle est fixée sur une facette, une arête ou un sommet de la particule. De plus la réactivité avec l'eau est beaucoup plus importante lorsqu'il y a un atome seul sur une couche complète. L'auteur déduit de ces mesures la morphologie et la structure de nanoparticules. En très petites tailles (moins de 19 atomes) le cobalt présente un arrangement de type hc alors que le nickel est basé sur un empilement pentagonal, par contre de 50 à 150 atomes les deux matériaux adoptent une structure de type icosaédrique.

De manière générale, la structure icosaédrique est attribuée à beaucoup de clusters obtenus par vaporisation par l'occurrence des nombres magiques : clusters libres de xénon [39] ; clusters d'argon [40] ; clusters de cobalt et de nickel jusqu'à 800 atomes [41] ; clusters de sodium de structure icosaédrique ou cuboctaédrique [42]. Les structures icosaédriques et décaédriques sont trouvées dans des clusters de métaux déposés sur des surfaces [43]. Une morphologie icosaédrique tronquée a récemment été observée dans des particules d'or obtenues par réduction chimique [44], mais plus généralement les clusters d'or possèdent des structures cfc et décaédriques [45, 46, 47].

1.2.4 Stabilité des structures idéales et relaxées

Les clusters libres de beaucoup de métaux sont plus stables dans des structures à couches complètes. Des calculs théoriques ont confirmé ces tendances, mais souvent avec des structures légèrement déformées par rapport aux structures idéales. Q. Wang et coll. [48] ont calculé la stabilité de structures de clusters de Na et trouvent que les structures relaxées sont plus stables que les structures parfaites.

Mais le problème de la stabilité d'une structure se pose surtout pour des clusters dont le nombre d'atomes se trouve entre deux nombres magiques : les structures possibles sont alors nombreuses et difficiles à différencier et à déterminer expérimentalement.

J. P. K. Doye et D. J. Wales [49] ont calculé la stabilité de clusters jusqu'à quelques dizaines d'atomes en utilisant plusieurs potentiels d'interaction de paire (potentiel de Lennard-Jones, de Dzugutov, de Morse).

La structure est optimisée en déplaçant les atomes pour diminuer l'énergie du système. Les résultats sont bien évidemment dépendants du potentiel utilisé, et pour un même

potentiel, des paramètres utilisés comme la distance d'interaction maximale.

Dans une étude de B. Raoult utilisant un potentiel de type Lennard-Jones [30], l'icosaèdre est le plus stable pour les plus petites tailles, ensuite viennent les décaèdres tronqués jusqu'à 105 atomes, enfin vient le cfc. Ces changements entre deux structures ne sont pas brutaux, et on peut trouver des cas particuliers pour certains nombres d'atomes. Par exemple le cluster de 38 atomes est plus stable en octaèdre tronqué de base cfc [50, 51]. Plusieurs clusters de moins de 110 atomes ont leur minimum d'énergie sous la forme d'un décaèdre de Marks [51, 52]. J. P. K. Doye et D. J. Wales ont réalisé un diagramme de phase des structures les plus stables selon le nombre d'atomes et le paramètre ρ_0 donnant la portée des interactions (cf. figure 1.9) pour des calculs utilisant un potentiel de Lennard-Jones.

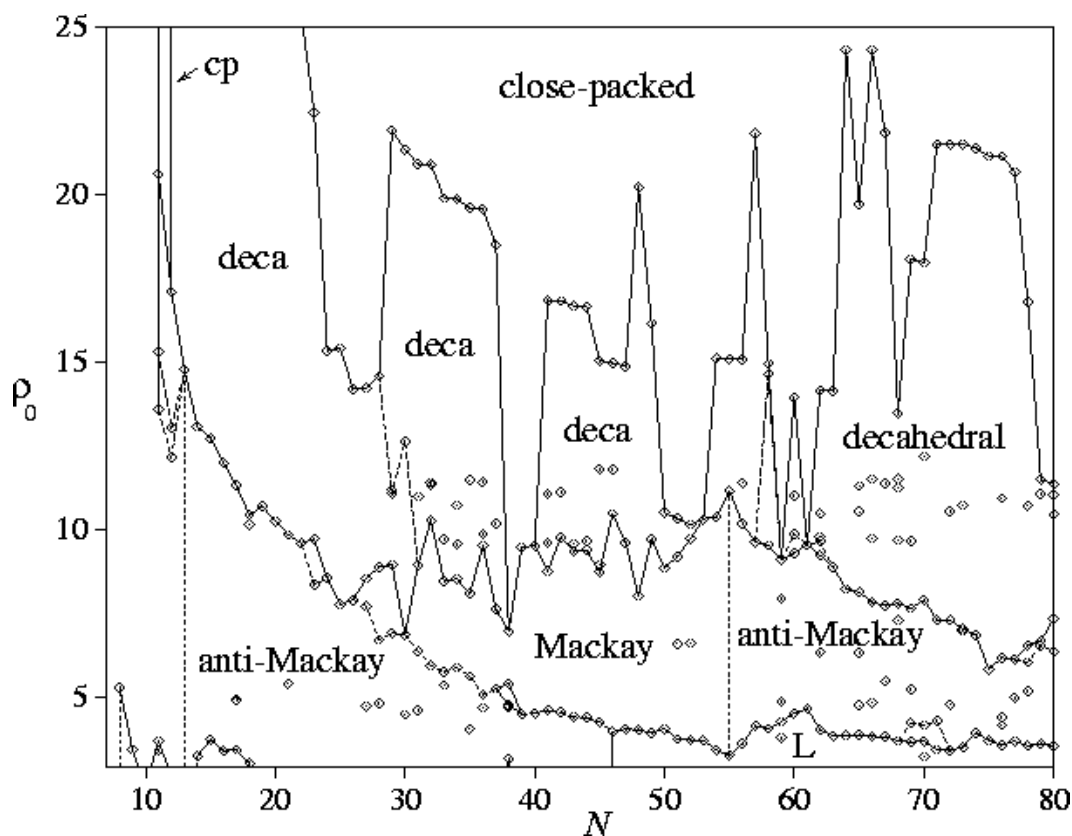


FIG. 1.9 – 'Diagramme de phase' à 0 Kelvin montrant les structures les plus stables selon le nombre d'atomes N et le paramètre ρ_0 du potentiel de Lennard-Jones (d'après J. P. K. Doye et D. J. Wales [49]).

1.2.5 Cas des bi-métalliques : règles de ségrégation

Dans les particules composées de deux espèces chimiques différentes, la forte proportion d'atomes en surface peut induire des distributions particulières des espèces suivant la composition : on parle de ségrégation chimique. Il existe certaines règles pour prévoir si un des éléments va être repoussé en surface, enterré au centre ou bien dispersé dans la particule. Ces règles ne sont pas toujours vérifiées mais elles donnent une première idée du comportement des espèces dans la particule [53, 54, 55].

Règle de la liaison forte ou de l'énergie de surface

Le composé ayant la plus forte énergie de cohésion va se placer au centre de l'agrégat. Ainsi le système maximise les liaisons entre ces atomes, qui sont des liaisons fortes. Cette règle de ségrégation peut aussi s'expliquer par l'énergie de surface car pour les métaux, l'élément qui a la plus forte énergie de cohésion a l'énergie de surface la plus élevée. Il est toujours plus favorable de le placer au centre de l'agrégat.

Règle de la liaison hétérogène

Le système peut avoir tendance à favoriser ou défavoriser les liaisons hétérogènes. L'effet des interactions de paires effectives d'alliage traduit cette tendance à l'effet d'alliage ou à la démixtion. Lorsque le système forme un alliage dans le massif, cela favorise une ségrégation superficielle de l'élément majoritaire, afin de maximiser les liaisons mixtes au centre. Dans le cas contraire, c'est le minoritaire qui est repoussé en surface, afin de former uniquement des liaisons entre un même élément vers le centre.

Règle du rayon atomique

Les atomes de l'espèce minoritaire, s'ils ont un rayon plus important que ceux de l'autre espèce, vont se placer préférentiellement en surface.

Bien sûr, selon les éléments envisagés, ces trois règles peuvent aller dans le même sens ou bien s'opposer. Dans ce dernier cas, la détermination théorique d'une ségrégation est incertaine avec ces seules données.

1.3 Les matériaux étudiés

Dans cette section, nous allons présenter les principales structures observées ou calculées dans la littérature pour les clusters qui nous intéressent : le cobalt, le rhodium, le ruthénium, le fer, et leurs alliages.

1.3.1 Le cobalt en petites tailles

Rappelons tout d'abord que le cobalt massif est hexagonal à température ambiante (groupe d'espace n°194, $P6_3/mmc$, $a = 2,5071 \text{ \AA}$, $c = 4,0686 \text{ \AA}$ [56]). Au-dessus de 420-450°C il devient cfc (groupe d'espace n°225, $Fm3m$, $a = 3,545 \text{ \AA}$ [57]).

Structures compactes périodiques en petite taille

Parmi les particules de cobalt étudiées expérimentalement dans la littérature beaucoup possèdent la structure cfc en petite taille. On peut citer par exemple des particules élaborées par évaporation du métal dans une atmosphère d'argon [58], d'une taille de moins de 20 nm et dont la structure cfc a été déterminée par diffraction électronique. Des particules de 3,3 nm obtenues par une dissolution de $CoCl_2$ en micelles [59], et des particules plus grosses de diamètre moyen 40 nm élaborées par décharge électrique sous atmosphère d'hélium et encapsulées dans du carbone [60], ont été étudiées par diffraction des rayons X (XRD) et présentent aussi la structure cfc. La présence de cette structure est expliquée par l'effet de taille.

Dans certains cas cependant, on note la présence de particules ou de zones cristallisées dans la structure hexagonale. Cette structure se trouve à l'état de trace d'après Y. Saito [61] dans des particules synthétisées par décharge électrique et faisant entre 10 et 100 nm. Kitakami et coll. [62] trouvent la structure hc de manière plus évidente dans des particules synthétisées par pulvérisation cathodique dans un gaz d'argon. Elles ont une taille de moins de 50 nm. Une étude par XRD a permis de connaître la proportion des structures hc et cfc. Ainsi les particules de moins de 20 nm sont toutes cfc, autour de 30 nm de diamètre les deux structures sont présentes, au-dessus de 40 nm les particules sont constituées de la phase hc avec des traces de cfc. Les particules de structure hexagonale sont de parfaits polyèdres de Wulff monocristallins, les cfc sont multimaclées icosédriques.

Autres structures en petite taille

D. P. Dinega et M. G. Bawendi ont étudié des particules de cobalt d'environ 20 nm obtenues par décomposition d'un composé carbonyle de cobalt en présence d'un ligand [63]. Elles sont recouvertes d'oxyde passivant sur une ou deux couches en surface. Les auteurs indexent les pics de XRD obtenus sur ces particules par une structure cubique de paramètre de maille $a = 6,097 \text{ \AA}$ (ϵ -Co, groupe d'espace P_{4132}). S. Sun et C. B. Murray [64, 65] trouvent la même structure sur des particules de cobalt obtenues par réduction de chlorure de cobalt. Après recuit à 300°C elles adoptent la structure hexagonale du massif. Cette structure cubique complexe est également citée par V. F. Puentes [66, 67].

Une structure cubique centrée a aussi été trouvée pour des particules de cobalt de 8

et 12 nm, obtenues par thermolyse de cobalt carbonyle en présence de surfactants [68].

Enfin, des particules de cobalt synthétisées par décomposition d'un précurseur organométallique ont été étudiées dans notre équipe [53, 69, 70]. La structure déterminée par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) et microscopie électronique à haute résolution (MEHR) (cf. section 3.1) est la structure hexagonale classique pour des particules ayant un diamètre moyen de 4 nm, et une structure originale non périodique pour un diamètre de 1,4 nm. Cette structure est de type polytétraédrique et pourrait correspondre à un modèle de 137 atomes issu d'une croissance couche par couche [51, 49, 71, 72], ou à un modèle de 105 atomes correspondant à un assemblage d'icosaèdres et de tétraèdres [73](cf. figure 1.10) . Une simulation numérique utilisant un potentiel semi-empirique de liaison forte [70] a permis de déterminer que ces structures sont métastables dans ces tailles.

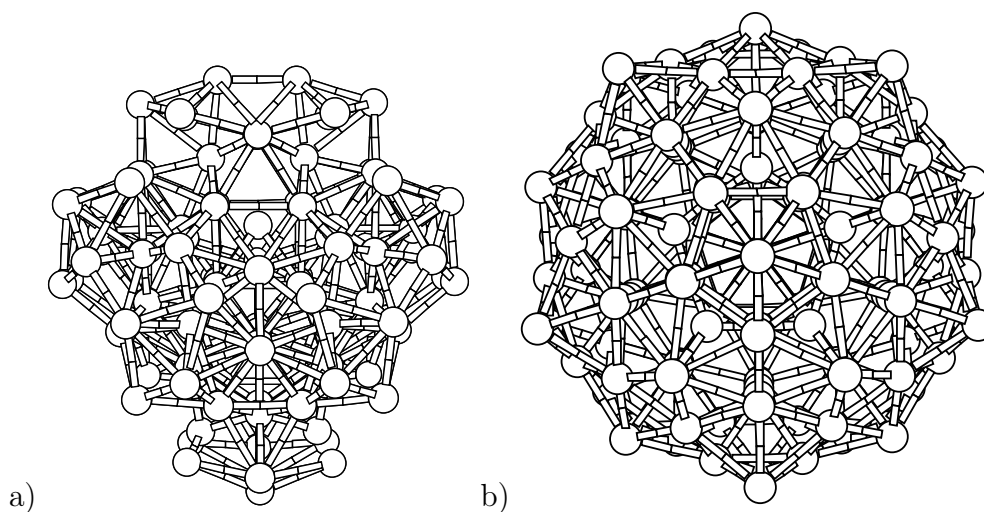


FIG. 1.10 – a) Modèle de cobalt polytétraédrique à 105 atomes b) Modèle à 137 atomes.

Une structure icosaédrique est également observée par spectrométrie en temps de vol sur des particules libres jusqu'à 800 atomes [41].

Les études expérimentales sur les particules de cobalt donnent donc des structures assez variées : des structures existant dans le massif à des formes icosaédriques ou polytétraédriques inusuelles. Les différences entre les conditions de synthèse, notamment la température et l'environnement, sont déterminantes dans l'occurrence de cette variété de structures pour des tailles identiques.

1.3.2 Le rhodium en petites tailles

Le rhodium massif possède une structure cubique à faces centrées jusqu'à sa température de fusion (1966°C) [56, 74] (groupe d'espace n°225, Fm3m, $a = 3,8031 \text{ \AA}$).

Structures icosaédriques

De nombreuses études théoriques portent sur des nanoparticules de rhodium qui est un élément très utilisé en catalyse et intéressant du point de vue du magnétisme. Pour les clusters de 19 atomes ou moins, les simulations donnent généralement des formes icosaédriques ou des fragments d'icosaèdres [9, 75, 76, 77]. L'icosaèdre reste le plus stable lorsqu'il est en couches complètes comme à 55 atomes [11].

Certains auteurs prévoient une stabilité des formes icosaédriques jusqu'à des tailles encore plus importantes. Les groupes de C. Barreteau et R. Guirando-Lopez ont étudié la configuration atomique de clusters de rhodium en utilisant un modèle de liaison forte dans une base *spd* [78]. Pour analyser la stabilité relative de l'icosaèdre et du cuboctaèdre de rhodium à couches complètes, ils ont effectué une relaxation isotrope de chacune de ces structures [35]. L'icosaèdre est le plus stable pour les petites tailles jusqu'à une taille critique de 923 atomes où le cuboctaèdre devient la structure privilégiée. En autorisant les distances radiales et les distances intra-couches à se relaxer différemment cette taille critique monte à 1415 atomes.

Ce genre de structure non périodique a été observé récemment dans de petites particules de rhodium, mais pas sous forme icosaédrique. R. Choukroun et coll. ont procédé à la décomposition d'un précurseur en présence de polymère et ont obtenu des particules de 1,1 nm en moyenne [79]. La structure déterminée par WAXS est caractéristique d'un arrangement de type polytétraédrique, les distances entre atomes étant dilatées de 2% par rapport au massif. Après exposition de ces particules au H_2 elles retrouvent la structure cfc du massif avec des distances contractées de 1%.

Structures périodiques

D'autres auteurs trouvent par le calcul des structures périodiques stables dès les petites tailles. C. H. Chien et coll. ont déterminé la structure de clusters par un calcul Monte Carlo utilisant un modèle de potentiel à N-corps dans l'approximation du second moment [80]. La structure la plus stable comportant 55 atomes reste l'icosaèdre. Par contre, pour des tailles particulières, on retrouve des structures périodiques : la structure hc est stable pour les clusters de 26 et 48 atomes, alors qu'un octaèdre tronqué est plus favorable avec 38 atomes [80]. La plupart des minima d'énergie trouvés ont un motif icosaédrique, décaédrique ou hexagonal compact, mais pour chaque taille il existe toujours plusieurs

isomères d'énergies voisines. Pour des clusters plus gros, les structures relaxées cfc et hc possèdent des énergies voisines, elles seraient présentes simultanément, avec un peu moins de hc quand la taille augmente. L'arrangement cfc devient le plus stable au-dessus de 300 atomes.

La grande majorité des études expérimentales confirment la cristallisation sous forme cfc des particules de rhodium, notamment lorsqu'elles sont déposées sur des substrats. G. Rupprechter et coll. [81] déposent en phase vapeur du rhodium sur un substrat de NaCl clivé et recouvrent ensuite les particules d'alumine. Par MEHR ils observent des polyèdres de structure cfc de 3 à 10 nm de diamètre, souvent avec un plan de type (100) ou (110) parallèle au substrat. Ces particules ont des formes particulières (demi-octaèdre, cuboctaèdre, pyramide pseudo-pentagonale) avec des facettes clairement visibles, et assez souvent des macles. A. D. Logan et coll. [82] ont synthétisé par décomposition d'un précurseur organométallique des particules de rhodium entre 5 et 10 nm de diamètre, supportées par des sphères de SiO_2 et de TiO_2 . Par observation en MEHR elles apparaissent généralement cfc monocristallines ou macées sur SiO_2 , alors que toutes celles sur TiO_2 sont multi-macées.

D'après des calculs, le rhodium sous forme de nanoparticules a donc tendance à former des icosaèdres en petite taille et des formes facettées de structure cfc pour les plus grandes tailles. Les études expérimentales confirment la présence d'une structure non périodique en petite taille, et du cfc, souvent macé. La structure hc, qui est pour certains auteurs énergétiquement favorable pour des petits clusters, n'a pas été observée expérimentalement.

1.3.3 Le ruthénium en petites tailles

Le ruthénium massif est de structure hexagonale jusqu'à sa température de fusion (2250-2310°C). Le Wyckoff donne les paramètres de maille $a = 2,7039 \text{ \AA}$, $c = 4,2817 \text{ \AA}$, [83] ce qui fait un rapport $c/a = 1,584$ plus faible que la structure compacte parfaite ($c/a = 1,633$). Les plans (0001) sont donc plus rapprochés.

Structure hc

Au même titre que le rhodium, le ruthénium est étudié pour ses qualités de catalyseur. Lorsqu'elles sont cristallines, toutes les particules observées expérimentalement possèdent la structure hexagonale du ruthénium massif [84, 85]. Par exemple, S. Gao et coll. [86] ont synthétisé des particules de 2 à 10 nm de diamètre et trouvent la structure hexagonale avec les paramètres du massif par XRD.

Plus récemment, des particules de ruthénium synthétisées par décomposition de pré-curseurs organométalliques ont été étudiées dans notre équipe. La structure déterminée par MEHR est trouvée hexagonale jusqu'à des tailles aussi faibles que 1,1 nm [87, 88, 89]. Dans ces petites particules, une simulation du spectre obtenu par WAXS avec un modèle de structure hc de 100 atomes suggère une relaxation des paramètres de maille $a = 2,66 \text{ \AA}$ et $c = 4,36 \text{ \AA}$, ce qui fait un rapport c/a de 1,64 (au lieu de 1,584 dans le massif), plus proche de la valeur idéale. Il y a contraction de 1,1% du paramètre dans les plans denses (a), et dilatation de 1,85% dans la direction d'empilement (c) [89].

Structures icosédriques

D'après des simulations dans un modèle de liaisons fortes, le cluster de 13 atomes est plus stable dans une géométrie icosédrique plutôt que cuboctaédrique [90]. D. R. Jennison et coll. [91] trouvent également l'icosaèdre plus stable, par des calculs *ab initio*, pour 55 et 135 atomes, par contre pour 140 atomes un octaèdre aux faces compactes est préféré à l'icosaèdre.

Aucune étude expérimentale ne confirme, à notre connaissance, la présence de ces structures icosédriques dans des clusters de ruthénium.

Les nanoparticules de ruthénium se présentent donc principalement sous la forme hexagonale, avec des variations de paramètres possibles. Des formes icosédriques et cuboctaédriques sont envisagées par la théorie mais non vérifiées par l'expérience.

1.3.4 Les alliages cobalt-rhodium et cobalt-ruthénium

Le cobalt-rhodium

Dans le massif, la phase α du cobalt (cfc) et le rhodium forment une série continue de solutions solides. Seul W. Koster [92] présente la structure de cet alliage, reprise par M. Hansen [93]. Le paramètre de cette phase α suit une loi de Vegard entre les paramètres des composés purs. A température ambiante la structure est cfc pour des teneurs en rhodium de plus de 50,5% atomique (64% en poids), elle devient hc en-dessous de cette valeur. Au-dessus d'environ 800°C, toutes les compositions sont cfc.

Le diagramme de phase est présenté sur la figure 1.11 tandis que les paramètres de maille trouvés par W. Koster sont rapportés sur la figure 1.12. Ainsi on peut lier la concentration en rhodium au paramètre de maille. Pour le cfc (à température ambiante lorsque ce composé est stable, ou à plus haute température), un alliage de x % atomique de rhodium a un paramètre de maille

$$a(x) = 3,548 + \frac{x}{100} * 0,255 \text{ \AA}$$

soit pour 25% atomique Rh, $a = 3,612 \text{ \AA}$; 50% Rh, $a = 3,676 \text{ \AA}$; 75% Rh, $a = 3,739 \text{ \AA}$.

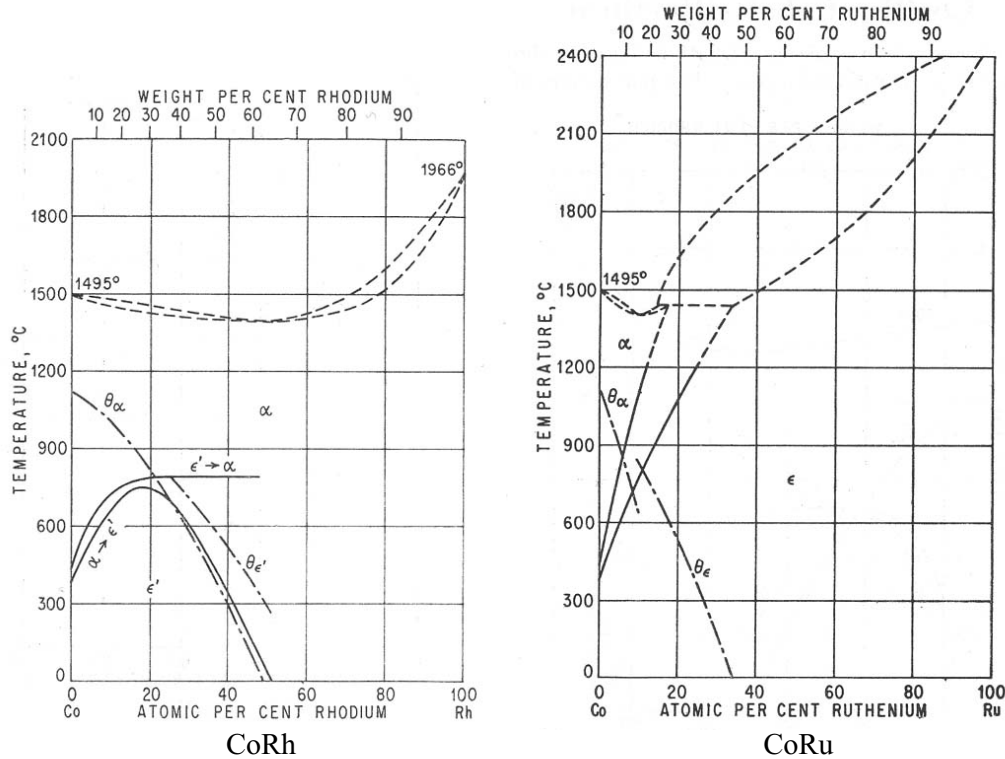


FIG. 1.11 – Diagrammes de phase des composés CoRh et CoRu selon [92].

Pour la structure hexagonale, le paramètre a augmente avec la proportion de rhodium, alors que le rapport c/a diminue quand la proportion de rhodium augmente. Ces deux valeurs varient linéairement avec la composition entre 0 et 25% atomique de rhodium. L'équation donnant le paramètre a de la phase hc est donc pour un alliage de $x\%$ de Rh :

$$a(x) = 2,5071 + \frac{x}{100} * 0,0609 \text{ \AA}$$

$$c/a(x) = 1,622 - \frac{x}{100} * 0,015 \text{ \AA}$$

Le cobalt-ruthénium

Le cobalt et le ruthénium possédant tous deux la structure hexagonale à température ambiante, l'alliage est une solution solide de structure hexagonale dont les paramètres de maille varient linéairement entre les composés purs [92, 93]. Il existe une phase cubique à haute température pour les composés riches en cobalt. Le diagramme de phase et l'évolution des paramètres se trouvent également sur les figures 1.11 et 1.12. Les relations donnant les paramètres en fonction de la composition sont : (par évaluation à partir des courbes données sur l'article)

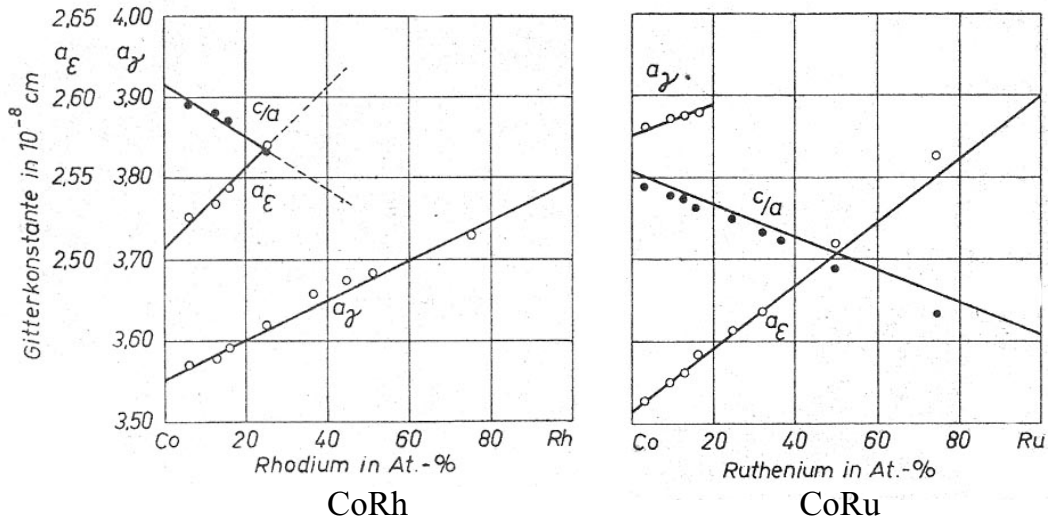


FIG. 1.12 – Paramètres de maille des structures cubique (a_γ) et hexagonales (a_ϵ) des composés CoRh et CoRu en fonction de la composition selon [92].

$$a(x_{Ru}) = 2,5071 + \frac{x}{100} * 0,1968 \quad c(x_{Ru}) = 4,0686 + \frac{x}{100} * 0,2131$$

Nous n'avons pas trouvé d'étude sur les alliages de CoRh et CoRu sous forme de nanoparticules. Il existe seulement quelques études sur des multicouches constituées de cobalt et d'un de ces deux métaux [18, 94].

Etude de la ségrégation

Examinons les conséquences des règles de ségrégation énoncées dans la section 1.2.5 sur le comportement des alliages CoRh et CoRu.

Selon le Kittel [95] les énergies de cohésion du rhodium et du ruthénium sont plus élevées (en valeur absolue) que celle du cobalt (tableau 1.2). Si le système suit la règle de la liaison forte, se sont le rhodium et le ruthénium qui iront se placer vers le centre du cluster. Le cobalt ira vers la surface.

	Cobalt	Rhodium	Ruthénium
E_c (eV)	-4,386	-5,752	-6,74
r_a (pm)	152	173	178
E_s (eV/Å ²)	0,169	0,177	0,213

TAB. 1.2 – Quelques valeurs pour les métaux Co, Rh et Ru. (E_c : énergie de cohésion [95], r_a rayon atomique [96], E_s énergie de surface moyenne [97])

Si on tient également compte de la règle de la liaison hétérogène, les conséquences sont différentes selon l'élément qui est majoritaire. Si le cobalt est minoritaire, il va se disperser sur la surface, voire même aller dans les sous-couches pour faire le moins de liaisons Co-Co possible. Si l'autre élément (Rh ou Ru) est minoritaire, il se situera vers le centre à cause de la règle de la liaison forte, où il va créer un alliage pour faire le maximum de liaisons mixtes.

Les rayons atomiques trouvés dans la littérature sont variables, mais pour une même référence on a toujours le cobalt plus petit que le rhodium et le ruthénium. Si le rhodium ou le ruthénium est minoritaire, la règle de l'effet de taille veut donc qu'il se place vers la surface. Cette règle sera alors en opposition avec la règle de la liaison forte et de la liaison hétérogène. Cette règle ne donne pas d'indication si le cobalt est majoritaire.

Pour résumer, la règle de l'énergie de surface prévoit la ségrégation du cobalt vers la surface. La règle de la taille la contredit quand le Rh (Ru) est minoritaire. La règle de la liaison hétérogène peut convenir à toutes les configurations.

F. F. Abraham et C. R. Brundle [98] ont élaboré un modèle basé sur un potentiel de Lennard-Jones et prédisant la ségrégation selon le rapport des énergies de surface et le rapport des tailles. Selon eux, le CoRh est un cas complexe. Lorsque le rhodium est majoritaire, ces deux rapports conduisent à la ségrégation du cobalt en surface. Mais pour les alliages riches en cobalt, ils conduisent à la ségrégation en surface du soluté qui est cette fois le rhodium.

Une expérience de K. A. Ellison et coll. confirme ces tendances sur la ségrégation en surface dans l'alliage massif CoRh à haute température [99]. Des mesures ont été faites sur 3 alliages à des températures entre 623K et 1123K par spectroscopie Auger. L'expérience consiste à comparer les signaux Auger du massif et de la surface à différentes températures. Leurs résultats sont :

- alliage 84,7% atomique de Rh : augmentation du signal de cobalt en surface de 10-20%
- alliage 47,8% de Rh : pas de résultat probant, la surface n'est pas différente du massif
- alliage 19,3% de Rh : enrichissement de rhodium en surface de 5-10%

Il y a donc ségrégation de l'élément minoritaire en surface. Les auteurs expliquent ce comportement par la règle de la liaison forte associée à celle de l'effet de taille. Lorsque le cobalt est minoritaire la règle de l'effet de taille ne s'applique pas et le cobalt va en surface, lorsque le rhodium est minoritaire l'effet de taille renverse la valeur de la chaleur de ségrégation et pousse le rhodium en surface. Cependant les chaleurs de ségrégation ainsi calculées sont variables selon les références choisies et assez faibles, ce qui correspondrait bien à la faible ségrégation mesurée.

1.3.5 Le fer en petite taille

Le fer massif possède plusieurs formes selon la température et le traitement thermique subi. La structure stable à température ambiante est la structure cubique centrée (phase α , groupe d'espace 229) de paramètre de maille $a = 2,8665 \text{ \AA}$ à 25°C [56, 100]. Au-dessus de 910°C on trouve l'austénite de structure cfc (phase γ , $a = 3,5910 \text{ \AA}$). Il existe également à haute pression une forme hexagonale. (groupe d'espace 194, $a = 2,45 \text{ \AA}$, $c = 3,93 \text{ \AA}$, [101])

Le fer sous forme de nanoparticules peut présenter cette même structure cc stable à l'ambiante. Une synthèse par CVC (Chemical vapor condensation) conduit à des particules sphériques d'environ 10 nm constituées de fer cc entouré d'une couche d'oxyde [102].

Dans certaines études on trouve également la structure cfc plus compacte. Des particules synthétisées par sonolyse de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dans un polymère sont cc pour les plus petites et cfc pour les plus grandes (environ 5 nm) [103]. La présence de la structure cfc est expliquée par l'effet de taille, qui favorise les structures denses. La structure cc serait due au traitement thermique ou à la présence éventuelle de carbone interstitiel.

Des particules de fer de taille plus importante (56 nm en moyenne) et encapsulées dans du carbone [60], présentent encore cette structure dense cfc ainsi que la structure du massif cc.

1.3.6 Les alliages Cobalt-Fer

A température ambiante, l'alliage CoFe est cubique centré jusqu'à environ 92% atomique de cobalt puis devient hexagonal. Il existe une structure ordonnée de type B_2 (structure ZnS) pour la composition $\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$.

En petites tailles, les études sont nombreuses sur les alliages CoFe. Des particules sphériques entre 25 et 30 nm, préparées par réduction de sels tendent à devenir amorphes lorsque la proportion de cobalt augmente [104].

W. D. Corner trouve que ces particules d'alliage sont cc [105]. Des particules allongées de CoFe ont été synthétisées par J. H. Hsu [106] par co-précipitation chimique. Elles ont une longueur de 200 nm et possèdent la structure cc jusqu'à 50% atomique de Co. Pour des fils de longueur $7 \mu\text{m}$ et de diamètre 20 nm synthétisés par co-déposition dans des pores d'aluminium, la structure est cc jusqu'à 82% Co avec une orientation privilégiée de l'axe [110] (direction d'empilement des plans denses), selon la longueur des fils. Les fils plus riches en cobalt présentent un mélange cc-cfc. Les paramètres sont légèrement plus grands que ceux du massif [107].

1.4 Interdépendance structure - propriétés - synthèse

Nous venons de voir que les structures observées sont assez variées pour des particules possédant pourtant la même taille. Les conditions de synthèse influent très fortement sur les structures, et donc sur les propriétés.

Selon les stabilisants ou le substrat utilisé la morphologie peut varier : les particules de ruthénium synthétisées dans des ligands deviennent allongées alors qu'elles sont relativement sphériques dans un polymère [88]. La structure est également modifiée : sur un substrat monocristallin, les particules prennent souvent des structures imposées par les relations d'épitaxie avec le substrat alors qu'élaborées par vaporisation (sans dépôt sur substrat), seules les contraintes internes dues aux effets de taille agissent sur la structure. Avec une synthèse par évaporation [58] des particules de cobalt de 20 nm possèdent la structure cfc, alors que par décomposition de précurseurs elles ont l'arrangement hexagonal du massif dès 4 nm de diamètre [69].

Avec des tailles, des formes et des arrangements atomiques différents selon la synthèse on obtient des propriétés qui varient d'autant. La taille, nous l'avons dit, influence fortement les propriétés de par la proportion des atomes de surface. La forme et la structure jouent aussi par ce biais : les particules de rhodium bien facettées sont moins actives du point de vue catalytique que celles qui sont polycristallines avec une surface désordonnée [81] ; des calculs de magnétisme donnent des moments magnétiques par atome différents pour des particules de même taille mais de structure différente : par exemple le cluster de 55 atomes de Rh est trouvé non magnétique sous forme icosaédrique, et possède un moment magnétique de $0,43 \mu_B$ par atome dans l'arrangement cfc [108].

L'environnement dans lequel se trouvent les particules peut aussi modifier leurs propriétés. L'exposition de particules de nickel au monoxyde de carbone (CO) crée une couche magnétiquement morte en surface, à cause de la forte liaison avec le CO [109].

Pour obtenir des particules avec des propriétés intéressantes, il faut idéalement pouvoir contrôler leur environnement, leur taille, leur forme et leur structure. Le choix d'une méthode de synthèse adaptée et assez flexible pour permettre ces variations est primordial.

Chapitre 2

Les voies de synthèse

L'objectif de notre travail est, d'une part d'étudier les propriétés structurales et magnétiques de particules identiques et sans interaction, afin de déterminer leurs propriétés individuelles ; et d'autre part d'étudier des particules utilisables pour des applications en microélectronique.

La synthèse idéale, pour notre étude, doit donc conduire à des particules avec une faible dispersion en taille, le meilleur cas étant d'obtenir des particules toutes identiques. Que ce soit pour l'étude fondamentale de ces objets, pour les transférer d'un instrument de mesure à un autre, ou pour leur intégration dans un procédé de fabrication industriel, les particules doivent être facilement manipulables et être préservées de toute altération, comme une oxydation par l'air ou au contact d'autres substances.

Il existe actuellement plusieurs types de synthèses qui donnent des résultats de cet ordre. On les classe souvent en deux grands types de méthodes : les méthodes physiques et chimiques.

Dans ce chapitre nous allons voir les principales qualités et limites de quelques méthodes courantes avant de développer le procédé utilisé pour les particules de notre étude : la décomposition de précurseurs dans des conditions douces. Nous expliquerons tout d'abord la technique de synthèse, puis nous verrons l'influence que peuvent avoir les conditions de synthèse sur le produit obtenu, notamment le type de stabilisant utilisé, les différents intrants, la cinétique de la réaction, et les post-traitements possibles.

2.1 Principales méthodes d'élaboration de nanoparticules

Parmi les nombreuses méthodes d'élaboration de particules, certaines ne sont pas adaptées aux particules métalliques. Le broyage par exemple qui est une des méthodes les

plus simples, n'est envisageable que pour des oxydes ou des métaux nobles étant données les conditions d'élaboration assez difficiles et la contamination possible par le broyeur [110].

2.1.1 Les méthodes physiques

Les méthodes dites 'physiques' permettent pour la plupart d'obtenir des particules libres de toute interaction. Elles utilisent en effet un bâti sous vide ou sous atmosphère inerte contrôlée, dans lequel les particules sont élaborées et étudiées.

Ces méthodes sont l'*évaporation thermique* [111], l'*ablation laser* [112] et la *pulvérisation cathodique* (ou sputtering) [62, 113]. Elles sont basées sur l'évaporation d'une cible métallique soit par chauffage à l'aide d'une résistance pour l'évaporation thermique, soit par le bombardement de la cible à l'aide d'un laser (ablation laser) ou d'ions d'un gaz inerte (sputtering).

Les atomes qui s'échappent de la cible entrent en collision dans le gaz inerte et forment un plasma qui favorise la nucléation et la croissance des particules métalliques. La taille des particules peut être contrôlée par exemple par la pression du gaz utilisé [114, 115, 116].

Lorsque les clusters sont formés, et pour conserver leur caractère de clusters libres, on peut les étudier par spectroscopie de masse en temps de vol à l'aide d'un dispositif intégré au bâti de synthèse. Après une trajectoire suffisamment longue pour que la configuration d'équilibre soit trouvée, on peut déterminer la structure et quelques propriétés de ces clusters à l'état libre.

On peut également déposer ces clusters sur un substrat. Dans ce cas les techniques d'analyse utilisables sont plus nombreuses car les particules sont fixes sur le substrat et peuvent être transportées dans d'autres appareils de mesure ou étudiées in situ, par exemple en microscopie électronique [6]. Il faut cependant tenir compte du substrat car il peut influencer fortement la structure des clusters ainsi que ses propriétés.

La méthode de *décharge électrique* est un peu différente. Comme les techniques précédentes elle utilise une cible métallique et se déroule dans une atmosphère inerte [61, 117, 118]. Les atomes de la cible sont extraits par une décharge électrique entre cette cible et une autre électrode. Les agrégats formés ne sont pas libres mais protégés par quelques couches de carbone provenant du graphite situé au niveau de la cible. Dans ce cas, l'interaction entre les particules et le graphite n'est pas négligeable et peut même conduire à des mélanges entre carbone et métal en surface. L'avantage est que les particules sont très bien protégées de l'oxydation par cette couche de carbone.

2.1.2 Les voies chimiques

Les méthodes de décomposition

Les méthodes précédentes impliquent d'étudier les particules dans le bâti. Ces conditions permettent d'avoir des particules parfaitement libres mais elles peuvent être contraignantes. On peut alors préférer une synthèse par décomposition chimique de particules stabilisées dans une matrice ou un ligand. Ces méthodes offrent une grande variété de conditions expérimentales qui peuvent être adaptées plus facilement. De plus, les rendements sont souvent plus importants.

Ces méthodes diffèrent principalement par le produit initial qui va être décomposé.

Il y a par exemple la réduction *d'oxydes métalliques* [119, 120, 121], ou *de sels métalliques* [122, 123] qui est la plus ancienne. La taille est alors contrôlée soit par la température de la réaction soit par l'emploi de stabilisants différents. La réduction peut également se faire dans un *bain électrolytique* [124, 125] après oxydation d'une anode métallique. Dans ce cas la densité de courant et l'emploi d'un stabilisant adéquat permettent d'ajuster les tailles obtenues.

La plupart de ces réactions nécessitent l'emploi de réducteurs puissants pour que la décomposition se fasse correctement, et ceux-ci peuvent laisser des impuretés, en particulier du carbone qui s'insère dans les particules. Cet inconvénient est diminué, voire évité, dans la méthode de *décomposition de précurseurs organométalliques* [68, 126]. Ces précurseurs sont facilement décomposés dans un solvant adéquat et à des températures en général inférieures à 100°C.

Les particules étudiées dans cette thèse sont synthétisées grâce à cette méthode. Elle se déroule dans des conditions douces et permet un bon contrôle des tailles et de la dispersion des particules par l'emploi de stabilisants adaptés.

Les stabilisants

Pour toutes ces méthodes chimiques il est nécessaire d'utiliser un stabilisant. En effet, après réduction, les atomes de métal diffusent dans le milieu et se rencontrent, il y a germination puis croissance de particules. La coalescence pour former un matériau massif est thermodynamiquement favorable, car elle minimise l'énergie de surface en diminuant la proportion d'atomes de surface. Pour ne pas obtenir un solide polycristallin il faut alors un élément qui arrête la croissance et empêche la coalescence des clusters lorsque leur taille est suffisante.

Il existe divers stabilisants. Les *matrices poreuses* comme l'alumine [119, 127] ou les *polymères* [7] contrôlent la taille par un effet stérique. Ils forment des pores ou des poches dans lesquels se déroule la réaction chimique. Les particules sont synthétisées dans ces

cavités dont elles ne peuvent sortir pour s'agglomérer entre elles. La taille est limitée soit par le volume du pore quand la particule le remplit complètement, soit par la quantité de métal disponible dans une poche dans le cas des polymères.

La réduction dans des *micelles* suit le même principe. Les micelles sont des éléments utilisables en solution, ils sont formés d'une chaîne carbonée avec deux extrémités d'affinités différentes, l'une hydrophile et l'autre hydrophobe. Leur assemblage spontané permet de séparer deux milieux différents (eau et alcane par exemple) et de former des zones de petite taille (nanoréacteurs) dans lesquelles va se dérouler la décomposition. La concentration des micelles est directement liée à la taille des zones formées, et ainsi à la taille des particules qui peuvent croître dans ces zones [123, 128].

Le contrôle de la taille des particules peut également se faire par des *ligands* [129]. Ce sont des molécules possédant une fonction particulière qui se coordine sur la surface des particules. Une longue chaîne alkyle assure la solubilité et la stabilisation stérique des particules. Il existe des ligands de plusieurs types selon la fonction qu'ils possèdent, il y a par exemple les amines, les thiols... Leur affinité avec la surface des particules peut aller d'une simple interaction de type van de Waals à une liaison chimique forte. L'énergie d'interaction détermine la constante d'équilibre entre le ligand libre et le ligand adsorbé. Le choix du ligand est important pour le contrôle de la taille des particules mais aussi de leur morphologie, car des ligands peuvent avoir des comportements différents d'un matériau à l'autre, voire même d'une surface cristallographique à l'autre dans un même matériau. Ils permettent également de jouer sur la répartition spatiale des particules.

2.1.3 Le contrôle de la morphologie

De nombreuses méthodes de synthèse parmi celles que nous venons de voir permettent d'obtenir soit des particules sphériques soit des particules allongées, voire des bâtons. Lorsqu'il y a croissance sur un substrat il est possible de réaliser des objets à une dimension, comme des fils, en utilisant un substrat adapté. Par exemple M. Batzill et coll. ont réalisé un réseau de nano-fils d'argent sur une surface vicinale de CaF_2 [130].

Toutes les méthodes utilisant des matrices pour stabiliser les particules peuvent être adaptées à des matrices contenant des pores de forme déterminée, ainsi T. Thurn-Albrecht et coll. ont étudié des nano-fils de cobalt formés par électrodéposition à travers une membrane en polymère spécialement conçue et percée de trous cylindriques [131].

Parmi les méthodes chimiques, celles utilisant des ligands comme stabilisants peuvent donner des particules de forme contrôlée. Le groupe de A. P. Alivisatos a récemment obtenu des bâtonnets de cobalt [132]. L'anisotropie du matériau utilisé est souvent indispensable à l'obtention de formes non sphériques. L'idée est d'utiliser des surfactants différents pour choisir la vitesse de croissance de chaque facette de la particule [133]. Ainsi

ont été obtenues des particules allongées de Co hexagonal [132] et de CdSe de structure wurtzite (hexagonale) [133], des bâtonnets de germanium tétragonal [134] et de NiS de structure millerite (rhomboédrique) [135] et des fils de In_3Sn tétragonal [136].

2.1.4 L'assemblage

L'assemblage des particules peut se faire dès la synthèse ou bien par la suite au cours d'un dépôt sur substrat. Dans les méthodes physiques, l'assemblage des particules peut se faire de la même manière que le contrôle de morphologie, c'est-à-dire en utilisant un substrat adapté. Par exemple, par la méthode de pulvérisation cathodique V. Repain et coll. ont réalisé des réseaux 2D de particules de cobalt sur un substrat d'or [137, 138]. L'obtention d'un tel arrangement spontané est liée à l'utilisation d'un substrat particulier : il s'agit d'une surface vicinale présentant des marches régulières ainsi qu'une reconstruction de surface. Le substrat possède donc des sites plus favorables au piégeage des atomes répartis régulièrement. La germination et la croissance des particules s'effectue préférentiellement sur ces zones et les particules obtenues sont réparties régulièrement, dans des conditions de basse température.

Les méthodes chimiques utilisant des ligands ou des micelles sont les plus intéressantes pour les applications car le produit de la synthèse est une solution colloïdale qui peut être déposée sur un substrat. Même lorsqu'on réalise un simple dépôt suivi d'une évaporation à l'air du solvant sur un substrat, les particules stabilisées par des ligands peuvent s'arranger spontanément en réseau compact [139]. Il est souvent nécessaire d'avoir des particules avec une très faible dispersion en taille pour obtenir un réseau étendu, mais un assemblage ordonné a cependant été réalisé avec des particules de deux tailles différentes [140].

Plusieurs méthodes de dépôt ont été étudiées, sur divers substrats et dans différentes conditions pour améliorer l'assemblage des particules. De nombreuses études se font sur des feuilles de graphite (HOPG) [141] ou sur des membranes de carbone pour faciliter les observations en microscopie [142]. Le groupe de M. P. Pileni a réalisé des dépôts sur graphite en variant les atmosphères, les durées d'évaporation du solvant, et en présence ou non d'un champ magnétique [141]. Ils ont ainsi obtenu entre autres des réseaux de particules d'argent organisées en 3 dimensions et sur des grandes distances selon un arrangement compact de type cubique à faces centrées. Pour des particules de diamètre un peu plus important, entre 100 nm et 10 μm , B. Gates et coll. ont utilisé un substrat incliné sur lequel sont tracés des canaux de largeur inférieure au diamètre des particules. Ces canaux permettent d'évacuer le solvant en conservant les particules qui s'arrangent alors spontanément en réseau [143].

Une méthode encore plus élaborée consiste à utiliser des protéines constituant gé-

néralement les parois de cellules et qui s'organisent régulièrement sur un substrat. Les particules vont se former sur des sites préférentiels sur la couche de protéine [144].

2.2 La méthode utilisée dans cette étude : décomposition de précurseurs

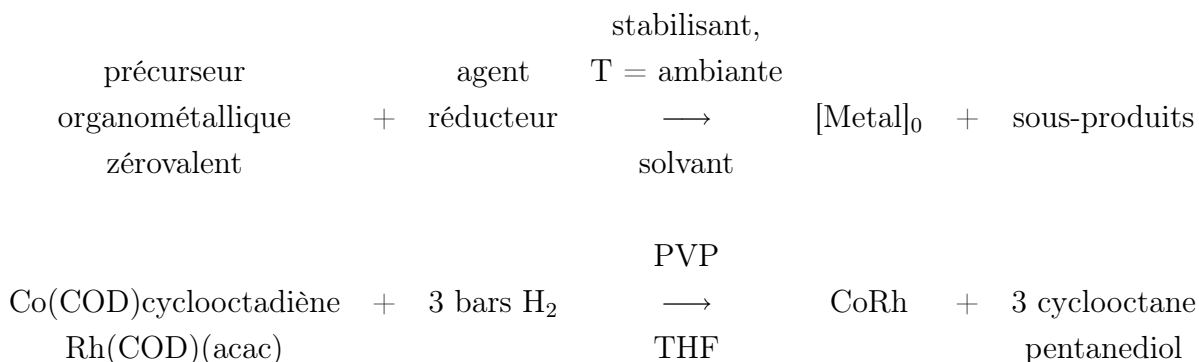
2.2.1 Conditions générales de synthèse

Les synthèses ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse, dans l'équipe de B. Chaudret, par D. Zitoun et F. Dumestre. Il s'agit d'une décomposition dans des conditions douces de précurseurs organométalliques zérovalents par un gaz réactif. Cette méthode est développée depuis plusieurs années dans ce laboratoire où elle a été appliquée avec succès à plusieurs métaux comme le cobalt [7, 69], le nickel [145], le fer [146], le cuivre, le ruthénium [88, 147], le platine [147, 148], le palladium [147, 149], l'argent, mais aussi à des alliages (CoPt [150], PtRu [89, 151], PdCu [152],...) et des oxydes.

Les précurseurs organométalliques sont constitués de l'élément métallique associé à une molécule organique considérée comme un ligand. La décomposition du précurseur s'effectue soit par la réduction de ce ligand, soit par son déplacement par un ligand plus fort. L'atome métallique est alors libre de s'agréger avec les autres atomes en solution, les autres sous-produits étant généralement volatiles. Dans notre étude, nous avons suivi la première méthode, la réduction du ligand se faisant à l'aide de dihydrogène sous une pression de 3 bars.

La réaction se fait dans un solvant. Elle peut se produire à température ambiante si le précurseur se décompose facilement, sinon il peut être nécessaire de travailler à plus haute température. Par exemple, le précurseur de rhodium $\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})$ ne se décompose dans le tétrahydrofuranne (THF) qu'au dessus de 70°C sous 3 bars de H_2 . Enfin la réaction se fait dans un stabilisant, de type polymère ou ligand organique.

Pour résumer, la réaction chimique utilisée est donc la suivante : (voir annexe D pour les composés chimiques)



2.2.2 Les précurseurs

Pour permettre une synthèse par décomposition dans des conditions douces un précurseur doit posséder certaines ‘qualités’.

- Il doit tout d’abord se décomposer facilement dans le solvant et si possible à température ambiante.
- Il ne doit pas laisser des sous-produits indésirables en solution, par exemple un précurseur ne donnant que les particules de métal et un alcane facile à évaporer est un bon candidat.
- Il ne doit pas y avoir de réaction avec le ligand employé qui empêcherait sa décomposition. Ce problème est rencontré entre le précurseur Rh(COD)(acac) et les acides carboxyliques.
- Il est également utile que le précurseur soit lui-même facilement obtenu par une première synthèse ou auprès de fournisseurs.
- Enfin, pour la synthèse de particules bi-métalliques, les deux précurseurs utilisés doivent se décomposer avec des vitesses comparables, sauf si on recherche une répartition cœur-coquille des éléments dans la particule.

Dans cette étude nous avons utilisé les précurseurs Co(COD)cyclooctenyl, Rh(COD)(acac), et Ru(COD)(COT) (voir en annexe D), ainsi que plusieurs précurseurs de fer, chacun présentant la plupart des avantages énoncés ci-dessus.

2.2.3 Les agents stabilisants

Nous avons utilisé les deux types d’agents stabilisants que sont les polymères et les ligands.

Les polymères : PVP et PPO

La polyvinylpyrrolidone (PVP) est souvent utilisée comme stabilisant dans la synthèse de nanoparticules (que ce soit par décomposition de précurseurs ou par réduction). En effet

elle permet, avec un certain rapport de concentration précurseur/polymère (typiquement moins de 10%), l'obtention de particules de petite taille avec une faible dispersité. Ainsi des particules de palladium ont été synthétisées avec des tailles de 2,5, 4 et 6 nm et une polydispersité d'environ 10% [149] (idem pour le platine [148]). Selon la masse molaire du polymère utilisé, c'est-à-dire le nombre de monomères dont il est constitué, et le solvant associé, on peut obtenir des particules bien dispersées ou au contraire regroupées [145]. Dans des conditions optimales, les particules synthétisées sont bien dispersées et assez éloignées les unes des autres dans le polymère, cela fait de la PVP un stabilisant de choix pour étudier les propriétés individuelles de nanoparticules.

Des mesures de magnétisme sur des particules de cobalt dans ce polymère ainsi que dans des ligands ont montré que le polymère n'avait pas de forte interaction électronique avec les particules contrairement à certains ligands qui rendent les atomes de surface magnétiquement morts [7, 153]. De plus, les particules de platine élaborées dans la PVP présentent une contraction de la distance métal-métal identique à celle que l'on observe dans les particules de Pt libres [148]. Ainsi la PVP ne modifie pas l'état de surface des particules qu'elle stabilise. Elle a donc été choisie pour stabiliser les particules de CoRh et CoRu afin d'étudier leur magnétisme et leur structure individuels, en évitant les interactions entre particules et avec le polymère.

Le solvant utilisé avec ce polymère est le THF.

Le PPO (poly(oxyde de 2,6-diméthyl 1,4-phénylène)) est un autre polymère intéressant car par dopage il peut devenir conducteur. Nous avons utilisé le PPO pour la synthèse de particules un peu plus grosses, en utilisant l'anisole comme solvant. Une synthèse de cobalt dans ce polymère avait donné des particules d'une taille plus importante que dans la PVP (4,2 nm au lieu de 1,4 nm) [53, 69]. Mais le comportement de ce polymère est légèrement différent. Les particules obtenues sont plus grosses mais elles ne sont plus aussi bien dispersées (voir figure 2.1). Elles se regroupent généralement par petites dizaines sans coalescer entièrement.

Les amines

La présence d'amine dans la solution lors de la synthèse permet également de stabiliser des particules. La fonction amine (NH_2) se fixe aux atomes de surface des particules. Il existe un équilibre entre les ligands coordonnés aux particules et ceux restant libres en solution. Les échanges entre ces deux populations permettent aux particules de croître.

De nombreuses particules ont été synthétisées en présence d'amine, notamment des particules de ruthénium pour lesquelles C. Pan, du groupe de B. Chaudret, a obtenu des formes variées [88].

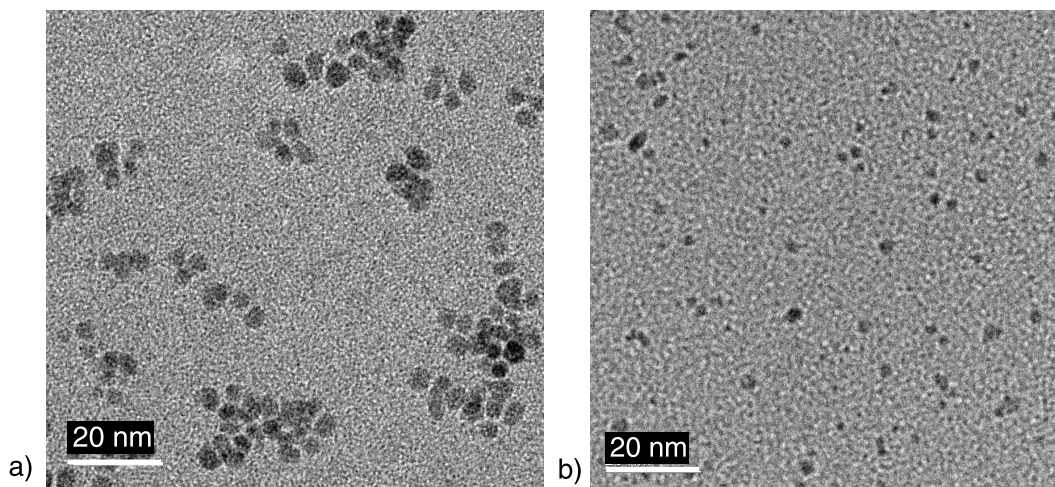


FIG. 2.1 – a) Particules de Co_1Rh_1 dans le polymère PPO b) Particules de Co_1Rh_3 dans le polymère PVP.

Dans cette étude, nous avons utilisé différentes amines, principalement l'hexadécylamine ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$) qui est une amine simple avec une chaîne de carbone linéaire. Elle donne en général des particules regroupées et pouvant s'assembler en réseaux ordonnés. Nous avons également utilisé des amines avec des longueurs de chaîne différentes : octylamine $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$, dodécylamine $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$, octadécylamine $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$, ainsi qu'une amine contenant une double liaison $\text{C}=\text{C}$ en position cis : l'oleylamine $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$. Cette dernière possède une chaîne coudée à cause de la double liaison. Ces synthèses sont réalisées dans l'anisole.

Les acides alliés aux amines

Afin de contrôler la morphologie des particules de cobalt, nous avons utilisé comme stabilisant une amine associée à un acide carboxylique. Ces deux molécules jouent un rôle différent dans le contrôle de la croissance selon les faces cristallographiques des particules. Elles ne possèdent pas la même affinité pour chaque face, et n'ont pas la même constante d'équilibre libre/coordonnée. De cette manière elles laissent croître plus facilement les particules dans certaines directions. Nous avons utilisé en particulier l'acide oléique. Cet acide a également été utilisé par A. P. Alivisatos en mélange avec du TOPO pour obtenir des particules de cobalt allongées [132], et par S. Sun et C. B. Murray [154] également avec du TOPO pour des particules auto-assemblées de cobalt.

2.2.4 La cinétique de la réaction

La température

La température ambiante convient pour la plupart des réactions. Cependant il peut être nécessaire d'augmenter la température si la décomposition d'un précurseur l'exige. Par ailleurs, une synthèse à plus haute température peut conduire à des particules plus proches de leur forme d'équilibre, car on apporte de cette manière de l'énergie au système pour qu'il évolue plus facilement.

Une température plus élevée joue également sur la taille des particules. En effet, la chaleur fournie au système peut favoriser le déplacement des atomes dans le polymère. Une synthèse réalisée à 0°C donne des particules de cobalt de moins de 1 nm alors qu'à 20°C et 60°C le diamètre est de 1,5 nm [7].

A l'inverse, il est nécessaire de ne pas utiliser une température trop élevée. Pour une synthèse utilisant un polymère il ne faut pas dépasser la température de transition vitreuse du polymère car cela peut affecter son rôle de stabilisant. *A fortiori* il ne faut pas dépasser sa température de fusion.

La durée

La durée de la réaction dépend elle aussi des précurseurs. Dans le polymère on peut laisser la décomposition se réaliser : quand tous les atomes métalliques issus des précurseurs se seront regroupés pour former les particules le système n'évoluera plus. Par contre dans un ligand, si on maintient la pression de dihydrogène, les particules peuvent coalescer, ou bien on peut imaginer que des atomes quittent les petites particules pour rejoindre les plus grosses qui sont plus stables. En effet le H₂ sert à rompre la liaison entre l'atome métallique et la partie organique du précurseur, mais il sépare également le ligand stabilisateur de la surface de la particule. On peut arrêter la réaction plus tôt pour avoir des particules plus petites ou bien la laisser plus longtemps pour avoir des particules agglomérées.

Décompositions simultanées ou successives

Enfin on peut jouer sur la cinétique pour les bimétalliques en décomposant les deux précurseurs simultanément, ou bien l'un après l'autre, dans le but de favoriser le bimétallisme allié ou ségrégé.

2.2.5 Les post-traitements

En fin de synthèse, les particules sont extraites de la solution par ajout d'un solvant à basse température (-80°C), filtrage puis séchage. Cette opération a pour but d'éliminer les espèces autres que les nanoparticules, comme les sous-produits ou le ligand libre en excès. On obtient une poudre conservée sous argon. Ensuite, le produit est mis en forme pour la mesure ou l'utilisation : sous forme de capillaire, en pastille ou déposé sur une grille carbonée pour les études par microscopie.

Enfin on peut effectuer un traitement thermique du produit obtenu, comme un recuit. Mais il faut là aussi faire attention à la température supportable par le polymère.

Chapitre 3

Etude structurale : outils expérimentaux et théoriques

L'étude structurale des particules de CoRh, CoRu, Co et Fe a été réalisée principalement au CEMES grâce aux techniques de microscopie électronique en transmission et de diffusion des rayons X. Quelques mesures ont également été faites au synchrotron de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble et à celui du Hasylab de Hambourg. Des expériences d'imagerie filtrée en énergie ont pu être réalisées au CEA à Grenoble grâce à la collaboration de Pascale Bayle-Guillemaud.

Enfin, des simulations numériques nous ont semblé nécessaires pour compléter l'étude des tendances d'organisation atomique et chimique dans ces particules. Nous avons donc réalisé des calculs par les techniques de Dynamique Moléculaire et calcul Monte Carlo.

Ce chapitre présente les principales techniques utilisées dans notre étude. Une première section traitera des techniques expérimentales, les méthodes de calculs théoriques de structure étant développées dans la deuxième section.

3.1 Les techniques d'analyse structurale

Les particules que nous étudions ici ont une taille située entre 1 et 20 nm selon les préparations. Pour les plus petites (1 à 2 nm) les techniques de caractérisation conventionnelles atteignent souvent leur limite, ce qui rend ces objets difficiles à étudier. Lorsque les particules sont trop petites, l'étendue des zones ordonnées n'est pas suffisante pour que la diffraction électronique ou des rayons X produise des pics bien définis. Il faut alors utiliser ces mêmes techniques adaptées à la détermination d'ordre plus local : ce sont la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) et la microscopie électronique à haute résolution (MEHR).

Nous avons tout d’abord choisi de combiner ces deux techniques complémentaires, la MEHR et le WAXS, déjà bien développées dans le laboratoire et qui ont permis dans des études précédentes d’élucider la structure de différentes nanoparticules métalliques [69, 53, 103, 89].

Compte-tenu des difficultés d’analyse des plus petites particules bi-métalliques, nous avons eu recours à des techniques complémentaires, plus lourdes, qui sont basées sur les pertes inélastiques des électrons et des photons X. Ces techniques permettent une analyse chimique des particules.

Dans cette section, nous verrons tout d’abord le principe des deux principales techniques utilisées, et leurs avantages et inconvénients quant à l’étude de nanoparticules. Ensuite nous décrirons plus brièvement le principe et l’intérêt des techniques d’analyse chimique par microscopie et par rayons X.

3.1.1 La microscopie électronique en transmission à haute résolution (MEHR / HRTEM)

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de caractérisation très employée dans l’étude des matériaux. Elle permet tout d’abord de visualiser les objets étudiés dans l’espace réel avec une très grande résolution en utilisant des grandissements de 10^3 à 10^6 . Elle donne ainsi accès à la morphologie et la distribution des objets. De plus l’utilisation en mode diffraction permet d’accéder à leur structure. Pour les particules très dispersées et de petite taille, l’information structurale est essentiellement obtenue en mode haute résolution (HR), la faible densité de matière ne se prêtant pas à l’étude en diffraction électronique.

Principe de la technique

Un faisceau d’électrons peut être considéré comme un rayonnement 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 . De plus les électrons étant des particules chargées, ils peuvent être déviés par un champ magnétique. Le microscope électronique utilise ce principe et permet de former une image agrandie d’objets à partir d’une source d’électrons et de lentilles électromagnétiques, le tout sous un vide poussé (10^{-7} Torr au niveau de l’objet). Le schéma de la figure 3.1 présente les principaux éléments d’un microscope électronique en transmission.

Les électrons traversant un échantillon sont soumis à l’interaction électron-matière qui peut les dévier de leur trajectoire avec ou sans perte d’énergie. En sortie d’un objet cristallin, on obtient un faisceau transmis et des faisceaux diffractés élastiquement.

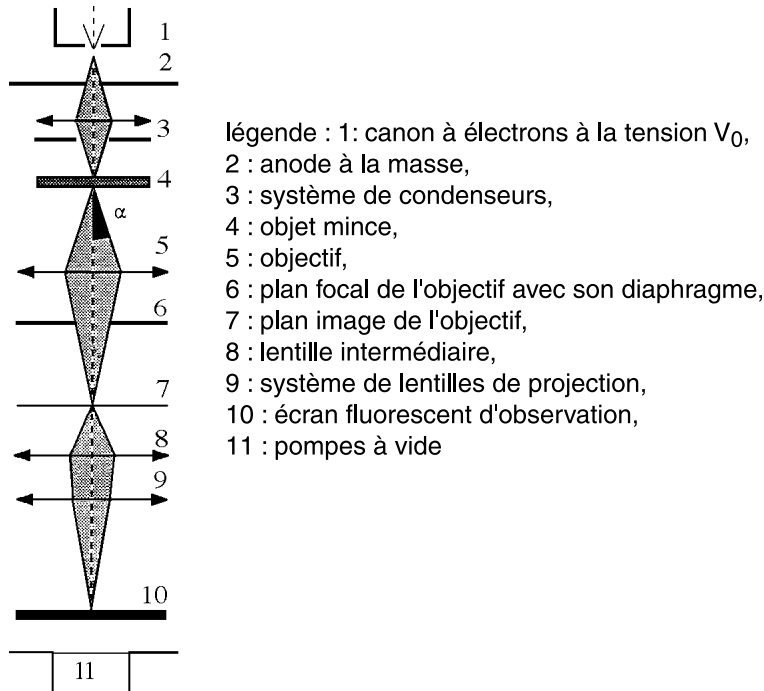


FIG. 3.1 – Éléments d'un microscope électronique à transmission [155].

En microscopie électronique en transmission, deux types de contrastes sont exploités dans les images. En microscopie conventionnelle on utilise le contraste dit d'*amplitude* ou de diffraction. Il est obtenu dans des images 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 donc masquées. Le contraste est fonction de l'épaisseur traversée, de la nature des éléments rencontrés et des défauts. La résolution de l'image est limitée par le diamètre du diaphragme objectif utilisé pour ne sélectionner qu'un seul faisceau.

Dans le mode haute résolution (MEHR) plusieurs faisceaux participent à l'image, leur relation de phase est préservée. L'image est obtenue par interférence entre le faisceau transmis et les faisceaux diffractés, on parle alors d'image en *contraste de phase* car elle est fonction de l'amplitude et de la phase relative des différents faisceaux.

Ce mode permet d'obtenir des informations sur les périodicités du réseau cristallin. L'échantillon doit être orienté de telle sorte que le faisceau incident, aligné sur l'axe optique du microscope, soit parallèle à un axe cristallin de haute symétrie (ou axe de zone). Le faisceau incident est alors diffracté par les plans cristallins contenant cet axe de zone (plans en zone) et l'on peut obtenir, sous certaines conditions liées à l'objet et à l'expérience, des images représentatives du réseau cristallin projeté suivant la direction de l'observation.

L'interaction électron-matière. Il s'agit de décrire l'interaction d'un faisceau d'électrons de haute énergie, assimilé à une onde plane de vecteur d'onde $\vec{k}_0$, $\Psi(\vec{r}) = \exp^{2i\pi\vec{k}_0 \cdot \vec{r}}$, avec le champ de potentiel d'un matériau donné. Lorsque le matériau 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. Ainsi, à la sortie de l'échantillon, la fonction d'onde $\Psi_S(\vec{r})$ s'écrit sous la forme d'une somme d'ondes planes correspondant aux différents faisceaux qui se sont propagés au travers du cristal :

$$\Psi_S(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}}(z) \exp^{i\varphi_{\vec{g}}(z)} \exp^{2i\pi(\vec{k}_0 + \vec{g}) \cdot \vec{r}} \quad (3.1)$$

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. Les amplitudes complexes $a_{\vec{g}} \exp^{i\varphi_{\vec{g}}(z)}$ des faisceaux transmis et diffractés dépendent comme indiqué de l'épaisseur z de l'échantillon mais également 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 :

$$\tilde{\Psi}_S(\vec{\nu}) = \exp^{2i\pi k_0 z} \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}}(z) \exp^{i\varphi_{\vec{g}}(z)} \delta(\vec{\nu} - \vec{g}) \quad (3.2)$$

où $\vec{\nu}$ est 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.

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 :

$$\begin{array}{ccc} \Psi_S(\vec{r}) & \xrightarrow{TF} & \tilde{\Psi}_S(\vec{\nu}) \\ & & \downarrow \text{objectif du microscope} \end{array} \quad (3.3)$$

$$\Psi_i(\vec{r}) \xleftarrow{TF^{-1}} \tilde{\Psi}_i(\vec{\nu}) = T(\vec{\nu}) \cdot \tilde{\Psi}_S(\vec{\nu})$$

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 :

$$T(\vec{\nu}) = G(\vec{\nu}).\exp^{i\chi(\vec{\nu})} \quad (3.4)$$

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 :

$$\chi(\vec{\nu}) = -(\pi\Delta f\lambda\nu^2 + \frac{1}{2}\pi C_s\lambda^3\nu^4) \quad (3.5)$$

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 de petites dimensions, 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 : $\Delta f_S = -1,2\sqrt{\lambda C_s}$. 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 de réaliser des clichés affranchis de tout astigmatisme.

La Microscopie Electronique à Haute Résolution. D'après l'équation 3.3 et l'expression de $T(\vec{\nu})$, la fonction d'onde $\Psi_i(\vec{r})$ s'écrit sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \exp^{2i\pi k_0 z} \cdot \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}}(z) \exp^{i\varphi_{\vec{g}}(z)} G(\vec{g}) \exp^{i\chi(\vec{g})} \exp^{2i\pi \vec{g} \cdot \vec{r}} \quad (3.6)$$

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

diffractions 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 :

$$\begin{aligned}
 I(\vec{r}) &= \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}}^2(z) G(\vec{g}) \\
 &+ \sum_{\vec{g} \neq 0} 2a_{\vec{0}}(z) a_{\vec{g}}(z) G(\vec{g}) \cos [2\pi \vec{g} \cdot \vec{r} + \chi(\vec{g}) + \varphi_{\vec{g}}(z) - \varphi_{\vec{0}}(z)] \\
 &+ \sum_{\vec{g}_i \neq 0} \sum_{\vec{g}_j \neq 0, \neq \vec{g}_i} \text{termes non linéaires}
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

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.

Les points forts de la MEHR pour l'étude de nanoparticules

La microscopie électronique en transmission est particulièrement adaptée aux études locales de matériaux à l'échelle nanométrique, donc à 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*.

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. Dans de bonnes conditions, les macles et les facettes sont également visibles. 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 retrouver la structure et l'axe de zone de la particule. Le diffractogramme numérique n'est pas iden-

tique à la diffraction électronique car il est affecté par la fonction de transfert de l'objectif, contrairement à la diffraction électronique.

Les limites

Lorsqu'aucune périodicité n'est observée sur les particules, il est la plupart du temps impossible de distinguer entre une structure désordonnée ou une mauvaise orientation de la particule. La MEHR ne fournit que peu d'informations sur les matériaux mal ou non cristallisés.

Par ailleurs, l'*oxydation* est possible, bien que le transfert à l'air ne dure que quelques secondes avant l'entrée dans le microscope. Ainsi la présence de particules oxydées sur une grille de microscopie ne dit pas si l'oxydation s'est faite lors de la synthèse ou lors du transfert.

Les conditions expérimentales

Le microscope. Nous avons utilisé pour les expériences de microscopie en mode haute résolution un microscope Philips CM30/ST fonctionnant à 300kV dont la résolution ponctuelle est de 0,19 nm. Son coefficient d'aberration sphérique C_S est égal à 1,2 nm. Le porte-objet utilisé est un simple inclinaison. Il ne permet d'incliner l'échantillon que de $\pm 10^\circ$ et selon un seul axe. Dans le cas de nanoparticules orientées aléatoirement sur leur support, l'inclinaison n'est pas nécessaire car quelques particules seront toujours orientées selon un axe de haute symétrie, si elles sont cristallisées.

Par exemple, dans le cas du cobalt de structure hc, les plans observables dans nos expériences sont les plans $\{1\bar{1}00\}$ à 2,171 Å, les plans $\{0002\}$ à 2,034 Å et les plans $\{1\bar{1}01\}$ à 1,916 Å. Les axes de zone identifiables doivent posséder au moins deux de ces plans, ce sont les axes de zone $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$, $\langle 1\bar{2}1\bar{3} \rangle$, $\langle 01\bar{1}1 \rangle$ et $\langle 0001 \rangle$ (voir figure 3.2). Pour le rhodium cfc, les plans résolus sont les plans $\{200\}$ et $\{111\}$, et seuls les axes de zone $\langle 001 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ sont identifiables (figure 3.3).

Les images sont directement numérisées grâce à une caméra CCD Slow-scan Gatan gérée par le logiciel Digital Micrograph. La résolution de ces images est d'environ 0,03 nm/pixel.

Les échantillons. Les échantillons sont préparés à partir d'une solution contenant les particules et leur stabilisant suffisamment dilués dans un solvant. On dépose une goutte de cette solution sur une grille de cuivre recouverte d'une mince couche de carbone amorphe et éventuellement percée de petits trous. Le solvant s'évapore et laisse les particules sur la membrane de carbone. Ce dépôt se fait toujours en boîte à gants pour éviter toute

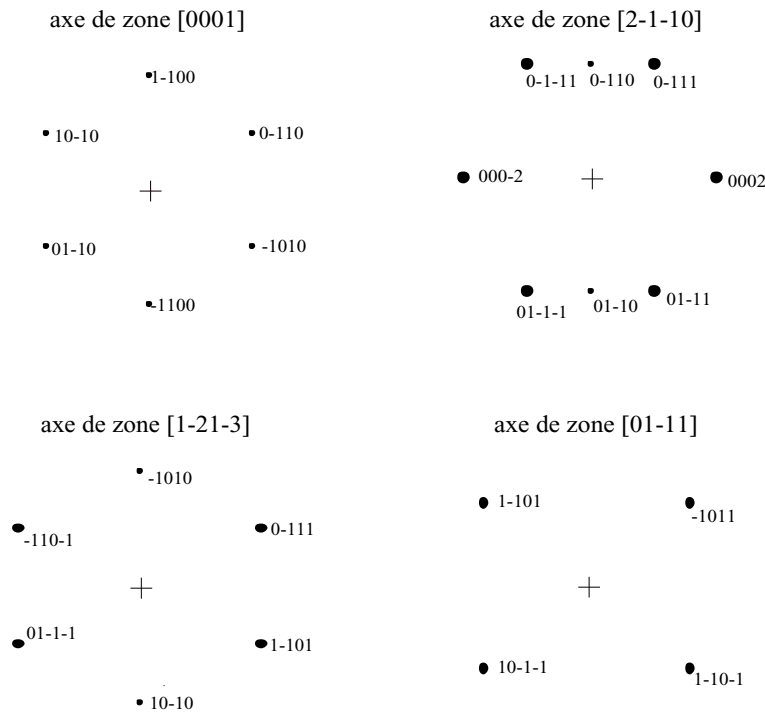


FIG. 3.2 – Axes de zones identifiables dans le cobalt hexagonal.

oxydation des particules. Cependant, on ne peut éviter une exposition de l'échantillon à l'air lors de la mise en place sur le porte-objet.

La couche de carbone doit être très fine pour diminuer son contraste, notamment pour les préparations dans un polymère car le contraste du carbone s'ajoute à celui du polymère et rend difficile les observations des plus petites particules.

Les logiciels de traitement d'image. Nous avons mesuré les tailles en utilisant le logiciel Optimas version 6.5 (Media Cybernetics). A partir d'images de basse résolution montrant une assemblée de particules il permet d'améliorer le contraste pour réaliser un seuillage et extraire le contour des particules. Il fournit ensuite des données quantitatives comme le diamètre, ou l'aire de chaque particule. Lorsque le fond est trop inégal ou que les particules sont trop peu contrastées ou regroupées, le seuillage devient imprécis, et les mesures ont alors été faites après un tracé des contours manuel à l'aide du logiciel Digital Micrograph (Gatan).

Ce logiciel permet également de traiter les images haute résolution. Il permet d'effectuer les opérations de transformée de Fourier directe et inverse, et d'appliquer différents filtres dans l'espace direct ou réciproque. Enfin il permet de calibrer les images et les diffractogrammes afin de mesurer les distances entre plans ou entre réflexions.

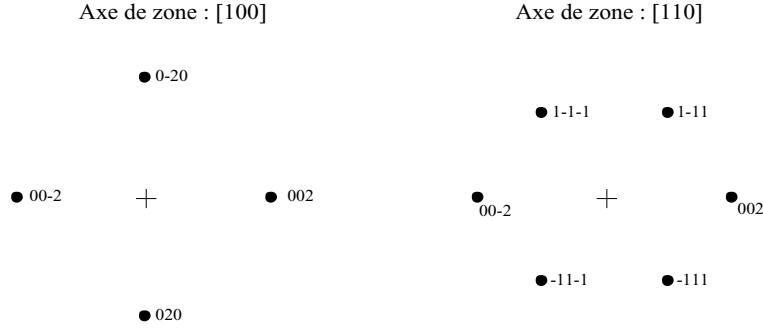


FIG. 3.3 – Axes de zones identifiables dans le rhodium cfc.

3.1.2 La diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)

La diffusion des rayons X aux grands angles est bien adaptée à l'étude de nanoparticules et de matériaux peu cristallisés, voire amorphes.

En effet, un objet contenant des zones cristallisées étendues donne par diffraction des pics bien définis. Lorsque la taille des zones ordonnées diminue, les pics s'élargissent, jusqu'à se recouvrir. Le WAXS permet de retrouver les informations structurales qui persistent dans ces spectres.

L'échantillon à étudier est placé dans un faisceau de rayons X monochromatiques. Il produit un rayonnement diffusé noté $I(s)$ dans toutes les directions de l'espace, s étant le module du vecteur d'onde égal à $(4\pi \sin \theta / \lambda)$ avec θ la moitié de l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde du rayonnement X incident.

Principe de la technique

L'intensité diffusée par une substance non-cristallisée résulte de la superposition des ondelettes rediffusées par l'ensemble des électrons présents dans le matériau. Ces électrons ne sont pas distribués uniformément mais intégrés au sein d'édifices plus ou moins complexes : atomes, molécules, agrégats.

A tout instant, l'équation 3.8 indépendante de l'état physique de l'échantillon, exprime l'intensité $I(s)$ de la fraction cohérente du rayonnement diffusé :

$$I(s) = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M f_i(s) \cdot f_j(s) \cdot \exp(i\phi_{ij}(s)) \quad (3.8)$$

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 :

$$I(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(s) \cdot f_j(s) \cdot \frac{\sin(s \cdot r_{ij})}{s \cdot r_{ij}} \exp^{-b_{ij}s^2} \quad (3.9)$$

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 .

Intensité indépendante. I_{indep} est le terme qui rend compte de la diffusion par des électrons appartenant à un même atome, il n'est pas lié à l'arrangement spatial des atomes. C'est le cas $i = j$ dans l'équation 3.9. Cette intensité $I_{indep}(s)$ indépendante de la structure s'écrit :

$$I_{indep}(s) = \sum_{i=1}^M f_i^2(s) \quad (3.10)$$

Dans le cas où $i \neq j$, on peut distinguer les termes d'intensité intramoléculaire et intermoléculaire. Quand les atomes i et j appartiennent à la même molécule ou particule, le terme I_{intra} correspond à la formule de Debye [156] :

$$I_{intra}(s) = 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N f_i(s) \cdot f_j(s) \cdot \frac{\sin(s \cdot r_{ij})}{s \cdot r_{ij}} \exp^{-b_{ij}s^2} \quad (3.11)$$

L'intensité provenant des interactions intermoléculaires (entre atomes de molécules ou agrégats voisins) est notée I_{inter} et ne possède pas d'expression générale. Sa forme fait en effet intervenir les dimensions et la symétrie des molécules. Mais le volume important du domaine ordonné dans les solides amorphes limite souvent $I_{inter}(s)$ à des valeurs faibles de s permettant de négliger sa contribution sur l'essentiel du spectre.

Intensité réduite. On définit l'intensité réduite $i(s)$ comme la différence entre l'intensité diffusée élastiquement et l'intensité indépendante. Ce terme est porteur de toute l'information structurale.

Ainsi $i(s)$ peut s'obtenir des deux façons suivantes :

- de manière expérimentale, au-delà d'un certain angle (pour $s > 10 - 20 \text{ nm}^{-1}$)

$$i_{exp}(s) = I(s) - I_{indep}(s) \quad (3.12)$$

- par une simulation, en appliquant la formule de Debye à un modèle structural

$$i_{the}(s) = I_{intra}(s) \quad (3.13)$$

où tous les termes sont normalisés pour une molécule contenant N atomes.

La grandeur expérimentalement mesurée $I_{exp}(s)$ tient compte des propriétés structurales de l'échantillon mais aussi d'autres processus expérimentaux. Des corrections sont nécessaires pour retrouver l'information structurale seule à partir de l'intensité brute mesurée.

Dans le cas de particules stabilisées dans un polymère, la principale correction est la suppression du terme de diffusion provenant de ce polymère. Cela est possible en réalisant une mesure dans des conditions identiques d'un échantillon composé uniquement du polymère. La diffusion étant un phénomène additif, l'intensité diffusée par le polymère est simplement retranchée à l'intensité totale après atténuation de sa contribution par l'absorption totale de l'échantillon.

Une description de ces corrections se trouve en annexe A.1.

Fonction de distribution radiale. (FDR) L'intensité de diffusion $i(s)$ est reliée par une transformée de Fourier à la fonction de distribution radiale électronique.

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi \rho_0 r^2 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \cdot i(s) \cdot \sin(r \cdot s) \cdot ds \quad (3.14)$$

où

- $\rho(r)$ est la fonction de densité électronique radiale
- ρ_0 est la densité électronique moyenne dans l'échantillon

Cette fonction se trouve dans l'espace réel, qui est en fait l'espace des distances interatomiques du matériau étudié. Elle permet donc une meilleure interprétation des informations contenues dans un spectre de diffusion en donnant une image directe de la répartition de distances entre atomes.

Mais une FDR expérimentale ne suffit généralement pas à proposer une structure et il est nécessaire de la comparer à des FDR simulées pour les différents modèles structuraux envisageables. Un parfait accord entre la fonction théorique et celle déduite de l'expérience constitue un bon critère de validité du modèle proposé. Les modèles sont généralement construits à partir d'informations de différentes natures : phase structurale du matériau massif, résultats expérimentaux issus des études MEHR, prédictions théoriques de stabilité d'une structure donnée pour la taille de particules correspondante...

Les points forts du WAXS

La FDR obtenue donne la répartition des distances inter-atomiques de l'échantillon mesuré. Elle est *caractéristique d'une structure donnée*. Des FDR calculées pour des particules de structure différente sont souvent bien différenciables les unes des autres. La figure

3.4 représente les FDR d'un modèle cuboctaédrique de 147 atomes dont l'empilement des atomes suit la structure cfc, d'un modèle icosaoédrique de 147 atomes et d'un modèle de bipyramide hexagonale tronquée dans la structure hc de 153 atomes.

En comparant la FDR expérimentale à un modèle on peut remonter avec une bonne précision à la *distance inter-atomique* moyenne dans l'échantillon. Si la structure correspond bien à celle d'un modèle contracté ou dilaté par rapport à un paramètre de maille connu, on peut obtenir la distance inter-atomique à 0,005 Å près.

La FDR expérimentale permet également de remonter à la *taille des particules*. D'une part, la longueur sur laquelle s'étendent les oscillations de la FDR, ce que l'on appelle longueur de cohérence, correspond à la taille de particules très bien cristallisées. Ainsi, la figure 3.5 représente les FDR calculées pour des cuboctaèdres de tailles différentes : 13, 55, 147, 309 et 561 atomes. On remarque que la taille est liée à l'étendue des pics : la FDR s'étend jusqu'à 0,6 nm, 1,1 nm, 1,6 nm, 1,9 nm et 2,4 nm. D'autre part, les intensités respectives des pics donnent également des renseignements intéressants. Dans la FDR du petit modèle le pic le plus important est le premier pic. Quand la taille augmente, le maximum se décale vers les grandes distances et l'enveloppe de la FDR présente une forme en fuseau. Si une FDR présente une grande longueur de cohérence mais dont l'intensité maximale est atteinte au premier pic, on peut conclure soit à la présence de particules de tailles différentes dans l'échantillon, soit à un désordre cristallin qui diminuerait l'intensité des pics à grande distance. Une différence dans la forme de l'enveloppe de la FDR peut aussi être causée par des particules non sphériques.

Le WAXS présente donc des avantages par rapport à la HRTEM car il permet d'accéder à la structure de très petites particules, à d'éventuelles contractions ou dilatations de paramètres.

Les limites

Le principal inconvénient de la technique WAXS vient du fait que c'est une technique statistique qui ne fournit qu'une *structure moyenne* d'un échantillon.

D'éventuelles inhomogénéités de taille ou de structure dans un même échantillon ne peuvent pas être déterminées avec certitude. Elle ne donne pas non plus d'information précise sur la *morphologie* des particules, ni leur *composition chimique*. Sur la figure 3.6 on a tracé les FDR d'un modèle cuboctaédrique de cobalt de 147 atomes, d'un modèle cfc sphérique de 164 atomes, sans facette particulière, et de modèles cuboctaédriques possédant un cœur de cobalt et une surface de rhodium et inversement. Dans le premier cas (a) la différence vient seulement du nombre d'atomes dans les modèles. Dans le cas des modèles ségrégés (b), la très faible différence vient en partie du fait que les numéros atomiques de ces deux éléments ($Z = 27$ pour Co, $Z = 45$ pour Rh) sont trop proches

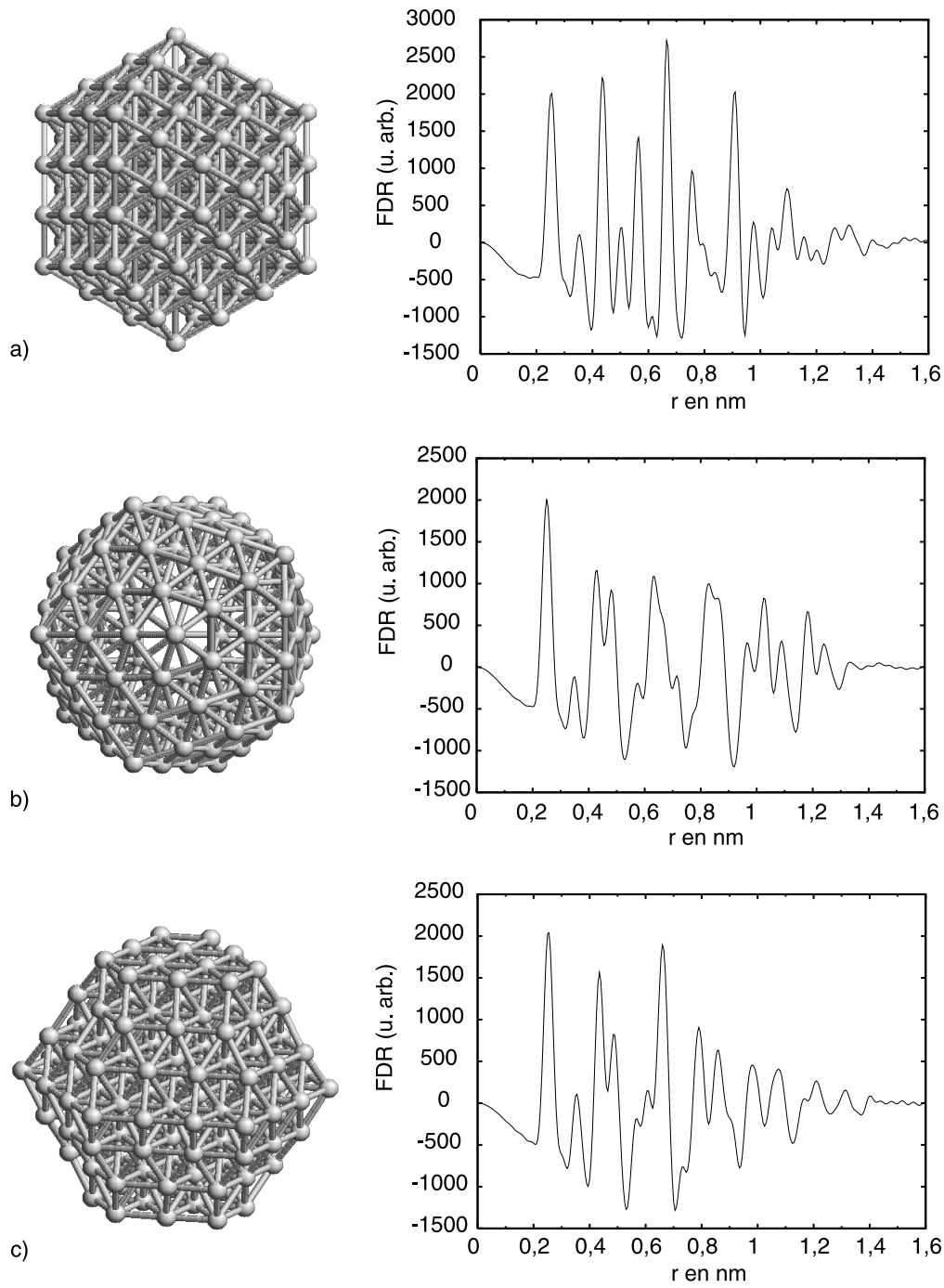


FIG. 3.4 – Modèles de cuboctaèdre à 147 atomes (cfc), d'icosaèdre à 147 atomes, de bipyramide hexagonale à 153 atomes (hc) et leur Fonction de Distribution Radiale théorique.

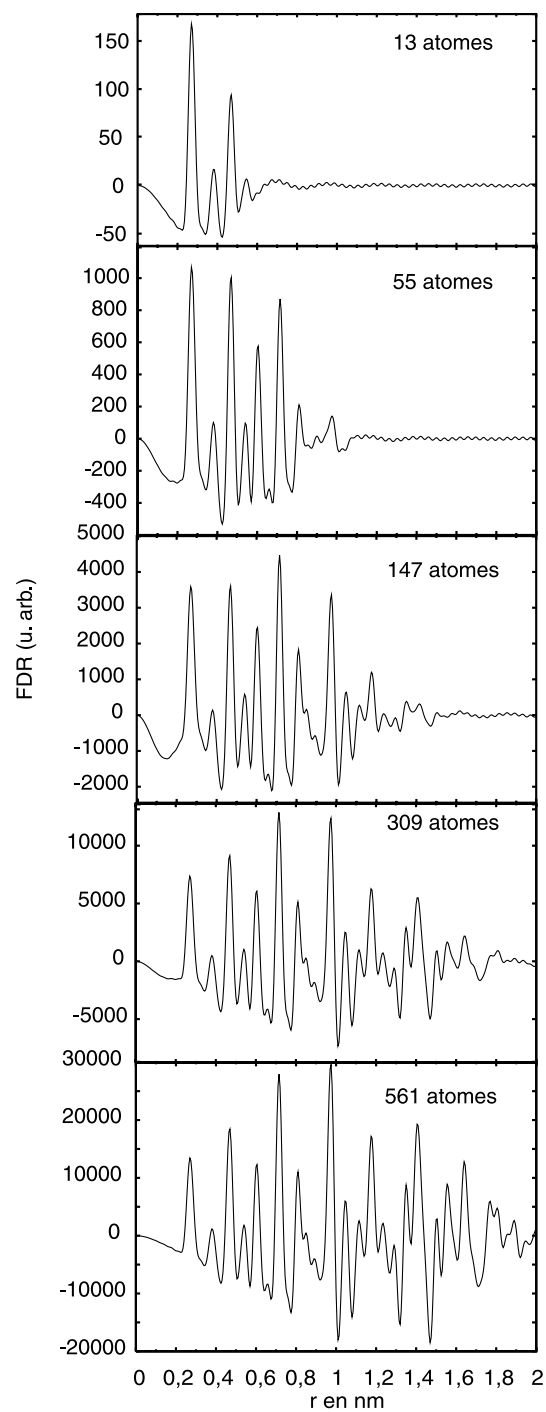


FIG. 3.5 – FDR de modèles cuboctaédres de 13, 55, 147, 309, 561 atomes.

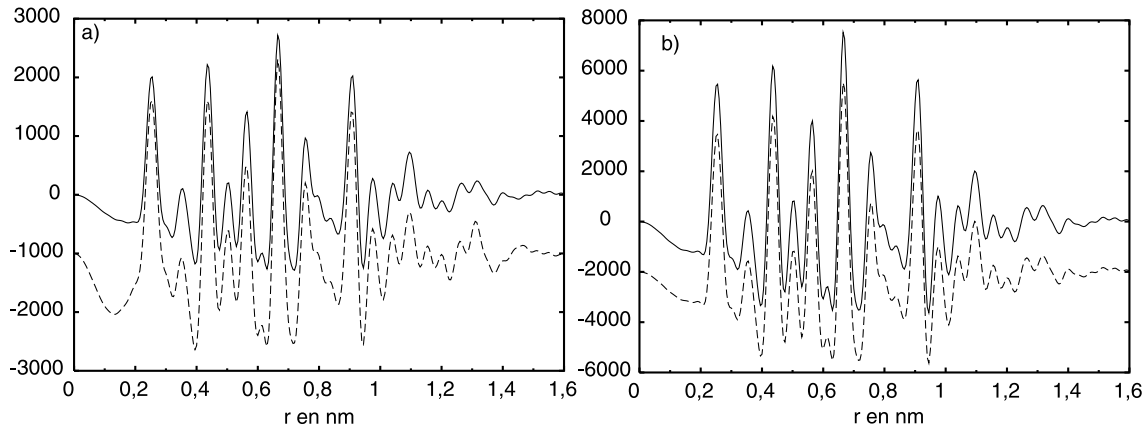


FIG. 3.6 – a) FDR d'un cuboctaèdre (cfc) de 147 atomes de cobalt (—) comparée à celle d'une boule (cfc) de 164 atomes de cobalt (- -). b) RDF d'un cuboctaèdre à cœur de cobalt et surface de Rh (—) comparée à celle d'un cuboctaèdre de répartition inverse (- -).

pour produire des modifications significatives sur des modèles de cette taille.

La répartition chimique des espèces ne peut pas être élucidée par le WAXS monochromatique. En revanche, des mesures effectuées sur un synchrotron en mode anomal peuvent donner la FDR centrée sur un atome d'une espèce donnée. Une distinction entre modèle ségrégué ou allié peut alors être envisageable.

Un *désordre* trop important peut atténuer, voire même faire disparaître certaines distances. Si des éléments légers (de numéro atomique faible) sont en surface et si le désordre est important, ces liaisons de surface seront indétectables.

Conditions expérimentales

Les échantillons. Les mesures de WAXS sont réalisées sur de petites quantités de poudre scellée dans un capillaire en verre de Lindemann d'un diamètre optimal pour l'absorption (environ 1,5 mm en présence de polymère, ou 0,5 mm pour des teneurs en métal plus importantes). La poudre est obtenue après évaporation du solvant en fin de synthèse. Le scellement se fait en boîte à gants pour éviter toute oxydation de l'échantillon.

Ces capillaires ont été utilisés pour les mesures en laboratoire mais également pour plusieurs expériences sur synchrotron.

L'appareil au laboratoire. Au laboratoire les mesures de diffusion X se font sur un goniomètre à deux cercles ω/θ dédié qui possède une résolution angulaire de $0,001^\circ$ sur chaque axe et une précision supérieure à $0,005^\circ$ sur l'angle. Il est équipé d'un tube à rayons

X classique, d'un monochromateur avant graphite plan, et d'un détecteur à scintillation.

Toutes les fonctions du diffractomètre sont sous le contrôle d'un micro-ordinateur. Le rayonnement utilisé est la raie K_α du molybdène ($\lambda = 0,071069$ nm).

Une mesure typique permet de collecter 457 points équidistants en s dans le domaine angulaire $0^\circ \leq \theta \leq 65^\circ$ en une vingtaine d'heures.

La procédure de réduction des données se trouve en annexe A.2.

Sur synchrotron en haute énergie. Nous avons réalisé une campagne de WAXS en haute énergie sur la ligne ID15B de l'ESRF de Grenoble sur des échantillons en capillaires. Ce travail a été possible grâce au réseau européen CLUPOS¹ et à la collaboration avec R. E. Benfield de la School of Physical Sciences, University of Kent, Canterbury.

Le faisceau de rayons X disponible possède une énergie de plus de 90 keV. Le capillaire est disposé dans ce faisceau avant un détecteur plan. Cette haute énergie et le détecteur plan associé permettent de réaliser des mesures avec une bonne statistique en un temps typique de 20 mn. Le détecteur est placé 250 mm après l'objet ce qui permet de récolter jusqu'à un angle de $2\theta = 33^\circ$, ce qui correspond, étant donné la longueur d'onde de 0,01369 nm, à $s = 260$ nm⁻¹.

Le logiciel Fit2D [157] permet ensuite de transformer l'intensité en 2 dimensions en intensité en fonction de l'angle. Pour réduire les données et extraire la FDR, nous avons utilisé le même programme que pour les mesures en laboratoire (Reduwaxs). Afin de corriger un fond continu de nature non identifiée, nous avons introduit une correction arbitraire de type fluorescence.

Les avantages des mesures réalisées sur un synchrotron par rapport aux mesures de laboratoire sont d'une part la simplicité des corrections à apporter. En effet, le faisceau étant très énergétique et polarisé, on peut négliger l'absorption et le facteur de polarisation est constant. D'autre part, la plus forte intensité ajoutée au détecteur plan permettent d'avoir un meilleur rapport signal/bruit. Enfin, le domaine de mesure augmenté améliore en principe la résolution de la FDR.

3.1.3 Les techniques d'analyse chimique

Lorsqu'on a affaire à des particules bi-métalliques, la détermination des positions atomiques ne suffit pas, il faut également connaître la disposition des atomes selon leur espèce atomique. Pour cela plusieurs méthodes existent qui sont basées sur l'analyse des pertes d'énergies en microscopie électronique ou sur les mesures d'absorption en rayons X. Nous

¹TMR-Network Clupos, Positioning and characterization of ligand stabilized metal clusters on surfaces and in confinements, <http://sanderson.materialkemi.lth.se/>

avons utilisé plusieurs d'entre elles pour avoir des informations complémentaires sur la structure des particules de CoRh et CoRu.

La spectroscopie par perte d'énergie des électrons (EELS)

Principe. Après la traversée de l'échantillon dans le microscope, les caractéristiques du faisceau d'électron sont modifiées en énergie, intensité et direction. Les électrons du faisceau incident diffusés inélastiquement ont perdu de l'énergie en excitant les atomes de l'échantillon. L'analyse EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) est l'étude de la distribution en énergie $I(E)$ des électrons ayant traversé l'échantillon. Le spectre est un histogramme du nombre d'électrons collectés en fonction de la perte d'énergie qu'ils ont subie. Il se décompose en plusieurs zones caractéristiques : (voir figure 3.7)

- le pic sans perte : pic très intense des pertes nulles centré à l'énergie 0. Sa forme et sa largeur traduisent la résolution expérimentale.
- la zone des faibles pertes correspond à l'excitation des électrons des couches externes des atomes (bande de valence et de conduction).
- la zone des seuils caractéristiques (à partir de 50 eV) : Les seuils caractéristiques de l'atome correspondent à l'excitation des électrons de niveaux profonds. C'est grâce à ces seuils que l'on identifie et dose les éléments contenus dans le volume analysé.

C'est cette dernière partie du spectre que nous avons utilisée dans notre étude. Une extrapolation du fond continu décroissant au niveau des pics caractéristiques des éléments permet d'extraire ces pics. On peut ensuite quantifier la proportion en chacun de ces éléments de la zone traversée par le faisceau. Pour cela il suffit de connaître quelques caractéristiques du microscope utilisé.

En pratique le faisceau ayant traversé l'échantillon est sélectionné par un diaphragme puis passe dans un secteur magnétique. 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 réseau de diodes uni-dimensionnel permet enfin de quantifier les électrons en fonction de leur énergie.

Nous avons réalisé quelques analyses par EELS au laboratoire en collaboration avec Yolande Kihn, sur un microscope Philips CM20 fonctionnant à 200kV et équipé d'un PEELS Gatan. Les seuils observables sont pour le cobalt ou le fer les seuils $L_{2,3}$ et pour le rhodium et le ruthénium les seuils M_3 et $M_{4,5}$. Malheureusement, les seuils du rhodium ont une forme assez peu marquée et ils se situent peu après le seuil du carbone qui gêne leur observation. Or il est difficile de supprimer le signal du carbone car il se situe à la fois dans le support de l'échantillon (une membrane de carbone) et dans le polymère ou le ligand.

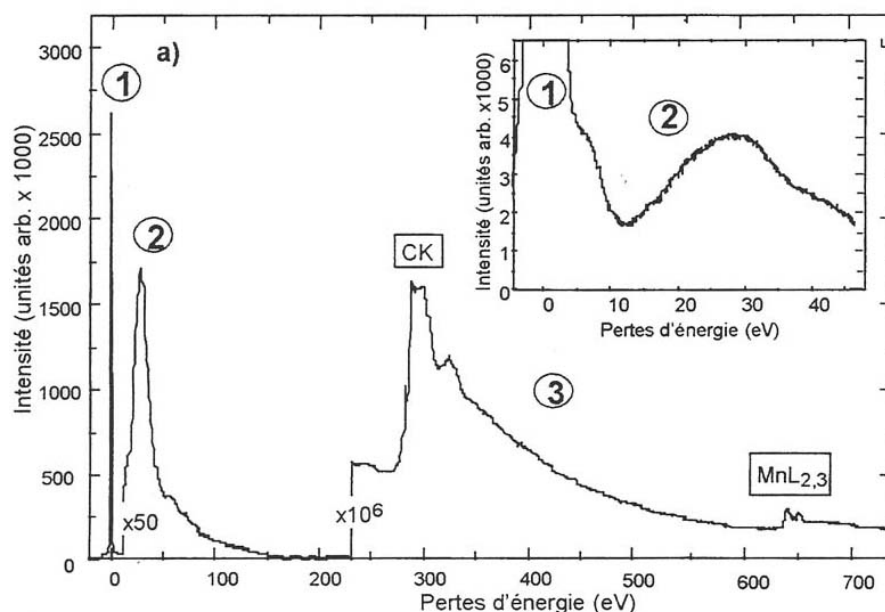


FIG. 3.7 – Exemple de spectre EELS avec (1) pic sans perte, (2) zone plasmon (intensité $\times 50$), (3) zone des seuils (intensité $\times 10^6$).

Le tableau 3.1 donne les niveaux d'énergie des différents éléments. Les seuils que nous avons étudiés, ou qui sont visibles, sont notés en gras. [158]

Seuil	Carbone	Azote	Oxygène	Fer	Cobalt	Ruthénium	Rhodium
K	284	402	532	7112	7709	22117	23220
L1	20	26	24	846	926	3224	3412
L2	6	9	7	721	794	2967	3146
L3		9	7	708	779	2838	3004
M3				54	60	461	496
M4				4	3	284	312
M5				4	3	279	307

TAB. 3.1 – Niveaux d'énergies (en eV) de quelques éléments

Dans le cas de particules de très faibles dimensions, la taille de sonde nécessaire pour obtenir un signal identifiable est très supérieure à leur diamètre. On ne peut donc analyser qu'un groupe de particules. Dans notre cas, seule la vérification de la présence des deux éléments dans un groupe de particules a été possible.

L'imagerie filtrée en énergie (EFTEM)

Le principe de base de l'imagerie filtrée en énergie (Energy Filtering Transmission Electron Microscopy, EFTEM) est le même que l'EELS : on utilise les électrons ayant perdu une certaine énergie à la traversée de l'échantillon. Au lieu de recueillir tous les électrons sur un scintillateur pour faire un spectre, on sélectionne une énergie grâce à une fenêtre située dans le plan de focalisation du secteur magnétique. Les électrons sélectionnés par cette fenêtre traversent une lentille supplémentaire. Au plan focal image de cette lentille se crée une image de la zone éclairée par le faisceau que l'on récupère par une caméra. Cette image n'est formée qu'avec les électrons possédant l'énergie choisie. Ainsi en comparant des images prises avec une fenêtre avant le seuil et au niveau du seuil d'un élément on peut réaliser une cartographie de cet élément. Le principe de la technique de cartographie des éléments est expliqué dans l'article [159].

Nous avons réalisé ces expériences d'EFTEM grâce à une collaboration avec Pascale Bayle-Guillemaud du CEA de Grenoble. Le microscope utilisé est un Jeol 3010 travaillant à 300kV et possédant un filtre post-colonne Gatan modèle 200.

Cette technique est très utile car elle permet de localiser sur l'image les éléments présents dans l'échantillon. Mais les limites sont du même ordre que pour l'EELS : pour des particules trop petites le signal est trop faible et non traitable.

L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

Principe de base. [160] L'intensité des rayons X diminue au cours d'une traversée de la matière, à cause de pertes inélastiques. En mesurant l'intensité d'un faisceau X monochromatique avant et après un échantillon (I_0 et I_1 respectivement) d'une épaisseur d on observe :

$$I_1 = I_0 \cdot \exp[-\mu(E) \cdot d] \quad (3.15)$$

où $\mu(E)$ est le coefficient d'absorption et E l'énergie des photons. Le coefficient μ dépend de l'énergie du photon incident et de l'échantillon irradié. En variant l'énergie des photons, on aperçoit des sauts dans le coefficient d'absorption, appelés seuils d'absorption. Ces énergies, comme dans le cas de l'EELS, correspondent à une situation où le photon a une énergie suffisante pour exciter un électron d'un niveau profond d'un atome. Quand l'énergie des photons a une valeur supérieure à celle d'un niveau de cœur, il existe alors une possibilité d'absorption supplémentaire et μ augmente. Un tracé précis de l'évolution du coefficient d'absorption μ avec l'énergie révèle la présence de faibles oscillations juste après le saut intense correspondant au seuil. Ainsi sur la figure 3.8 cette partie oscillante, qui correspond à l'EXAFS s'étend jusqu'à 1000 eV au delà du seuil K du rhodium. Différents auteurs ont montré que ces oscillations dépendent de la géométrie des voisins autour

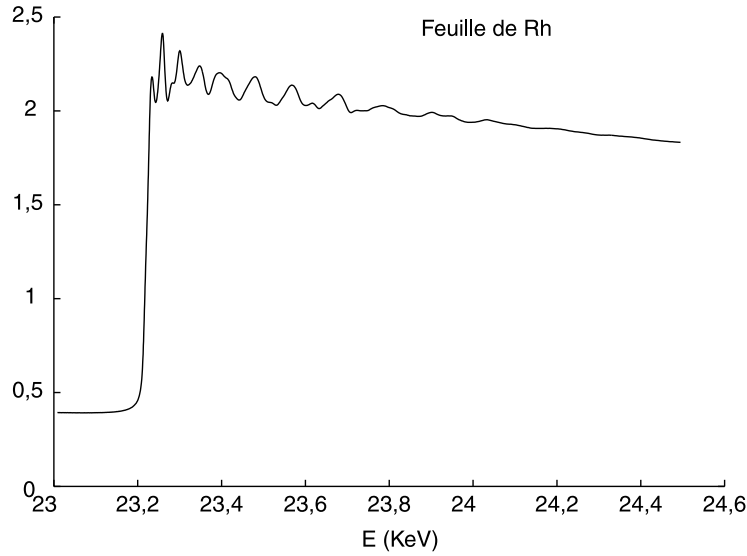


FIG. 3.8 – Tracé du coefficient d'absorption ($\log(I_1/I_0)$) d'une feuille de rhodium.

de l'atome absorbant ([161, 162, 163, 164] entre autres). La partie située entre le seuil et environ 30 eV au-dessus du seuil est appelée XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Elle donne des indications sur l'état d'oxydation et la symétrie autour de l'élément.

Lorsque le photoélectron sort de l'atome absorbant il peut être rétrodiffusé par les atomes voisins. La fonction d'onde finale du photoélectron est la somme de l'onde sortante directement et de l'onde diffusée. En fonction de l'énergie des photons cette sommation produit des interférences qui sont à l'origine des oscillations de $\mu(E)$.

On sépare généralement la partie oscillante χ du coefficient d'absorption μ par une soustraction du coefficient μ_0 d'un atome isolé. On définit

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (3.16)$$

χ est décrit dans le cas d'une lumière non polarisée par la formule suivante, où k correspond au vecteur d'onde du photoélectron :

$$\chi(E) = S \sum_j \frac{N_j}{k R_j^2} \cdot F_j(k) \cdot \exp\left(\frac{-2r_j}{\lambda_j}\right) \cdot \exp[-2\sigma^2 k^2] \cdot \sin[2k R_j + \Phi_j(k)] \quad (3.17)$$

k étant défini par la formule

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = (E - E_{seuil})$$

La sommation tient compte du fait qu'on trouve en général plusieurs atomes du même élément à une distance R_j donnée : on parle d'atomes appartenant à une même couche. Les

phases importantes pour un phénomène d'interférence sont réunies dans le terme sinus. La périodicité de χ en k est représentée par le terme $2kR_j$ qui correspond à la différence de phase entre l'onde sortante et l'onde diffusée (différence de chemin parcouru). Parallèlement, l'onde subit un décalage de sa phase au moment de sa diffusion. Le déphasage total $\Phi_j(k)$ est égal à $2\Phi_a(k) + \Phi_{bj}(k)$. Le terme $2\Phi_a(k)$ est introduit par l'atome central et $\Phi_{bj}(k)$ dépend du type de l'atome voisin j . Φ_a et Φ_b ont été calculés théoriquement par B. K. Teo et P. A. Lee [165] et McKale et coll. [166, 167]. Un calcul plus précis de ce déphasage, tenant compte des différents chemins de rétrodiffusion dans une structure donnée, est réalisé dans le programme FEFF de S. I. Zabinsky et coll. [168]. Mais il nécessite de connaître la structure exacte alors que les tables de McKale ne font qu'un calcul par couches.

Si dans une couche donnée les distances des voisins à l'atome central sont distribuées autour d'une moyenne de R_j , à cause d'un désordre statique ou à cause des vibrations thermiques, le phénomène d'interférence sera moins parfait et l'amplitude de χ sera plus petite que dans le cas d'un ordre parfait. Dans le cas d'une approximation gaussienne, l'amortissement est décrit par le terme $\exp[-2\sigma^2 k^2]$ dans la formule 3.17, appelé facteur de Debye-Waller. Pour discerner les deux influences (désordre statique et vibrations thermiques) sur la largeur σ de la distribution des distances, des mesures à basse température sont nécessaires, car dans ce cas le 'désordre' thermique devient négligeable et σ^2 dépend seulement de l'ordre de la structure.

Le terme $\exp(\frac{-2r_j}{\lambda_j})$ représente l'atténuation du phénomène causée par le faible libre parcours moyen élastique des photoélectrons. Pour l'EXAFS, les énergies cinétiques sont de l'ordre de 30 à 1000 eV, le libre parcours moyen des photoélectrons est donc de l'ordre de 5 à 20 Å. Un atome diffuseur ne contribuera à l'interférence que si sa distance à l'atome absorbant est limitée (<10 Å). Ceci montre que l'EXAFS est seulement sensible à l'ordre très local autour de l'atome absorbant. S est un facteur qui intègre les autres sources de réduction d'amplitude.

Les informations structurales obtenues par l'analyse EXAFS sont le nombre d'atomes et leur distance à l'atome absorbant. Cet atome absorbant est d'une espèce bien définie, plusieurs mesures aux seuils des différents éléments composant l'échantillon permettent de comparer les environnements de chaque type d'atome. La limitation de cette technique est bien évidemment la faible étendue analysée autour de l'atome absorbant, mais aussi la très forte sensibilité à la dispersion des distances. A cause de cela, les liaisons les plus courtes et les moins dispersées apparaissent plus facilement lors du traitement des données, ainsi des liaisons métal-oxygène peuvent masquer les liaisons métal-métal.

Traitement des données. Le traitement de données EXAFS nécessite de soustraire le seuil pour n'avoir que les oscillations de la fonction χ . On réalise ensuite une transformée

de Fourier pour obtenir une fonction dans l'espace des distances interatomiques. Le module de cette fonction représente les voisins de l'atome diffuseur. On réalise la transformée de Fourier inverse d'un seul pic de cette courbe par une fenêtre adaptée. C'est cette dernière fonction χ que l'on essaie de reproduire avec un modèle de couches.

Nous avons réalisé ce traitement en utilisant tout d'abord le logiciel *athena* [169]. Ce logiciel nous a permis d'extraire le fond continu et le seuil en l'assimilant à une fonction spline.

La fonction χ obtenue est ensuite introduite dans une chaîne de traitement allant jusqu'au fit de la transformée de Fourier inverse. Cette chaîne, diffusée par A. Michalowicz du LURE et intégrant en particulier le programme d'affinement *Minuit* du CERN, a été utilisée avec les tables de McKale pour calculer le déphasage.

Dispositif expérimental. Nous avons réalisé plusieurs campagnes de mesures sur la ligne BM29 de l'ESRF, en collaboration avec R. Benfield, et sur la ligne X1 ROMO II du Hasylab d'Hambourg. Pour les mesures à l'ESRF, nous avons utilisé le mode fluorescence pour avoir un signal assez important car nous avons travaillé sur des échantillons scellés dans des capillaires. Pour la session d'Hambourg, nous avons réalisé des pastilles plus compactes et protégées par un polymère (PMMA). Les échantillons ont ainsi pu être portés à basse température (environ 15K) et les mesures ont été faites en transmission. Cet échantillonnage s'est révélé donner des mesures de meilleure qualité.

3.2 Les méthodes de calcul numérique

Nous avons choisi de renforcer l'étude expérimentale des particules d'alliage cobalt-rhodium par des simulations numériques. Les calculs sont en effet à même de fournir des informations sur les tendances à l'ordre tant d'un point de vue structural que chimique, dans des particules libres de toute interaction extérieure.

Pour déterminer la configuration d'équilibre d'un système contenant un 'grand' nombre d'atomes il est nécessaire de décrire l'énergie du système (ici la particule) en faisant un certain nombre d'approximations. Ainsi, l'interaction entre les différents atomes du système peut se décrire à l'aide d'un potentiel.

Il existe plusieurs types de potentiels.

- Les potentiels de paire : ils ne prennent en compte que les interactions d'atomes deux à deux, chaque paire d'atomes contribue à l'énergie totale par un terme ne dépendant que de la distance entre les deux atomes considérés. Ce sont par exemple les potentiels de Lennard-Jones, de Morse, de Born-Mayer.
- Les potentiels à N-corps : l'interaction entre deux atomes dépend non seulement de

la distance entre eux, mais également de leurs environnements respectifs, comme le nombre de coordination ou la différence entre atomes de volume et de surface. Ce sont entre autres les modèles des liaisons fortes, de l'atome immergé, de Finnis-Sinclair. Ils tiennent mieux compte de la spécificité des liaisons métalliques et sont donc plus adaptés à l'étude des métaux.

Dans cette section nous allons expliquer le choix du potentiel que nous avons utilisé lors de cette étude sur des agrégats de cobalt-rhodium. Ensuite nous traiterons des deux méthodes de simulation à l'échelle atomique les plus utilisées dans l'étude des propriétés des matériaux et qui utilisent ce potentiel : la dynamique moléculaire et la méthode de Monte Carlo Metropolis.

3.2.1 Le potentiel à N-corps utilisé

Le potentiel que nous avons utilisé dans cette étude est un potentiel de liaisons fortes dans l'approximation au second moment.

L'approximation des liaisons fortes, connue aussi sous le nom de Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (CLAO), consiste à décrire chacune des fonctions d'onde atomiques dans un solide comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques libres centrées sur les sites. En théorie, cette méthode n'est valable que dans les systèmes où les électrons restent localisés au voisinage des ions du réseaux (électrons d pour les métaux de transition, électrons s et p pour les semi-conducteurs).

Pour plus de détails sur cette méthode et l'approximation au second moment, on se reportera à l'annexe B.

Expression du potentiel

Le potentiel que nous avons utilisé est composé de deux termes :

- un terme d'énergie de bande, issu de l'approximation des liaisons fortes. C'est un terme attractif qui a pour expression :

$$E_b^i = - \sqrt{\sum_j \xi_{ij}^2 e^{-2q_{ij}(\frac{r_{ij}}{r_0}-1)}} \quad (3.18)$$

- un terme répulsif qui provient de la répulsion des nuages électroniques des électrons de cœur. Ce terme caractérisant une interaction à courte portée est pris sous la forme d'interactions de paires. Dans notre étude nous avons pris un potentiel empirique de type Born-Mayer :

$$E_r^i = \frac{1}{2} \sum_j A_{ij} e^{-p_{ij}(\frac{r_{ij}}{r_0}-1)} \quad (3.19)$$

L'énergie totale au site i s'écrit donc :

$$E_i = -\sqrt{\sum_j \xi_{ij}^2 e^{-2q_{ij}(\frac{r_{ij}}{r_0}-1)}} + \frac{1}{2} \sum_j A_{ij} e^{-p_{ij}(\frac{r_{ij}}{r_0}-1)} \quad (3.20)$$

Ce potentiel dépend de quatre paramètres :

- A_{ij} et ξ_{ij} en eV
- p_{ij} et q_{ij} sans unité

ainsi que du terme r_0 qui est la distance entre premiers voisins. Ce dernier n'est pas un paramètre indépendant des autres, il sert uniquement à normaliser les paramètres réels du modèle.

Détermination des paramètres

Pour avoir un potentiel décrivant correctement le matériau, il faut ajuster ces quatre paramètres à l'aide de certaines grandeurs connues. Dans le cas de métaux purs, on ajuste le(s) paramètre(s) de maille, l'énergie de cohésion et les constantes élastiques, calculées avec ce potentiel, à des valeurs déterminées expérimentalement.

Dans le cas d'un système avec deux types d'atomes A et B, il faut utiliser des paramètres différents selon les atomes en interaction :

- $A_{AA}, \xi_{AA}, p_{AA}, q_{AA}$ pour les interactions entre deux atomes de type A,
- $A_{BB}, \xi_{BB}, p_{BB}, q_{BB}$ pour les interactions entre deux atomes de type B,
- $A_{AB}, \xi_{AB}, p_{AB}, q_{AB}$ pour les interactions croisées entre des atomes de types différents.

La méthode de détermination des paramètres utilisés dans cette étude est développée à la section 5.1.1 page 122.

Ces paramètres une fois déterminés définissent un potentiel permettant de reproduire assez correctement des caractéristiques du matériau étudié. C'est ce potentiel qui sera utilisé pour déterminer les organisations atomiques dans les clusters CoRh de taille donnée.

Dans les deux méthodes de calcul utilisées dans cette étude, on fait appel aux conditions aux limites périodiques de Born-von Karmann. La cellule de simulation se répète à l'infini dans les trois directions de l'espace. Ainsi chaque atome possède des images de lui-même placées aux mêmes positions dans les cellules voisines. Pour des calculs corrects dans le cas d'un cristal, il faut déterminer une taille de cellule de telle sorte que chaque atome n'interagisse qu'une seule fois avec un même voisin, et non pas avec ce voisin et son image en même temps ; il faut donc tenir compte de la portée des interactions considérées. Dans le cas d'un agrégat, il faut veiller à ce qu'aucun atome n'interagisse avec un atome d'une image voisine en choisissant une cellule de simulation de taille suffisamment grande.

3.2.2 La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire permet d'accéder aux propriétés thermodynamiques d'équilibre du système (valeurs moyennes et instantanées).

Nous avons appliqué le formalisme quasi microcanonique, adapté à la description d'un système isolé. Les variables d'état sont le nombre N d'atomes du système, sa pression P fixée à zéro et son énergie totale E , ces variables étant fixées lors de la simulation.

Le principe de base de la dynamique moléculaire est de laisser évoluer le système dans le temps, en calculant les forces s'appliquant sur chaque atome et, à partir des vitesses initiales, les mouvements de ces atomes. Ainsi on peut calculer une grandeur physique macroscopique A du système comme une moyenne temporelle sur sa trajectoire.

$$\langle A \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(\text{particules}, t) dt \right]$$

avec τ durée de la trajectoire. Celle-ci doit être assez longue pour donner des valeurs correctes des moyennes thermodynamiques.

La trajectoire des atomes est déterminée en intégrant numériquement les équations de Newton du mouvement. Le pas d'intégration en temps doit être choisi suffisamment fin pour ne pas entraîner une mauvaise intégration des équations et une variation d'énergie interne non physique, mais il doit être assez grand pour limiter les temps de calcul.

La dynamique moléculaire décrit correctement la diffusion dans les matériaux à l'état liquide mais est moins adaptée aux solides, les processus de diffusion dans les solides se faisant sur des échelles de temps trop grandes pour avoir des temps de calcul raisonnables. Dans le cas d'agrégats bi-métalliques, on ne peut parcourir les différentes configurations chimiques possible par cette technique, c'est pour cela que nous avons utilisé également la méthode de Monte Carlo Metropolis permettant des échanges chimiques plus rapides.

Détermination d'un minimum d'énergie potentielle

Pour déterminer un minimum local du système, la méthode consiste à retirer progressivement de l'énergie cinétique au système : à chaque pas d'intégration, on annule les composantes des vitesses qui ont un signe opposé à celui des composantes de forces correspondantes. C'est la méthode dite quasi-dynamique ou *damping*.

Mise en température

La mise en température d'un système peut se faire de plusieurs manières. Pour un cristal on donne à chaque atome une vitesse aléatoire prise dans une distribution maxwellienne. La température initiale du système, qui s'identifie à l'énergie cinétique, doit être choisie égale au double de la température désirée. Car, si le système reste solide, il y

a quasi-équipartition de l'énergie cinétique initiale entre énergies cinétique et potentielle à l'équilibre, ceci n'est plus vrai si l'état final est liquide ou si l'état initial n'est pas un minimum local d'énergie potentielle. La vitesse de translation globale est annulée pour éviter toute translation en bloc du cristal.

Par ailleurs, dans le cas d'un agrégat, il faut prendre soin d'annuler le moment cinétique total afin d'éviter qu'il ne tourne sur lui-même et introduise ainsi une erreur dans les grandeurs thermodynamiques. L'annulation du moment cinétique est assez délicate et peut être contournée par une autre méthode de thermalisation. Elle consiste à démarrer d'une configuration statique d'équilibre, obtenue après un damping, et à effectuer sur celle-ci une loi d'échelle sur les positions pour apporter de l'énergie potentielle au système. Cet apport d'énergie se répartit ensuite entre énergies potentielle et cinétique selon le théorème d'équipartition de l'énergie, il est donc lié à la température finale. Lors de cette thermalisation, on calcule pour un premier facteur d'échelle l'augmentation d'énergie provoquée. Un nouveau facteur est ensuite calculé en fonction de cette augmentation et de celle correspondant à la température finale voulue. Après quelques itérations, et par comparaison avec les facteurs précédents, on obtient la valeur correcte de dilatation des positions.

3.2.3 La méthode de Monte Carlo Metropolis

Cette méthode permet elle aussi de calculer la valeur moyenne des grandeurs thermodynamiques mais par une approche statistique. Cette technique suppose l'ergodicité du système car on ne résout pas les équations de mouvement.

L'algorithme est le suivant :

- à partir de l'état courant, choisir aléatoirement un autre état. La variation d'énergie entre ces deux états est ΔE
- si $\Delta E \leq 0$, accepter la transition
- si $\Delta E > 0$, l'accepter avec une probabilité $e^{-\Delta E/k_B T}$.

On compte une itération Monte Carlo même si la transition est rejetée.

Le choix d'un deuxième état peut se faire en réalisant un des changements suivants :

- un petit mouvement de chaque atome dans les trois directions de l'espace (dans la limite d'un rayon donné) : *relaxation*,
- une dilatation ou contraction de tout le volume du système,
- le changement de type d'un atome : *transmutation*,
- l'échange entre deux atomes de type différent.

Dans nos calculs nous n'avons étudié que les petits mouvements d'atomes et les échanges

entre deux atomes. En effet, d'une part la transmutation change à chaque pas le type d'un seul atome, modifiant ainsi momentanément la composition. Comme nous avons souhaité garder une composition constante nous avons uniquement autorisé les échanges de type entre deux atomes. Quant à la variation de volume de la boîte de simulation, elle n'a de sens que pour les cristaux périodiques.

Détermination d'un minimum d'énergie potentielle

Dans la méthode Monte Carlo, la détermination d'un minimum local nécessite de programmer une lente décroissance de la température. Cela se traduit par une acceptation plus difficile des transitions vers des états de plus haute énergie. Cette méthode est appelée un *recuit simulé*.

Deuxième partie

Particules isolées d'alliages de cobalt (CoRh, CoRu) : influence de la composition et des conditions de synthèse

Chapitre 4

Résultats expérimentaux sur la structure et le magnétisme

Pour les échantillons d’alliage cobalt rhodium et cobalt ruthénium, nous avons principalement étudié les compositions proches de Co_1Rx_1 , Co_1Rx_3 , Co_3Rx_1 ($\text{Rx} \equiv \text{Rh}$ ou Ru) ainsi que les composés purs Co, Rh et Ru.

Pour chaque synthèse, une microanalyse a été réalisée par le service de microanalyse du CNRS. Elle donne la composition en métaux et polymère (ou ligand) de l’échantillon. Les résultats sont très proches des valeurs attendues étant données les proportions initiales des précurseurs (cf. tableau 4.1).

taux de précurseurs	composition finale	
Co_3Rx_1	$\text{Co}_{75,6}\text{Rh}_{24,4}$	$\text{Co}_{74,3}\text{Ru}_{25,7}$
Co_1Rx_1	$\text{Co}_{47,3}\text{Rh}_{52,7}$	$\text{Co}_{52,3}\text{Ru}_{47,7}$
Co_1Rx_3	$\text{Co}_{25,0}\text{Rh}_{75,0}$	$\text{Co}_{25,8}\text{Ru}_{74,2}$

TAB. 4.1 – Compositions molaires obtenues selon la proportion initiale des précurseurs pour les synthèses classiques.

On rappelle que la synthèse dite ‘classique’ correspond à une décomposition simultanée des deux précurseurs à température ambiante. Elle se déroule dans le polymère PVP, avec un taux de métal initial de 10% en masse.

Dans ce chapitre nous étudions l’évolution de la structure et du magnétisme avec la composition dans les particules de CoRh. Nous comparerons les résultats avec les composés CoRu et CoPt. Puis nous verrons les conséquences sur la structure d’une augmentation de la température de synthèse, ou d’une taille de particule plus importante. Pour ces études structurales, les techniques que nous avons mises en œuvre sont principalement la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) et la microscopie électronique haute résolution

(MEHR). Nous avons aussi utilisé plus ponctuellement l'EXAFS, l'EELS et l'EFTEM, pour tenter de déterminer la répartition chimique des espèces dans les particules.

4.1 Particules de CoRh dans la PVP

4.1.1 Résultats de magnétisme

Les mesures de magnétisme ont été réalisées au LCC et au LPMC par D. Zitoun et M. Respaud sur des échantillons issus des mêmes synthèses que ceux destinés à l'étude structurale. Les résultats sont développés et discutés dans la thèse de D. Zitoun [3], nous reprenons ici les principales conclusions.

Les particules des trois compositions présentent un comportement superparamagnétique. En effet les mesures de Zero Field Cooling / Field Cooling (ZFC/FC, voir annexe C) sont caractéristiques d'une assemblée de particules superparamagnétiques sans interaction (cf.figure 4.1). La température de blocage est maximale pour le composé Co_3Rh_1 , elle diminue de manière monotone avec l'ajout de Rh [170]. L'aimantation spontanée (M_S)

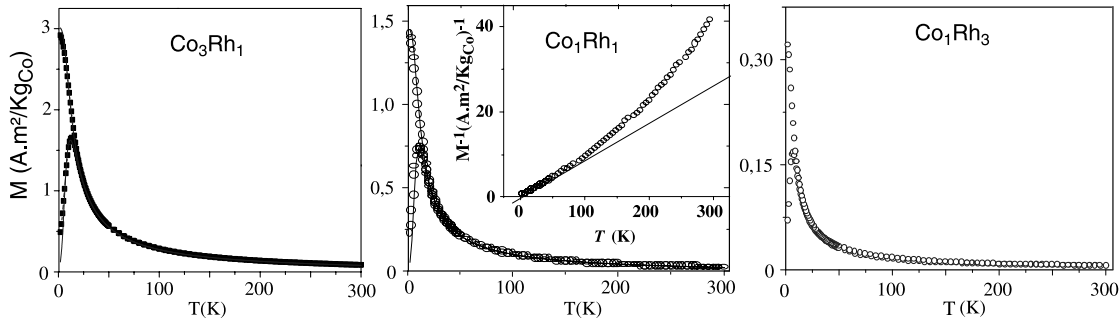


FIG. 4.1 – Courbes ZFC/FC sous $\mu_0 H = 1,0 \cdot 10^{-3}$ T et ajustements obtenus pour les particules de CoRh dans la PVP. En insert : inverse de l'aimantation et écart à la loi de Curie pour Co_1Rh_1 .

est déduite de l'ajustement de ces mesures sur un modèle de nanoparticules de Stoner-Wolfarth. L'écart à la loi de Curie de la susceptibilité magnétique permet de déduire que M_S décroît en $T^{3/2}$ pour les compositions Co_3Rh_1 et Co_1Rh_1 , et reste constante pour le composé Co_1Rh_3 . La faible variation de M_S pour Co_3Rh_1 suggère une température de transition ferromagnétique/paramagnétique plus élevée. Ainsi le caractère ferromagnétique est renforcé par rapport au massif.

La réduction en taille repousse également la transition ferromagnétisme/paramagnétisme vers une composition plus riche en rhodium par rapport au massif. En effet, les particules

composées de 75% de Rh sont toujours ferromagnétiques à basse température alors que dans le massif, ce caractère disparaît dès 62% atomique de Rh à 2K.

Les cycles d'hystérésis mesurés à 2K montrent un comportement ferromagnétique et une saturation supérieure à 5T pour les trois échantillons (figure 4.2). Le champ coercitif, et donc la dureté du matériau, augmente avec la proportion de rhodium, soit un comportement similaire à celui de l'alliage massif.

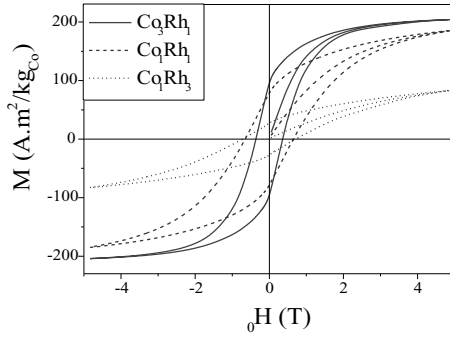


FIG. 4.2 – Cycles d'hystérésis mesurés à 2K des particules de CoRh dans la PVP.

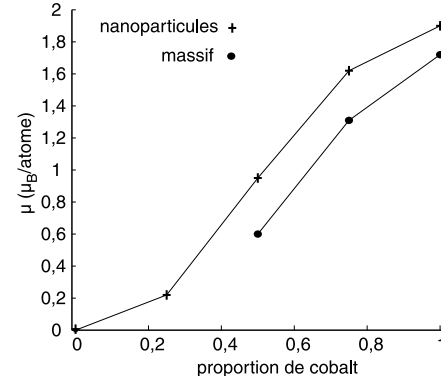


FIG. 4.3 – Mesures d'aimantation à $T = 2K$ et $\mu_0 H = 5T$ pour les particules de CoRh dans la PVP. Comparaison avec l'alliage massif.

Le tableau 4.2 reprend les principales données magnétiques obtenues pour les particules étudiées.

	Co	Co ₃ Rh ₁	Co ₁ Rh ₁	Co ₁ Rh ₃
Diamètre $\pm \sigma$ (nm)(ZFC/FC)	$1,6 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,3$
T_B (K)	9	13,1	10,9	6,9
K_{eff} ($10^6 J/m^3$)		0,9	1,0	0,4
$\mu_0 H_K$ (T)		1,3	2,5	4,5
μ_{5T} (μ_B/at)	1,94	1,62	0,95	0,22
$\mu_0 H_c$ (T)(à $T=0K$)	0,33	0,50	0,94	1,28

TAB. 4.2 – Données magnétiques expérimentales sur les particules de CoRh (T_B : température de blocage ; K_{eff} : constante d'anisotropie déduite des ajustements des ZFC/FC ; $\mu_0 H_K$: champ d'anisotropie, μ_{5T} moment magnétique mesuré à 5T ; $\mu_0 H_c$: champ coercitif.

Le moment magnétique par atome suit les variations du massif, mais avec des valeurs toujours plus élevées : il augmente avec la proportion de cobalt (voir figure 4.3). Les

valeurs données dans le tableau 4.2 et sur la figure 4.3 sont mesurées à 5T alors que la saturation n'est pas atteinte. Le moment à saturation a donc une valeur encore supérieure.

Pour le composé Co_3Rh_1 l'augmentation du moment magnétique ne peut être expliquée par le seul effet de taille. Le tableau ci-dessous compare les moments magnétiques calculés par atome indifférencié (Co et Rh) et par atome de Co seulement. On remarque que le moment par atome de Co dans les particules de Co_3Rh_1 est supérieur à celui obtenu dans une particule de Co pur de taille identique.

	Co	Co_3Rh_1
moment par atome :	$1,9\mu_B$	$1,62\mu_B$
moment par atome de Co :	$1,9\mu_B$	$2,16\mu_B$

Deux hypothèses peuvent alors être faites pour tenter d'expliquer ces moments magnétiques importants [171].

- La première est la formation d'une solution solide CoRh. Une aimantation induite sur les atomes de Rh augmente le moment magnétique total. La combinaison de cet effet d'alliage avec un effet de taille expliquerait l'exaltation du magnétisme observée.
- La deuxième hypothèse est basée sur une ségrégation du cobalt en surface pour former un système cœur-coquille. Dans ce cas, les atomes de Co ont une aimantation augmentée par la structure en coquille car ils ne forment qu'une couche très mince en surface.

Ces deux hypothèses ne s'excluent pas : un moment induit sur le Rh peut co-exister avec une ségrégation du cobalt en surface. Une étude de la distribution des espèces devra donc compléter les études morphologiques et structurales.

4.1.2 Étude des tailles des particules

La taille des particules peut être déterminée par plusieurs techniques : la microscopie électronique en transmission, le WAXS et les mesures ZFC-FC de magnétisme.

La microscopie électronique permet de tracer un histogramme de taille et donc de connaître le diamètre moyen ainsi que l'écart type. Le WAXS donne une longueur de cohérence qui reflète la valeur moyenne de l'étendue de l'ordre, alors que l'ajustement des courbes ZFC/FC donne la taille moyenne des zones magnétiques.

Le tableau 4.3 donne les tailles obtenues pour les synthèses classiques selon ces trois méthodes. La longueur de cohérence est estimée en fonction des dernières oscillations visibles. L'incertitude peut être évaluée à environ une période des oscillations. Notons que l'incertitude sur la taille donnée par WAXS ne reflète pas la dispersion des mesures contrairement aux incertitudes par TEM et ZFC/FC qui correspondent aux écarts types des distributions en taille.

composition	TEM	WAXS	ZFC/FC
Co_3Rh_1	$2,14 \pm 0,6 \text{ nm}$	$1,4 \pm 0,2 \text{ nm}$	$1,6 \pm 0,2 \text{ nm}$
Co_1Rh_1	$1,75 \pm 0,4 \text{ nm}$	$1,5 \pm 0,2 \text{ nm}$	$1,6 \pm 0,2 \text{ nm}$
Co_1Rh_3	$2,49 \pm 0,9 \text{ nm}$	$2,0 \pm 0,2 \text{ nm}$	$1,9 \pm 0,3 \text{ nm}$

TAB. 4.3 – Taille moyenne des particules de CoRh dans la PVP selon les trois méthodes de caractérisation.

On peut remarquer que les préparations sont relativement monodisperses et que les tailles restent autour de 2 nm de diamètre. La figure 4.4 montre l'état de dispersion de la préparation Co_1Rh_3 et l'histogramme de taille réalisé sur plusieurs images de ce type.

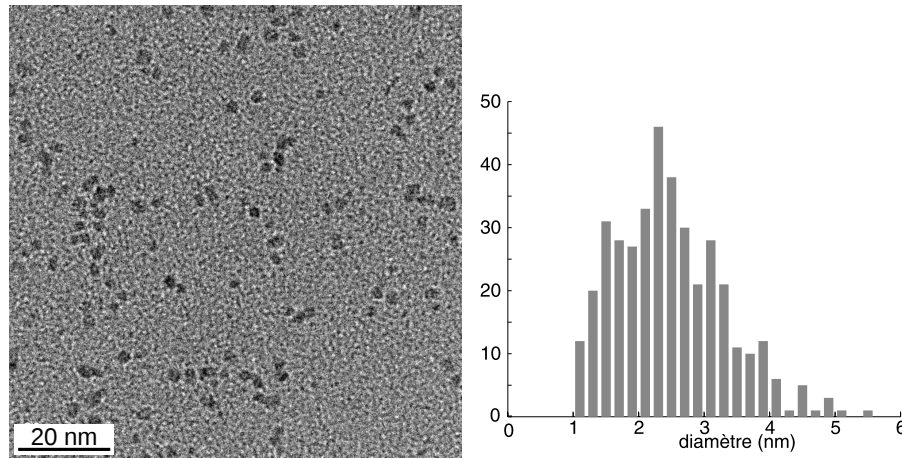


FIG. 4.4 – Particules de Co_1Rh_3 dans la PVP : état de dispersion et histogramme de taille.

Les tailles déterminées par WAXS sont toujours plus faibles d'au moins 0,2 nm par rapport aux tailles mesurées par microscopie, les tailles magnétiques étant intermédiaires. Une longueur de cohérence plus faible en WAXS indique que les grandes distances interatomiques ne sont plus décelables dans le bruit. Cela peut être causé par la présence de désordre dans les particules. Ce désordre peut être un désordre de surface ou bien un désordre général dans les particules. Dans les deux cas, les plus grandes distances sont trop dispersées pour produire des interférences constructives fortes, elles sont alors perdues dans le bruit. Par microscopie, les particules sont mesurées sur des images prises avec l'objet parfaitement focalisé, une erreur de mesure doit conduire à une sous-évaluation de la taille, et non le contraire.

Nous avons également effectué des mesures de WAXS en haute énergie sur la ligne ID15B de l'ESRF à Grenoble. Ces mesures, réalisées avec des rayons X de longueur d'onde plus faible et un détecteur plan situé derrière l'échantillon, présentent un meilleur rapport

signal/bruit que les mesures en laboratoire. Une fois les données réduites et les fonctions de distribution radiale (FDR) obtenues, on remarque que celles-ci sont identiques à celle issues des mesures en laboratoire, mais le bruit est effectivement moins important. De cette manière, la longueur de cohérence est plus facile à déterminer. On peut voir l'exemple d'un échantillon de Co_1Rh_1 (cf. figure 4.5) : sur la FDR obtenue par des mesures en laboratoire, il est difficile de dire si les oscillations vont au-delà de 1,4 nm, par contre sur la FDR obtenue par une mesure sur synchrotron on peut estimer que la longueur de cohérence va quasiment jusqu'à 1,6 nm.

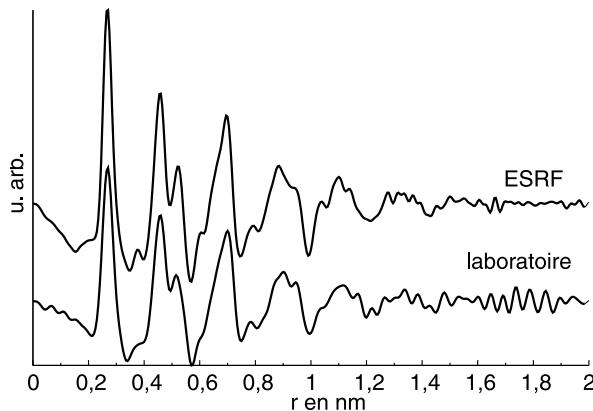


FIG. 4.5 – Fonctions de distribution radiale de l'échantillon Co_1Rh_1 dans PVP (synthèse classique) obtenues sur synchrotron et en laboratoire.

Ces mesures plus précises mettent en évidence la légère sous-évaluation systématique des mesures effectuées en laboratoire.

Taille des particules selon le taux de métal. Pour Co_1Rh_1 , une deuxième synthèse a été réalisée avec un taux de métal initial différent. Au lieu de 10% en poids de précurseurs et 90% de polymère, la proportion utilisée est de 20% - 80%. La composition est toujours proche de celle recherchée ($\text{Co}_{55,6}\text{Rh}_{44,4}$), mais cette synthèse donne des particules d'une taille moyenne plus importante : $2,6 \pm 0,7$ nm au lieu de $1,75 \pm 0,4$ nm. La figure 4.6 montre les histogrammes de taille réalisées sur ces deux préparations.

Les mesures de WAXS et de magnétisme confirment cette taille plus grande, et donnent respectivement les diamètres 1,6 nm et $2,3 \pm 0,2$ nm.

En lien avec cette différence de taille, on observe une valeur différente du moment magnétique des particules. Dans les deux cas, le moment est plus élevé que pour l'alliage massif correspondant ($1,2\mu_B$), la valeur la plus forte étant trouvée pour les particules les plus petites. De même, l'anisotropie, le champ coercitif, la susceptibilité différentielle à haut champ et le champ d'irréversibilité augmentent quand la taille diminue (cf. tableau

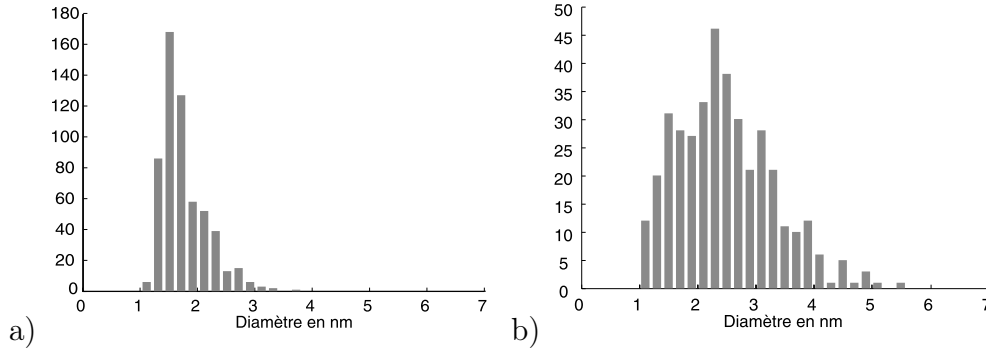


FIG. 4.6 – Histogrammes de taille obtenus sur les préparations de Co_1Rh_1 dans PVP avec a) 10% de métal initial en masse (synthèse classique), b) 20% de métal initial.

4.4). On voit donc ici l'effet de la taille des particules sur le magnétisme. Ces résultats sont développés dans [3] et [171].

% métal initial	Taille (nm)	T_B (K)	μ/CoRh à 30T (μ_B)	Champ de saturation (T)	K_{eff} (10^6 J/m^3)
10%	$1,65 \pm 0,23$	10,9	$2,38 \pm 0,05$	>30	1,0
20%	$2,3 \pm 0,24$	13,5	$2,30 \pm 0,05$	15 ± 1	0,6

TAB. 4.4 – Température de blocage (T_B), moment magnétique par unité CoRh mesuré à 30T, Champ de saturation et constante d'anisotropie déduite de la ZFC/FC, pour les deux tailles de particules de Co_1Rh_1 dans la PVP.

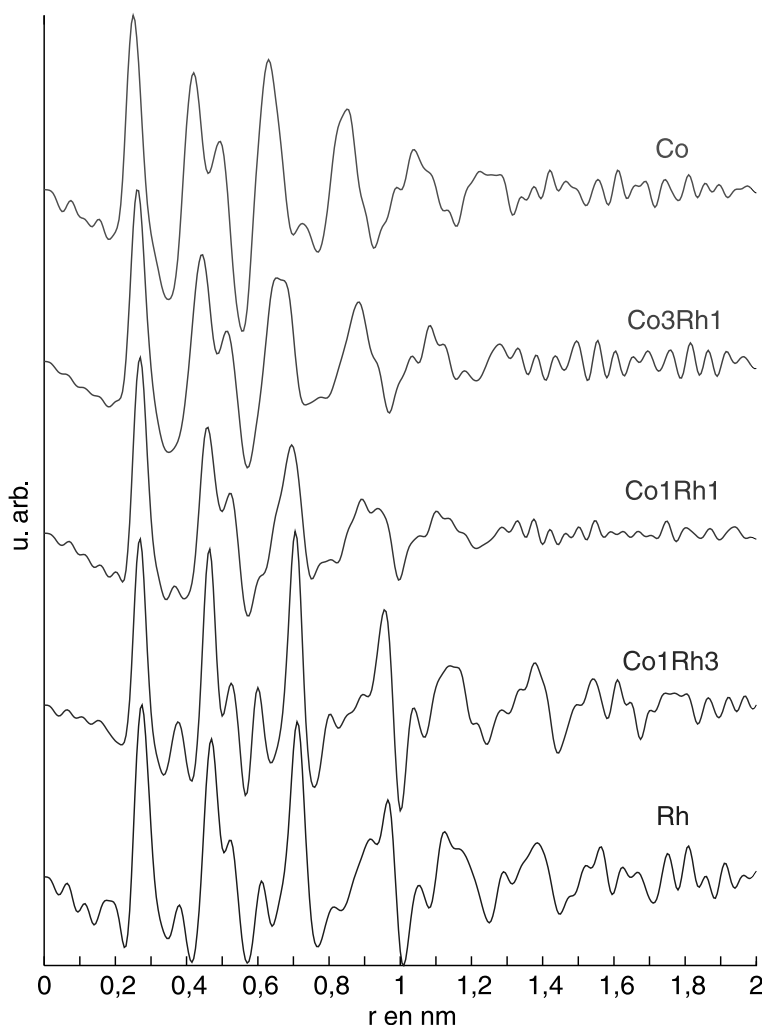
4.1.3 Évolution de la cristallinité avec la composition

La figure 4.7 présente les fonctions de distribution radiale (FDR) obtenues à partir des mesures de WAXS pour les trois compositions étudiées ainsi que pour des particules de Co et Rh pur, obtenues avec la même méthode de synthèse (10% de métal initial).

Cobalt et Co_3Rh_1

Les particules de cobalt pur ont déjà été étudiées dans des travaux précédents [53, 69]. Une nouvelle synthèse a été réalisée afin d'avoir des conditions exactement identiques aux synthèses de CoRh.

Nous avons vu dans la première partie que chaque structure cristalline présente une FDR caractéristique. Si l'échantillon n'est pas oxydé, le premier pic se trouve à la distance

FIG. 4.7 – FDR des échantillons $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ dans la PVP.

d_{mm} (première distance métal-métal), ensuite on peut trouver un pic de plus faible amplitude positionné en $d_{mm}\sqrt{2}$, ce qui correspond au paramètre de maille a dans une structure cfc. Ce pic en deuxième position est caractéristique des sites octaédriques d'une structure compacte. Il est également présent dans la FDR d'un icosaèdre (cf. figure 3.4 page 63). Lorsqu'il est absent, cela indique le plus souvent une structure de moindre compacité, voire polytétraédrique ou désordonnée.

La FDR du composé Co_3Rh_1 est très semblable du point de vue forme à celle du cobalt, avec cependant une dilatation homogène de toutes les distances (cf. figure 4.8). Les caractéristiques de ces FDR sont des massifs principaux de forme triangulaire assez large et qui ne sont pas ou très peu découpés. On peut noter également qu'il n'y a pas de petit pic entre ces massifs, notamment le pic en $d_{mm}\sqrt{2}$.

Les modèles choisis pour effectuer des comparaisons ont des tailles du même ordre

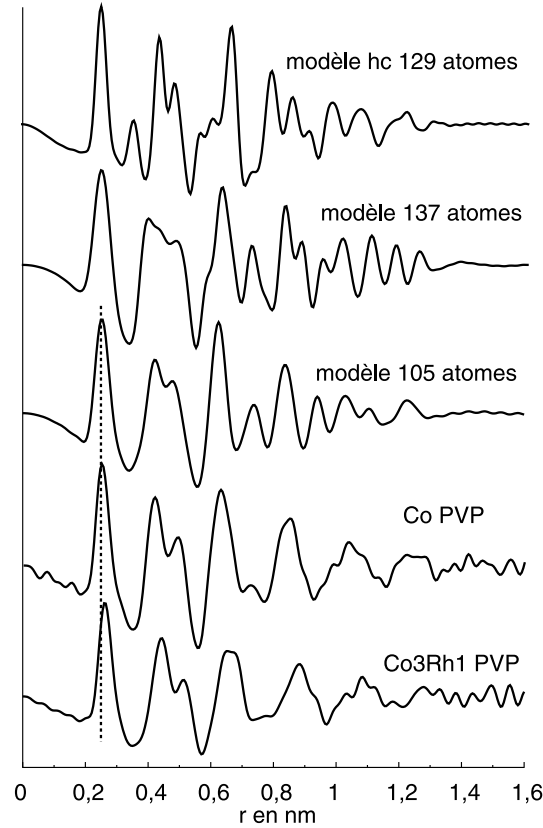


FIG. 4.8 – FDR théoriques d’une particule de structure hc de 129 atomes, du modèle à 137 atomes de base icosaédrique, du modèle polytétraédrique à 105 atomes. FDR expérimentales de particules de Co et Co_3Rh_1 dans PVP (synthèse classique).

que les longueurs de cohérence des courbes expérimentales, c’est-à-dire entre 100 et 150 atomes dans le cas présent. Le modèle de structure hc, à laquelle on pourrait s’attendre, ne correspond pas aux FDR expérimentales. Le modèle polytétraédrique à 105 atomes décrit dans la première partie de ce mémoire (cf. page 29) reste le modèle le plus proche de la FDR de ces deux composés, excepté un pic trop important vers 0,75 nm par rapport aux FDR expérimentales. On peut penser que cette différence provient d’un désordre plus important.

Les pointillés verticaux tracés sur la figure 4.8 permettent de voir le décalage du premier pic selon la composition pour les mesures expérimentales. L’échantillon de Co dans la PVP a une distance métal-métal à 0,250 nm, alors qu’elle est à 0,263 nm dans celui de Co_3Rh_1 dans la PVP. Les modèles théoriques représentés sont basés sur les distances du Co.

Les particules de Co_3Rh_1 dans la PVP possèdent une structure de type polytétraédrique similaire aux particules de Co dans le même polymère, avec des distances inter-atomiques plus grandes.

Rhodium et Co_1Rh_3

La figure 4.9 montre les FDR expérimentales du Rh et Co_1Rh_3 dans la PVP.

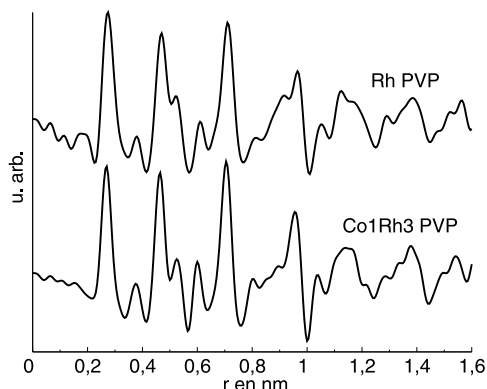


FIG. 4.9 – FDR expérimentales de particules de Rh et Co_1Rh_3 dans la PVP (synthèse classique).

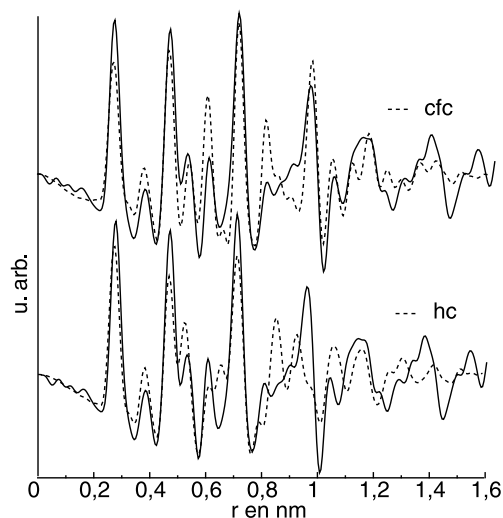


FIG. 4.10 – Comparaison entre la FDR expérimentale (—) de Co_1Rh_3 avec les FDR théoriques de modèles cfc (147 atomes) et hc (153 atomes)(- -).

Ces courbes présentent des pics mieux définis et semblent très apparentées. Le pic en $d_{mm}\sqrt{2}$, caractéristique d'une certaine compacité, est présent. La figure 4.10 compare la FDR expérimentale de Co_1Rh_3 avec des modèles cfc et hc. La FDR expérimentale se rapproche plus de celle de la structure cfc, bien qu'il reste certains écarts. Par exemple, dans les FDR expérimentales les pics vers 0,6 nm et 0,8 nm sont très amortis. Par ailleurs, on peut remarquer que les 2 pics autour de 0,5 nm sont plus rapprochés que dans le modèle cfc. En fait, leur espacement est mieux reproduit par le modèle hc. Concernant le pic vers 0,8 nm, la FDR du modèle hc présente en cette position un minimum suivi d'un pic situé à une distance un peu plus grande par rapport au cfc. On peut donc penser que l'introduction d'un environnement hc va rapprocher le modèle de base cfc des mesures expérimentales. Cependant, la combinaison de particules cfc et hc pour créer un modèle ne nous a pas paru correcte par rapport à la structure réelle qu'on peut attendre : les observations en MEHR ne montrent en effet que des particules en structure cfc, souvent polycristallines, et pas de structure hc. Nous avons donc choisi de combiner un modèle

cfc parfait et un modèle cfc comportant une faute d'empilement pour former le modèle.

Le meilleur accord est trouvé en utilisant un cuboctaèdre de 561 atomes (soit 6 couches complètes, environ 2,5 nm de diamètre) et un cuboctaèdre fauté de 110 atomes (1,4 nm de diamètre)(figure 4.11). Il manque à ce dernier un plan (111) en son centre par rapport

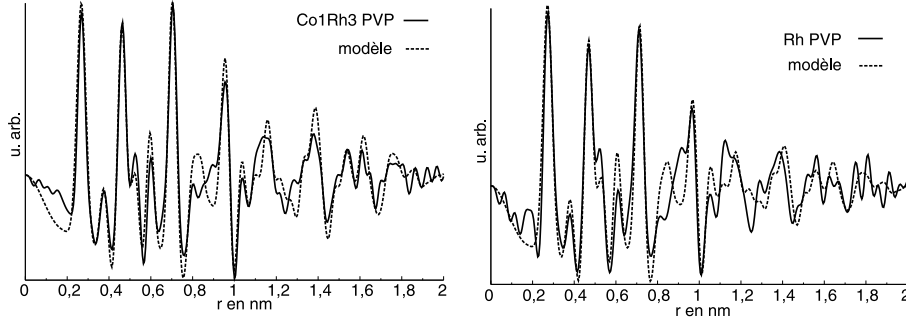


FIG. 4.11 – FDR expérimentales de Co_1Rh_3 et Rh dans PVP, synthèse classique, comparées aux modèles simulés à partir de cuboctaèdres cfc parfaits et fautés.

au cuboctaèdre parfait de 147 atomes (4 couches complètes), il possède ainsi une faute d'empilement intrinsèque. Le modèle fauté atténue les caractéristiques trop découpées du modèle cfc en ajoutant un environnement localement hc. Il permet notamment de diminuer le pic situé vers 0,8 nm, mais pas entièrement. L'utilisation de tailles différentes permet de représenter à la fois la décroissance rapide de la FDR et une assez grande longueur de cohérence. Cela ne signifie pas forcément qu'il y a plusieurs tailles de particules dans l'échantillon analysé, mais cela permet de tenir compte d'un désordre de surface. Un modèle constitué d'une seule taille mais avec un désordre croissant avec la distance (et non pas constant) donnerait le même résultat. Les proportions à appliquer à ce modèle pour avoir le meilleur accord avec les courbes expérimentales sont :

$$\begin{aligned}\text{Co}_1\text{Rh}_3 &: (\text{cuboctaèdre } 561) \cdot 6\% + (\text{cuboctaèdre fauté } 110) \cdot 94\% \\ \text{Rh} &: (\text{cuboctaèdre } 561) \cdot 3\% + (\text{cuboctaèdre fauté } 110) \cdot 97\%\end{aligned}$$

Le paramètre de maille du modèle est celui du rhodium massif pour les particules de Rh et le même contracté de 1,5% pour Co_1Rh_3 .

Les particules de Co_1Rh_3 et Rh dans la PVP ont une structure proche de la structure cfc du Rh massif. Les meilleurs modèles sont obtenus en mélangeant un agrégat de structure cfc parfaite et un agrégat présentant une faute d'empilement.

Évolution avec la composition

Des particules de Co pur à celles de Rh, il y a une évolution progressive de l'aspect des FDR.

Les principaux changements avec la composition se situent dans la position du premier pic, la présence ou non de petits pics entre les pics principaux et la largeur des pics. La FDR du composé Co_1Rh_1 est intermédiaire entre celles que nous venons de décrire. Néanmoins, elle ne peut pas être modélisée simplement par une structure de type polytétraédrique, ni par un mélange de structures cfc parfaites et fautées.

Nous avons dit qu'il y avait une différence entre les distances inter-atomiques des échantillons Co et Co_3Rh_1 . Cette différence est bien moindre entre les composés plus riches en rhodium. La figure 4.12 présente la variation de cette distance métal-métal (d_{mm}) en fonction de la composition. Elle est mesurée en prenant le milieu à mi-hauteur du premier pic de la FDR. La valeur théorique est calculée pour la structure stable à température ambiante dans le massif (voir section 1.3.4 page 32). Le tableau donne également les d_{mm} mesurées à partir des expériences de WAXS en haute énergie que nous avons réalisées à l'ESRF.

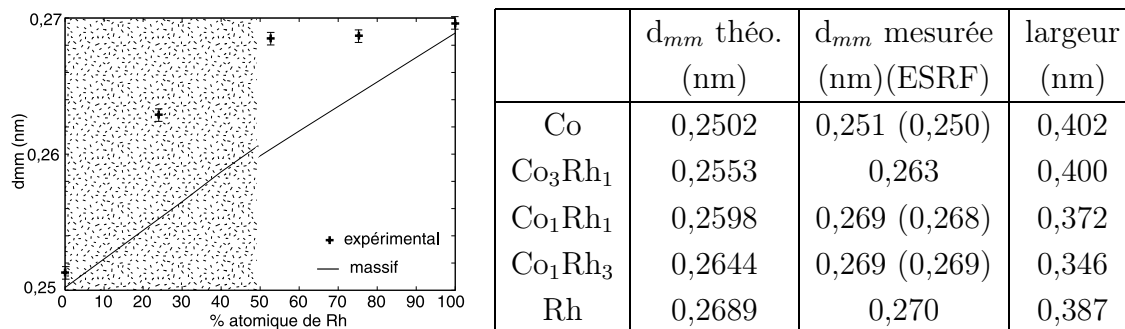


FIG. 4.12 – Premières distances métal-métal (d_{mm}) expérimentales mesurées sur les FDR ($\pm 0,0005$ nm) et théoriques dans les structures hc (zone ombrée) et cfc de l'alliage massif CoRh. Largeur du premier pic de la FDR expérimentale à mi-hauteur. Les valeurs entre parenthèses sont issues des mesures en haute énergie.

La d_{mm} mesurée dans les particules de Co et Rh purs a des valeurs voisines de celles des composés massifs, mais entre ces deux points, elle ne suit pas la loi de Vegard comme observée dans le massif. Elle augmente nettement dès l'ajout d'un peu de rhodium, et au-dessus de 50% de Rh, elle atteint la valeur du Rh massif.

Le rhodium tendrait donc à imposer sa distance inter-atomique à toute la partie ordonnée de la particule.

Outre la variation de d_{mm} , on observe l'apparition progressive de pics secondaires quand le taux en Rh augmente, comme par exemple le pic en $d_{mm}\sqrt{2}$ dont nous avons parlé plus haut. Les massifs larges et triangulaires observés sur la FDR des particules de Co laissent la place à des pics plus étroits et mieux séparés les uns des autres. On remarque par exemple la diminution de la largeur du premier pic avec l'ajout de Rh (voir dernière colonne du tableau 4.12).

Ces changements indiquent l'apparition d'un ordre mieux défini quand la proportion de rhodium augmente. Les particules de Rh pur apparaissent paradoxalement un peu moins bien cristallisées que celles de Co_1Rh_3 .

Microscopie haute résolution Les observations de microscopie sont en accord avec ces résultats et apportent quelques éléments complémentaires. Dans les préparations riches en cobalt, on n'observe pas de périodicité cristalline dans les particules. Quelques particules dans les échantillons de Co_1Rh_1 et de nombreuses dans Co_1Rh_3 apparaissent cristallisées dans la structure cfc. La transformée de Fourier d'images de ces particules fait apparaître des spots dont les distances et les angles sont caractéristiques d'une structure cfc en axe de zone [011]. La figure 4.13 montre une particule cfc et le diffractogramme numérique correspondant à l'axe de zone [011].

La proportion de particules visiblement cristallisées est plus importante quand la proportion de rhodium est forte. Dans la préparation Co_1Rh_3 , nous avons vu que la taille moyenne des particules est plus importante. On remarque par microscopie haute résolution que ces particules sont en grande majorité polycristallines. Cela pourrait expliquer la longueur de cohérence beaucoup plus faible que la taille observée par microscopie pour cette préparation. En effet, lorsqu'un échantillon est polycristallin, l'étendue de l'ordre visible par le WAXS est limitée à la taille des monocristaux, sauf dans le cas de relations de macle bien définies entre ces derniers.

Les distances inter-réticulaires que l'on peut mesurer sur les diffractogrammes numériques des particules cristallisées sont proches de celles du rhodium massif. La précision sur la mesure de ces distances par microscopie n'est pas aussi grande que pour le WAXS. En effet, on ne fait une moyenne de distances que sur au maximum une dizaine de plans parallèles et dans une seule particule à la fois. De plus les conditions expérimentales (résolution de la caméra, grandissement du microscope, focalisation) ne permettent pas une précision absolue sur la mesure des distances.

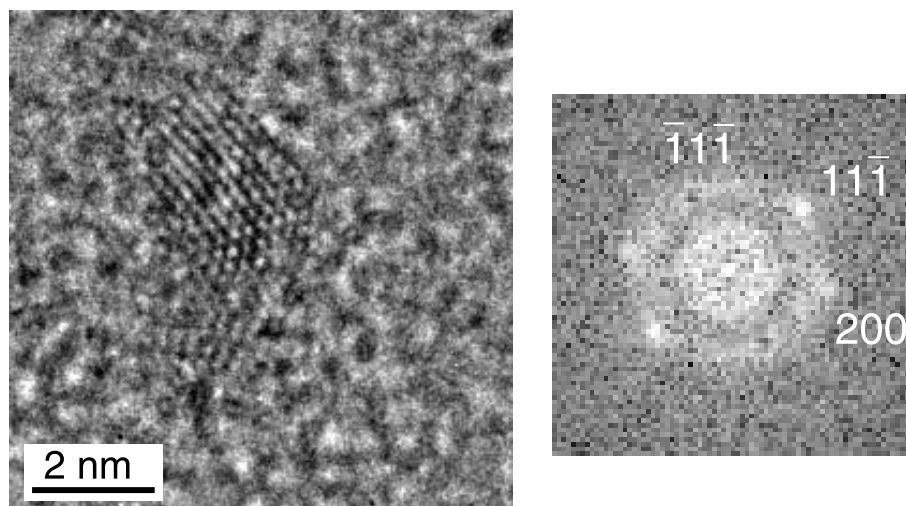


FIG. 4.13 – Particule de Co_1Rh_3 dans la PVP (synthèse classique) et son diffractogramme numérique indiquant la structure cfc en axe de zone $[011]$.

La structure des particules de CoRh évolue de manière continue depuis une structure polytétraédrique (plutôt désordonnée) pour les préparations riches en cobalt, vers une structure mieux cristallisée et se rapprochant du cfc quand la teneur en rhodium augmente. Les distances inter-atomiques sont plus élevées que dans l'alliage massif de même composition.

4.1.4 Bi-métallisme et répartition chimique

Les indices du caractère bi-métallique

Les résultats de la microanalyse ne concernent que la composition moyenne de l'échantillon, ils n'indiquent pas si chaque particule possède cette composition ou bien s'il y a deux populations de particules mono-métalliques.

Cependant, plusieurs résultats expérimentaux tendent à confirmer le caractère bi-métallique de ces particules.

WAXS Tout d'abord la FDR obtenue par les mesures de WAXS présente un premier pic assez étroit. Ce pic correspond à la première distance métal-métal dans l'échantillon (d_{mm}), distance qui se situe entre celles des métaux purs et évolue avec la composition. On peut donc penser que ce premier pic représente bien une seule distance inter-atomique dans l'échantillon, et que celle-ci dépend de la composition.

Microscopie électronique Les observations de microscopie montrent également des particules assez homogènes. Il ne semble pas y avoir deux populations de particules avec des états cristallins, des tailles ou des contrastes bien distincts.

EELS L'EELS apporte des renseignements d'ordre chimique. Nous avons réalisé des spectres de pertes d'énergie sur des zones contenant un groupe de particules. L'analyse d'une seule particule n'est pas possible étant donné les tailles très faibles et la présence du carbone. Les spectres montrent des pics caractéristiques du cobalt et du rhodium sur une même zone. Les pics sont assez faibles. Sur la figure 4.14 on voit bien le pic $L_{2,3}$ du cobalt, grossi en insert, le pic $M_{4,5}$ du rhodium est lui plus étalé, alors que le pic M_3 n'est pas visible. On peut en conclure que sur les zones analysées, qui comprennent quelques dizaines de particules, les deux métaux sont présents.

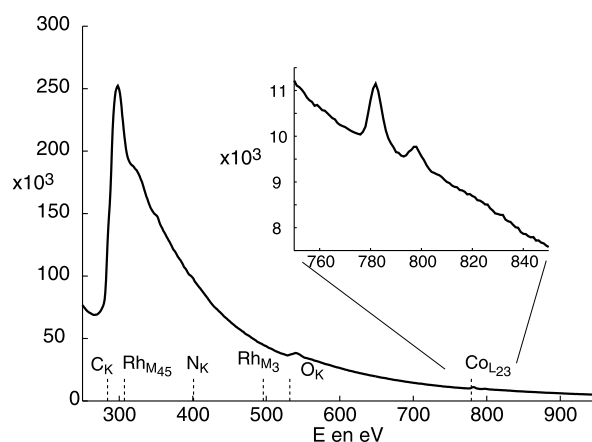


FIG. 4.14 – Portion d'un spectre EELS enregistré sur une assemblée de particules de Co_1Rh_1 dans PVP (taux de métal initial 20%); en tirets : positions théoriques des seuils caractéristiques des éléments présents.

Adsorption de CO en surface Des expériences d'adsorption d'espèces organiques telles que le CO (monoxyde de carbone) ont été réalisées au LCC et étudiées par spectroscopie infrarouge. Sur les spectres réalisés sur des particules de Co ou de Rh purs après adsorption de CO, on observe des pics à des longueurs d'onde différentes, qui permettent d'identifier le métal. Les spectres mesurés pour les particules de notre étude présentent uniquement des bandes de fréquences de vibrations situées à des positions intermédiaires entre celles des métaux purs. Ainsi, les deux métaux sont donc bien présents dans une même particule.

Magnétisme Nous avons vu en début de chapitre que l’augmentation du moment magnétique ne peut être expliquée par le seul effet de taille, et suggère la présence d’un moment magnétique induit sur le rhodium allié au cobalt.

Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures de dichroïsme magnétique circulaire ont récemment été réalisées sur les échantillons de compositions Co_1Rh_1 et Co_3Rh_1 , sur la ligne ID12 à l’ESRF. Nous avons effectivement observé une polarisation induite au seuil du rhodium. Celle-ci est 1,7 fois plus importante pour la composition Co_3Rh_1 que pour Co_1Rh_1 (cf. figure 4.15). En faisant quelques hypothèses sur la structure électronique du rhodium, on en déduit les moments par site notés dans le tableau 4.5. Ce moment induit est plus important dans ces particules que dans l’alliage massif.

	μ_{Co}	μ_{Rh}
Co_3Rh_1	$1,99 \pm 0,05$ (1,50)	$0,94 \pm 0,05$ (0,51)
Co_1Rh_1	$1,53 \pm 0,05$ (1,01)	$0,55 \pm 0,05$ (0,16)

TAB. 4.5 – Moments sur les sites du Co et du Rh déterminés par les mesures XMCD à $\mu_0 H = 7\text{T}$. Entre parenthèses : calculs théoriques pour le massif [25]

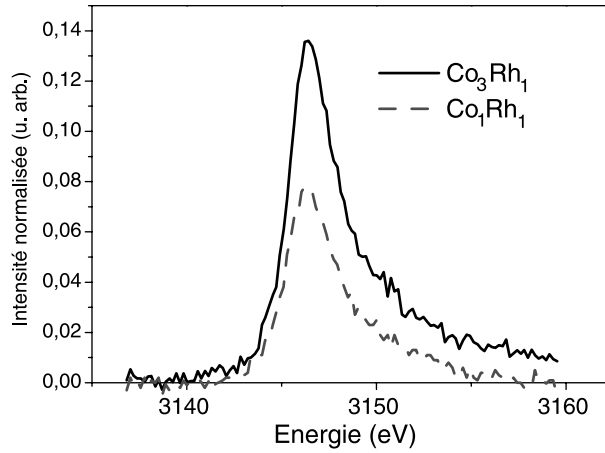


FIG. 4.15 – Signal XMCD au seuil L_2 pour Co_3Rh_1 et Co_1Rh_1 , $\mu_0 H = 7\text{T}$, $T < 10\text{K}$.

Ce moment magnétique ne peut pas être causé par un effet de taille car les particules de rhodium pur ne sont magnétiques qu’en-dessous d’une taille d’environ 60 atomes [15, 16]. Il y a donc bien un mélange étroit du rhodium et du cobalt dans une même particule [3].

Répartition chimique dans la particule

Le caractère bi-métallique de ces particules étant établi, on peut se demander quelle est la répartition chimique des deux métaux à l’intérieur d’une particule. On peut rappeler

que la présence d'un moment induit sur le rhodium n'exclue aucunement une distribution chimique particulière des espèces dans la particule. Dans le massif, l'alliage est une solution solide désordonnée, mais en réduisant la taille, des ségrégations pourraient être plus favorables.

WAXS L'augmentation très rapide de la d_{mm} dès l'ajout d'un peu de rhodium peut être liée à une répartition chimique particulière.

- L'hypothèse d'une solution solide homogène est cohérente avec les structures cristallines observées : les particules de composition riche en élément A adoptent une structure proche de celle des particules de l'élément A pur (polytétraédrique pour le Co, cfc pour le Rh). Par contre, dans cette hypothèse, l'évolution de la d_{mm} avec la composition impliquerait que le rhodium impose au réseau sa distance interatomique. Cela est en désaccord avec le comportement observé dans l'alliage massif.
- Supposons maintenant que la particule soit ségrégée, avec un cœur de Rh et une surface désordonnée de cobalt. Le cœur peut avoir les paramètres du Rh massif, ou en être proche. En surface, le cobalt est dilaté sur le Rh, ou bien trop désordonné pour donner un signal fort en WAXS. Cela expliquerait les valeurs de d_{mm} , ainsi que les longueurs de cohérence assez faibles. Pour les alliages riches en Co, cette hypothèse n'est pas contradictoire avec la structure polytétraédrique observée car une telle structure a également été trouvée dans de petites particules de Rh [79].

EXAFS Nous avons effectué des expériences d'EXAFS sur des particules de CoRh synthétisées dans la PVP. Les premières mesures ont été faites à l'ESRF, sur la ligne BM29, en mode fluorescence sur les échantillons scellés dans des capillaires de Lindemann, solution qui avait fait ses preuves en WAXS pour éviter l'oxydation. Malheureusement, la géométrie cylindrique, la trop faible compacité de la poudre et des artefacts du spectromètre ont conduit à des données trop dégradées pour permettre leur exploitation.

Lors de mesures sur la ligne X1 ROMO II du Hasylab de Hambourg, nous avons changé l'échantillonnage en choisissant des pastilles pressées pour faire des mesures en mode transmission. Une couche de polymère supplémentaire avait pour but de protéger les échantillons de l'oxydation pendant quelques minutes, de la sortie de la boîte à gants à la rentrée dans le cryostat sous hélium. Ces mesures sont effectivement de meilleure qualité, bien que la protection contre l'oxydation se soit révélée trop limitée, en particulier un givrage du cryostat a entraîné une exposition à l'air plus importante que prévue pour plusieurs échantillons. Les échantillons ont été mesurés à basse température. Une feuille de Rh métallique a été simultanément mesurée à température ambiante.

Nous avons donc simplement comparé les transformées de Fourier (TF) non corrigées des échantillons avec les TF de modèles théoriques. Ces comparaisons permettent d'attri-

buer les pics à des distances métalliques ou d'oxyde. Les tendances selon la composition sont les suivantes (cf. figure 4.16) :

Co_1Rh_3 : la transformée de Fourier sans correction de phase au seuil du Rh ressemble à celle de la feuille de Rh de référence et à celle de la simulation du Rh cfc. Le rhodium aurait donc un environnement riche en Rh et de type cfc.

Au seuil du Co, les distances correspondent à de l'oxyde de cobalt.

La qualité de la mesure au seuil du Rh a permis de mener un affinement par moindres carrés et de préciser l'environnement local du rhodium.

Co_1Rh_1 : les mesures indiquent une forte oxydation au seuil du Co. Au seuil du Rh, un premier pic indique une oxydation, mais le deuxième pic pourrait correspondre à du Rh métallique.

Co_3Rh_1 : le seuil Rh présente un pic situé à une distance qu'on ne peut attribuer par simple comparaison, elle est trop courte pour du Rh cfc métallique, et ne correspond à aucun oxyde. Le seuil Co présente un pic métallique et un pic d'oxyde mais les deux ont une amplitude assez faible.

Le résultat sur l'échantillon riche en Rh est cohérent avec une ségrégation du Co en surface. En effet, les voisins du Rh seraient principalement du Rh métallique. Mais la faible amplitude du signal peut traduire un désordre structural important ou bien un désordre chimique, avec un mélange d'interactions Rh-Rh et Rh-Co pour une même distance. Pour l'échantillon riche en cobalt, la distance obtenue au seuil du Rh pourrait être due à des liaisons mixtes Rh-Co de longueur inférieure à celle des liaisons Rh-Rh.

La plupart de ces échantillons présentent des répartitions chimiques et des structures complexes, avec probablement des mélanges de liaisons d'oxyde et de liaisons métalliques entre deux atomes de même type ou de type différent. Seul l'échantillon de Co_1Rh_3 au seuil du Rh a permis un affinement des paramètres.

Un premier calcul sur la feuille de rhodium en fixant l'environnement à 12 voisins de Rh nous a fourni un facteur d'échelle. Ensuite, nous avons calculé le nombre moyen de premiers voisins dans des nanoparticules de taille comparable (500 atomes). Nous avons défini le libre parcours moyen des photoélectrons selon la formule suivante : $\lambda_j = [(3,913/k)^4 + k]/0,95$, qui est appropriée pour ces alliages métalliques. Les résultats de l'affinement en fixant ces trois paramètres sont résumés dans le tableau 4.6. La figure 4.17 présente la fonction obtenue par transformée de Fourier inverse du premier pic, et celle obtenue par l'affinement.

Même compte-tenu de la réduction de coordinance par rapport au massif, la valeur élevée du facteur de Debye-Waller confirme un désordre important dans la particule sans qu'il soit possible de préciser s'il est de nature structurale ou chimique.

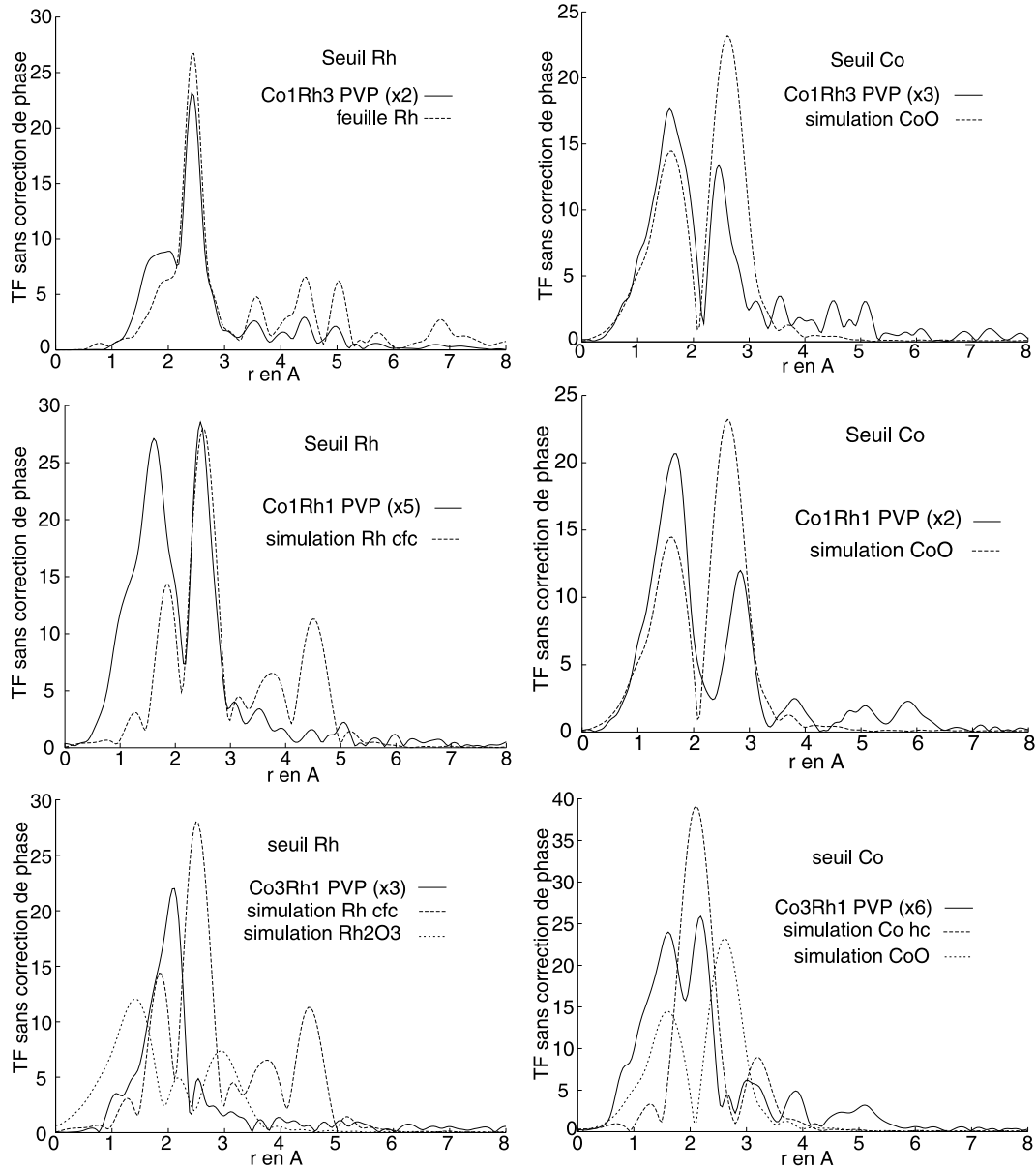


FIG. 4.16 – TF non corrigées aux seuils du Rh et du Co de particules de Co_3Rh_1 , Co_1Rh_1 et Co_1Rh_3 dans la PVP. Seuils Rh : comparaison avec une feuille de Rh métallique, des simulations de Rh cfc et de l'oxyde Rh_2O_3 rhomboédrique ; seuil Co : simulation du Co hc et de l'oxyde CoO. Les courbes expérimentales sont amplifiées d'un facteur indiqué en légende.

	N_{Rh}	facteur d'échelle	R_{Rh-Rh} (Å)	σ^2 (10^{-3} Å^2)	ΔE_0 (eV)	résidu
Co ₁ Rh ₃	9,9 *	0,8 *	2,692	7,57	-1,39	0,117
feuille Rh	12 *	0,83	2,705	4,62	-1,03	0,013

TAB. 4.6 – Paramètres du raffinement au seuil Rh pour Co₁Rh₃ dans la PVP et pour la feuille de rhodium. Les valeurs avec * sont fixées lors de l'ajustement.

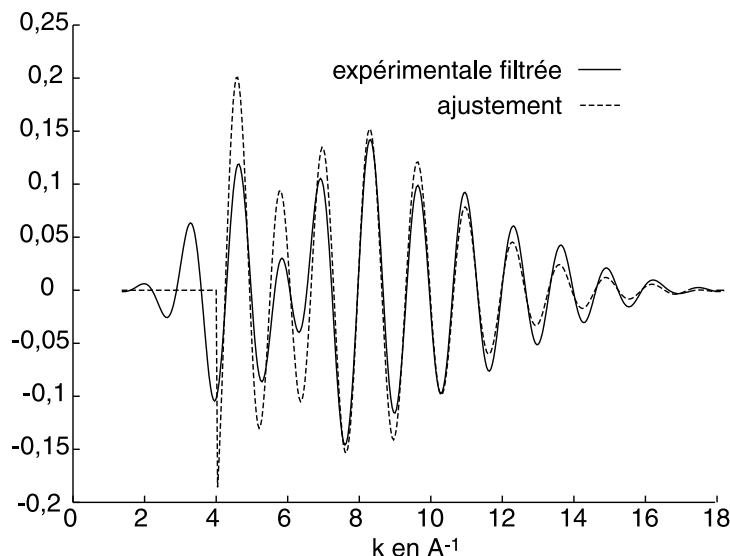


FIG. 4.17 – Comparaison des fonctions $k\chi(k)$: après filtrage du premier pic des données expérimentales, et ajustement du modèle.

Les différentes techniques utilisées permettent de conclure au caractère bi-métallique des particules de CoRh dans la PVP. Lorsque le cobalt est minoritaire, les résultats de WAXS et d'EXAFS s'expliquent mieux par une ségrégation du cobalt en surface. Le cœur de la particule serait alors riche en Rh avec une structure et des paramètres proches du cfc massif. Cela est conforme aux prédictions de ségrégation vues à la section 1.3.4. Lorsque le cobalt est majoritaire, il n'y a pas d'élément fort en faveur d'une ségrégation. La distance observée au seuil du Rh en EXAFS peut indiquer une liaison mixte. Quant à la structure polytétraédrique déterminée par WAXS, elle a été trouvée expérimentalement dans des petites particules de Rh et de Co, elle est donc envisageable, qu'il y ait une ségrégation en surface du Co, du Rh ou un alliage.

4.2 Comparaison avec CoRu et CoPt

4.2.1 Système CoRu

Nous avons étudié également des particules d'alliage CoRu, dans des compositions identiques (Co_3Ru_1 , Co_1Ru_1 et Co_1Ru_3) stabilisées dans le polymère PVP.

On remarque tout d'abord que ces particules sont plus petites que celles de CoRh (voir tableau 4.7). Les tailles mesurées par microscopie électronique sont proches de 1.6 nm pour les trois composés. Le WAXS montre aussi une longueur de cohérence plus petite.

composition	TEM	WAXS	ZFC/FC
Co_3Ru_1	$1,66 \pm 0,3 \text{ nm}$	$1,3 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$	$1,5 \pm 0,2 \text{ nm}$
Co_1Ru_1	$1,59 \pm 0,4 \text{ nm}$	$1,4 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$	$1,5 \pm 0,2 \text{ nm}$
Co_1Ru_3	$1,54 \pm 0,3 \text{ nm}$	$1,3 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$	non ferrom.

TAB. 4.7 – Taille moyenne des particules de CoRu dans PVP selon les trois méthodes de caractérisation.

Magnétisme

Les particules de CoRu présentent un comportement superparamagnétique avec une température de blocage diminuant quand la proportion de Ru augmente. Seul l'échantillon Co_1Ru_3 ne présente qu'un caractère faiblement ferromagnétique à la température de 2K, et sa température de blocage n'a pu être mesurée.

Le comportement de l'alliage est similaire à celui de CoRh. Lors des cycles d'hystérésis à 2K, les moment magnétiques n'atteignent pas la saturation (cf. figure 4.18).

L'évolution du moment magnétique et du champ coercitif (excepté pour Co_1Ru_3) suit celle du CoRh, mais avec des valeurs plus faibles. La transition ferromagnétique / paramagnétique est décalée vers une concentration plus forte en Ru (au moins 50% de Ru contre 33% dans l'alliage massif à 300K).

Structure

Les FDR de ces composés, obtenues par les mesures WAXS en laboratoire, sont représentées sur la figure 4.20. Elles présentent toutes des massifs larges avec des pics peu résolus.

Les composés Co_3Ru_1 et Co_1Ru_1 ont une FDR très proche de celle du cobalt. On peut donc les assimiler à des structures de type polytétraédriques. La position du premier pic

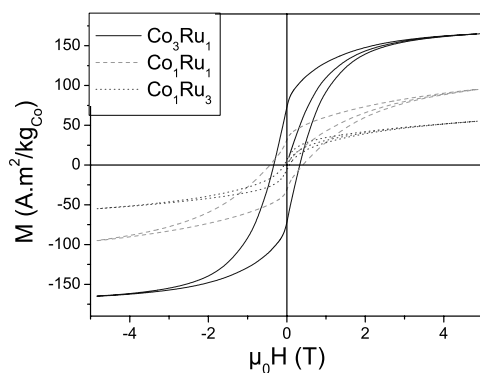


FIG. 4.18 – Cycles d'hystérésis mesurés à $T = 2K$ pour les particules de CoRu dans la PVP.

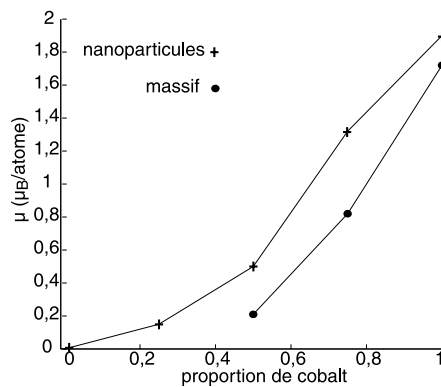


FIG. 4.19 – Mesures d'aimantation à $T = 2K$ et $\mu_0 H = 5T$ pour les particules de CoRu dans la PVP. Comparaison avec le matériau massif.

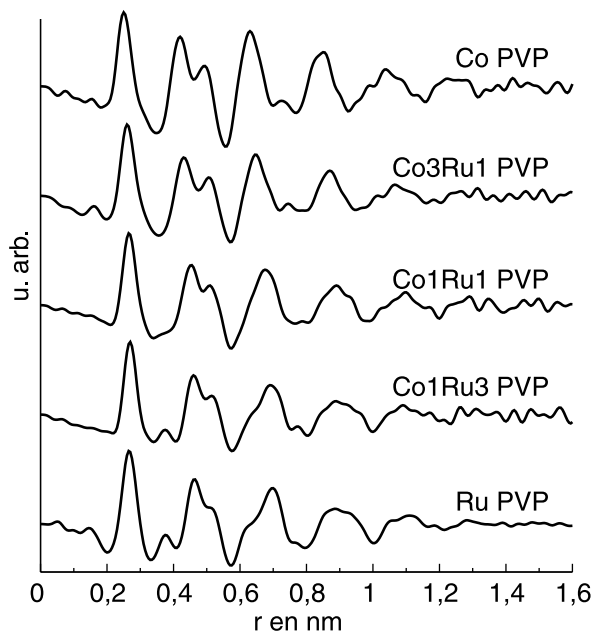


FIG. 4.20 – FDR des composés CoRu dans la PVP (synthèse classique).

est décalée vers les grandes distances dès l'introduction de ruthénium dans la particule, tout comme pour le rhodium (figure 4.21).

Sur le composé Co_1Ru_1 on remarque que le pic en $d_{mm}\sqrt{2}$ commence à apparaître, et que les deux pics formant le massif entre 0,4 et 0,6 nm se rapprochent. Cette tendance continue et s'amplifie jusqu'aux particules de Ru pur. Ainsi, on retrouve dans ce système une tendance à l'apparition d'ordre lorsque le taux de cobalt diminue, similaire à celle observée dans CoRh.

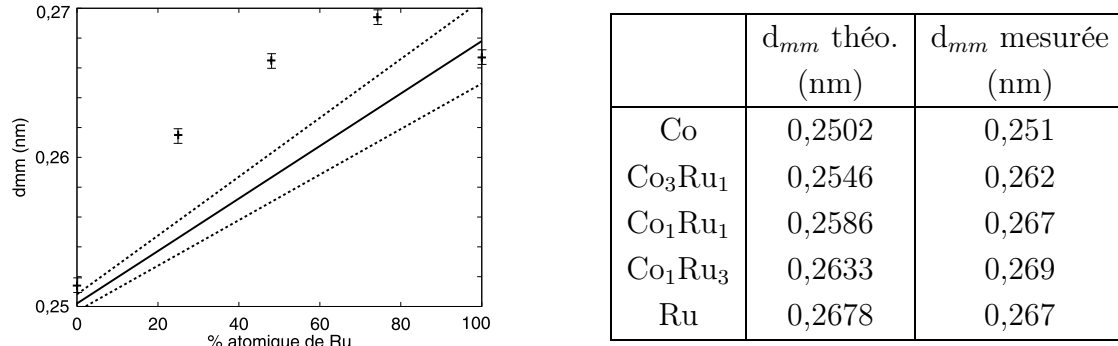


FIG. 4.21 – Première distance métal-métal dans les composés CoRu dans PVP. (—) valeur théorique (moyenne des deux premières distances - -), (+) valeurs mesurées ($\pm 0,0005$ nm).

Pour les particules riches en ruthénium, nous avons essayé de réaliser un modèle pour reproduire la FDR expérimentale. Un bon accord a été obtenu avec un modèle contenant deux tailles différentes de particules de structure hc avec le rapport c/a du ruthénium massif. Il s'agit d'un agrégat de rayon 0,5 nm de 38 atomes, et d'un agrégat de rayon 0,8 nm de 156 atomes, dans les proportions (agrégat 0,5 nm)*92% + (agrégat 0,8 nm)*8%. La comparaison FDR expérimentale et simulée se trouve à gauche de la figure 4.22.

Cependant, la FDR d'un icosaèdre de 147 atomes dans lequel on a introduit un désordre structural en augmentant de façon significative le facteur de Debye-Waller, présente les mêmes massifs assez peu définis que la FDR expérimentale (cf. figure 4.22 à droite). L'intensité des pics n'est pas parfaitement correcte car le désordre atténue plus rapidement les pics expérimentaux. Pour avoir un meilleur modèle il suffirait d'utiliser un mélange de deux tailles différentes.

Compte tenu du manque de résolution des distances inter-atomiques, il est difficile de trancher entre ces deux modèles qu'un désordre structural important rend très proches. La plus faible taille des particules CoRu par rapport aux CoRh explique en partie le plus grand désordre, observé même dans les compositions pauvres en cobalt.

Les observations en microscopie électronique semblent plutôt confirmer une structure

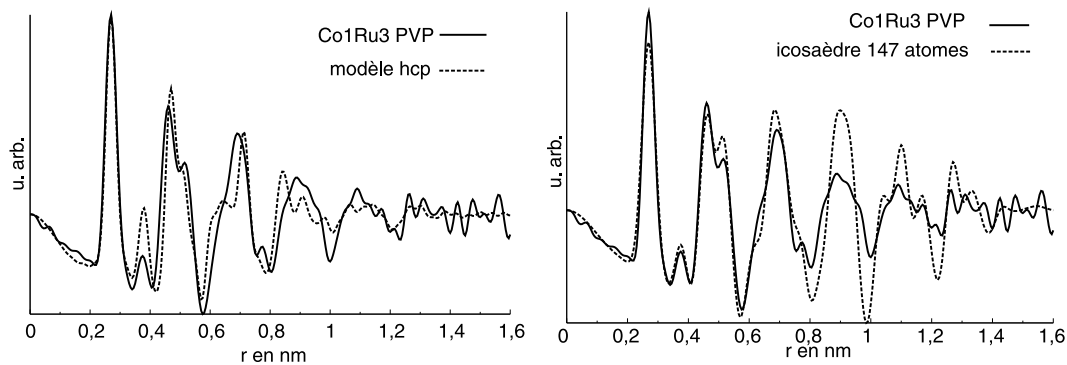


FIG. 4.22 – FDR expérimentale de Co_1Ru_3 dans PVP et modèles théoriques : mélange de deux tailles de structure hc, et icosaèdre de 147 atomes.

hc. Quelques particules présentant la structure hexagonale ont été observées sur la préparation Co_1Ru_1 (figure 4.23). Mais la très petite taille de ces particules rend difficile la mesure de distances et d'angles sur le diffractogramme numérique. On ne peut exclure la présence de particules icosaédriques car celles-ci ne présentent pas de franges périodiques dans les images en haute résolution.

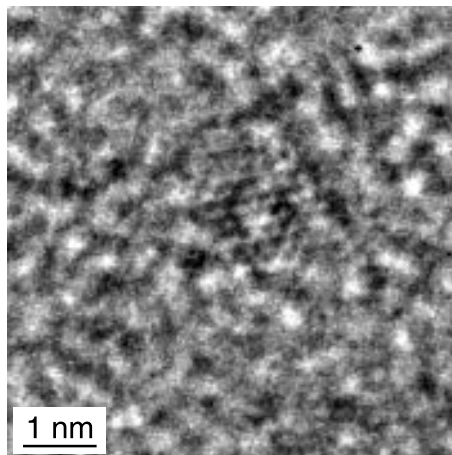


FIG. 4.23 – Image d'une particule de la préparation Co_1Ru_1 dans PVP, l'angle entre plans et les distances inter-réticulaires correspondent à la structure hc en axe de zone $[\bar{1}21\bar{3}]$. La membrane de carbone supportant les particules atténue considérablement leur contraste.

4.2.2 Système CoPt

Nous pouvons comparer notre étude à celle réalisée sur des particules d'alliage CoPt. Les deux éléments purs ont des structures différentes comme pour CoRh (hc et cfc), mais

l'alliage présente des phases chimiquement ordonnées pour Co_1Pt_3 , Co_3Pt_1 (phase cubique L1_2) et Co_1Pt_1 (phase tétragonale L1_0) [93][172].

Des particules ont été synthétisées dans la PVP selon la même méthode de synthèse [53]. Les particules riches en platine présentent la structure cfc, bien visible en microscopie comme en WAXS. D'après la simulation de FDR modèles, le composé Co_3Pt_1 serait un icosaèdre désordonné, alors que le composé intermédiaire Co_1Pt_1 présenterait un mélange d'icosaèdre désordonné et de structure cfc.

La distance métal-métal reste très proche de la distance du platine massif jusqu'à la composition Co_3Pt_1 (cf. figure 4.24). Ce comportement a été expliqué par la ségrégation du platine au cœur de la particule pour la plupart des compositions.

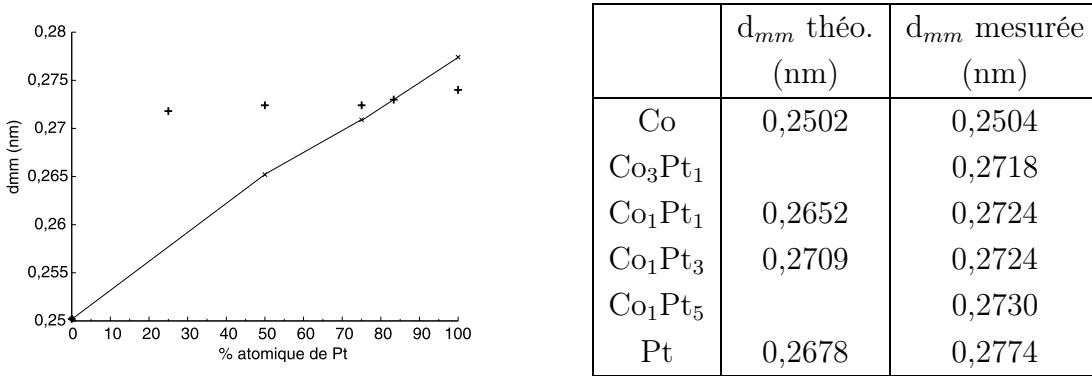


FIG. 4.24 – Première distance métal-métal dans les particules de CoPt dans PVP. (—) valeur théorique dans le massif, (+) valeurs mesurées [53].

4.2.3 Conclusion

Les particules d'alliage de cobalt stabilisées dans la PVP présentent des comportements proches. Alors que le cobalt pur adopte une structure de type polytétraédrique, avec les distances inter-atomiques du massif, l'ajout d'un autre métal dilate les paramètres de manière plus importante que dans le massif, et cela dès l'ajout de 25% de ce métal. La structure devient alors progressivement mieux cristallisée (ou du moins plus périodique) et se rapproche de la structure de l'autre matériau.

4.3 Vers plus de cristallinité

La structure des composés CoRh n'est pas exactement définie, notamment pour la composition Co_1Rh_1 . De plus, le bimétallisme des particules est établi mais la répartition chimique dans la particule reste incertaine. Afin de voir si la cristallinité de ces particules

peut être améliorée, en particulier si elles peuvent évoluer vers une structure plus stable, nous avons modifié quelques conditions de synthèse. Nous avons tout d'abord réalisé les synthèses à l'identique mais avec une température plus élevée. Cela implique intuitivement que le système possède plus d'énergie pour aboutir à une configuration stable. Ensuite, nous avons changé le stabilisant employé pour obtenir des tailles moyennes légèrement plus grandes. En se rapprochant ainsi un peu de l'état massif nous espérons voir une évolution de la structure. De plus, des tailles plus importantes devraient permettre de mettre plus facilement en évidence une éventuelle ségrégation.

Cette section présente donc ces deux voies vers la synthèse de particules mieux cristallisées.

4.3.1 Augmentation de la température de synthèse

Les synthèses ont été réalisées à l'identique pour les trois compositions mais avec une température de 80°C au lieu de l'ambiante. Comme dans le cas de la synthèse classique, les compositions finales sont proches de celles recherchées : $\text{Co}_{26,4}\text{Rh}_{73,6}$, $\text{Co}_{49,7}\text{Rh}_{50,3}$ et $\text{Co}_{76,2}\text{Rh}_{23,8}$. Les tailles mesurées par MET sont de l'ordre de 2 nm, les deux types de synthèse sont donc comparables quant à la composition, la taille et l'état de dispersion des particules dans la matrice polymère.

Co_3Rh_1

Pour la composition riche en cobalt, la FDR obtenue par une mesure de WAXS est quasiment superposable à celle de la synthèse classique (cf. figure 4.25 en haut). La longueur de cohérence ainsi que la première distance métal-métal sont identiques. On a toujours une structure de type polytétraédrique.

Le capillaire a été placé dans une étuve à 120°C pendant une semaine, puis une nouvelle mesure a été faite. La FDR obtenue est encore identique aux deux premières. La première distance métal-métal, mesurée à mi-hauteur du premier pic, est par contre légèrement inférieure aux précédentes : on trouve 0,262 nm après recuit contre 0,263 nm avant recuit. Mais cette valeur reste plus élevée que celle du massif (0,255 nm)

Pour cette composition, la plus haute température de synthèse ou le recuit n'ont pas d'influence sur la structure. La forme polytétraédrique semble la plus stable. Un recuit permet de rapprocher très légèrement les distances inter-atomiques de celles du massif.

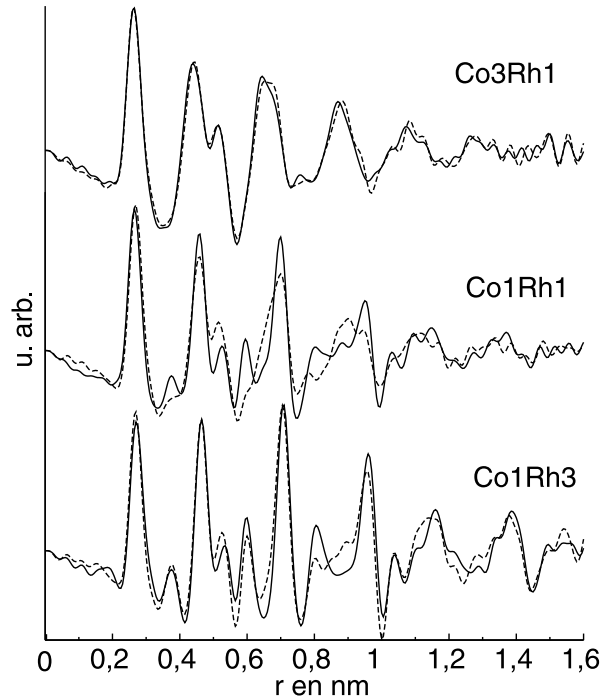


FIG. 4.25 – Fonctions de distribution radiale des composés CoRh dans PVP synthétisés à 80°C (—) comparées à celles des synthèses à température ambiante (- -).

Co₁Rh₁

La FDR de cette composition intermédiaire est plus découpée, bien qu'elle présente la même longueur de cohérence. Le pic intermédiaire situé en $d_{mm}\sqrt{2}$ apparaît plus nettement.

Concernant la position des pics, le milieu du premier pic indique une distance interatomique plus courte que pour la synthèse classique (0,265 nm contre 0,269 nm). Ainsi elle se rapproche de la valeur dans l'alliage massif, en restant toujours supérieure.

Une modélisation a pu être réalisée avec des agrégats de structure cfc parfaite et fautée. Le meilleur accord est obtenu pour les proportions : (cuboctaèdre 561 atomes)*2% + (cuboctaèdre 147 atomes)*20% + (cuboctaèdre fauté 110 atomes)*78%, représenté à gauche de la figure 4.26. Tout comme pour les synthèses classiques, le mélange de plusieurs tailles permet de reproduire l'amplitude relative des pics, alors que la structure fautée introduit un environnement hc adoucissant les pics.

Pour cette composition, la plus haute température de synthèse a permis d'obtenir des particules avec un arrangement périodique plus marqué. La structure possède nettement un caractère cfc, et la distance métal-métal se rapproche de celle du massif.

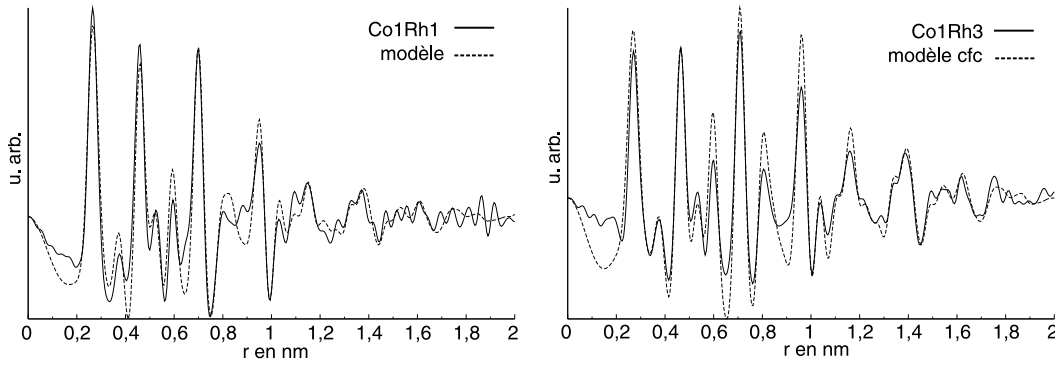


FIG. 4.26 – FDR expérimentales des composés Co_1Rh_1 et Co_1Rh_3 synthétisés à haute température, et FDR des modèles cfc les plus proches.

Co_1Rh_3

Cette dernière composition étudiée à plus haute température voit également sa structure modifiée. Elle peut être assimilée à une structure cfc. La modélisation de sa FDR se fait uniquement avec des modèles cfc parfaits. On peut noter par exemple que le pic situé après 0,8 nm est très marqué, contrairement à toutes les FDR expérimentales que nous avons vu précédemment. Il est toujours nécessaire d'utiliser un mélange de deux tailles pour reproduire l'amplitude respective des pics. Le meilleur accord est pour le modèle : (cuboctaèdre 561 atomes)*5% + (cuboctaèdre 147 atomes)*95% (cf. figure 4.26 à droite).

Cette préparation est alors plus proche de la structure cfc parfaite que les particules de rhodium pur. On peut donc penser que la plus haute température a fourni assez d'énergie au système pour adopter une structure cfc plus régulière. Les atomes ont probablement pu diffuser plus facilement dans les particules ou mieux s'ordonner en arrivant sur la surface lors de la croissance, et ainsi se placer dans l'arrangement cfc.

La première distance métal-métal mesurée à mi-hauteur du premier pic donne une valeur élevée de 0,271 nm, plus grande que la valeur du rhodium pur. Mais on remarque que pour faire coïncider la position du premier pic on utilise la structure cfc avec les paramètres de rhodium massif, par contre pour faire coïncider les pics suivants, notamment le pic vers 0,7 nm, cette structure doit avoir un paramètre contracté de 1% environ. La structure n'est donc pas parfaite. On peut penser que le premier pic est légèrement décalé vers les grandes distances à cause d'une faible oxydation. En effet, la FDR présente aussi un très léger pic vers 0,2 nm, distance caractéristique d'une liaison métal-oxygène. Pour mieux évaluer la véritable d_{mm} (hors oxydation) nous nous sommes basés sur le pic vers 0,7 nm et avons mesuré son milieu à mi-hauteur. Ce pic correspond à la distance entre deux atomes séparés par la distance $a\sqrt{7/2}$ (a étant le paramètre de maille, cela correspond à

la direction $3/2\vec{x} + \vec{y} + 1/2\vec{z}$). Comme $d_{mm}=a/\sqrt{2}$, la relation liant la position de ce pic P à d_{mm} est : $d_{mm} = P/\sqrt{7}$. Ainsi on évalue la distance inter-atomique à $d_{mm} = 0,268$ nm. On a alors, comme pour la composition précédente, un rapprochement vers la distance du massif.

Pour la composition Co_1Rh_3 , la plus haute température de synthèse produit des particules très bien cristallisées de structure cfc parfaite.

Conclusion

L'effet de la température est visible sur les fonctions de distribution radiale des composés riches en rhodium. On observe une meilleure cristallisation pour Co_1Rh_1 et Co_1Rh_3 , avec notamment une forme de FDR se rapprochant d'un modèle cfc parfait.

La distance inter-atomique se rapproche de celle de l'alliage massif. On peut penser que la température a permis aux atomes de se réarranger lors de la synthèse pour adopter la structure cfc. Celle-ci est donc bien la structure stable pour la composition Co_1Rh_3 et très probablement aussi pour Co_1Rh_1 .

Par contre pour la composition Co_3Rh_1 on n'observe aucune modification de la structure, à part une légère diminution de la distance inter-atomique après un recuit. Pour cette composition, la structure de type polytétraédrique semble la plus stable.

4.3.2 Particules de taille plus importante

La deuxième voie que nous avons explorée pour aller vers des structures plus stables est la synthèse de particules de plus grande taille. Pour cela nous avons changé de stabilisant, d'une part en essayant un autre polymère (PPO) et d'autre part en utilisant un ligand : l'hexadécylamine (HDA).

Dans les deux cas les trois compositions ont été tentées, mais n'ont pas toujours donné de bon résultats, en particulier dans l'hexadécylamine, nous avons une composition de Co_3Rh_1 , deux proches de Co_1Rh_1 et une proche de Co_2Rh_3 .

Détermination de la taille

Les particules stabilisées dans l'HDA ou le PPO sont effectivement d'une taille plus grande que dans la PVP. Le tableau 4.8 reprend les tailles de toutes ces préparations. Le gain en taille est plus important pour les particules dans l'HDA, par contre l'écart type devient aussi plus grand : dans ce ligand, les particules ont des tailles plus variables. L'observation en microscopie électronique montre qu'elles sont très proches les unes des autres jusqu'à parfois coalescer pour former des particules de forme allongée (figure 4.27).

Composition	Taille (MET)	Longueur de cohérence (WAXS)
PVP		
Co ₃ Rh ₁	2,14 ± 0,6 nm	1,4 ± 0,2 nm
Co ₁ Rh ₁	1,75 ± 0,4 nm	1,5 ± 0,2 nm
Co ₁ Rh ₃	2,49 ± 0,9 nm	2,0 ± 0,2 nm
PPO		
Co ₃ Rh ₁	2,81 ± 0,9 nm	-
Co ₁ Rh ₁	3,63 ± 1,0 nm	2,1 ± 0,2 nm
Co ₁ Rh ₃	3,25 ± 1,0 nm	1,3 ± 0,2 nm
HDA		
Co _{74,8} Rh _{25,2}	6,76 ± 2,5 nm	2,4 ± 0,2 nm
Co _{52,8} Rh _{47,2}	4,32 ± 1,2 nm	2,1 ± 0,2 nm
Co _{44,9} Rh _{55,1}	5,59 ± 1,2 nm	3,1 ± 0,2 nm
Co _{38,9} Rh _{61,1}	5,73 ± 1,5 nm	2,1 ± 0,2 nm
Rh	3,57 ± 0,9 nm	-

TAB. 4.8 – Tailles mesurées par microscopie électronique et longueurs de cohérence évaluées par WAXS sur les particules de CoRh dans les différents stabilisants utilisés.

La mesure de la taille par traitement d'image en est rendue difficile, on a parfois le choix entre considérer un objet allongé comme une seule particule ou comme plusieurs particules en contact. D'une manière générale, nous avons opté pour la séparation en particules sphériques.

Dans le polymère PPO, les particules sont un peu moins grandes. Elles forment des groupes d'une petite dizaine de particules (cf. image 2.1 page 47).

La taille évaluée à partir de la longueur de cohérence est toujours beaucoup plus faible que le diamètre mesuré en microscopie pour les particules dans le PPO comme pour celles dans l'HDA.

Magnétisme

Malgré une taille un peu plus importante, les particules sont toujours superparamagnétiques, avec des interactions entre particules car ces dernières sont ici plus rapprochées que dans la PVP. Dans l'HDA, les courbes de ZFC/FC sont plus larges, ce qui est en accord avec la plus grande dispersion en taille des particules. Le diamètre moyen obtenu par cette méthode est voisin des résultats de microscopie : entre 3 et 6 nm selon les

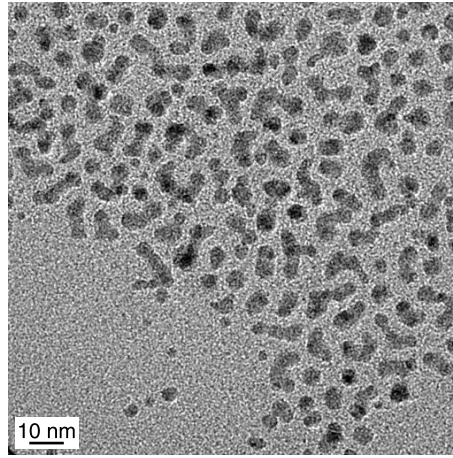


FIG. 4.27 – Particules de Co_3Rh_1 stabilisées dans l'hexadécylamine.

échantillons.

Les moments magnétiques sont plus faibles que ceux des particules dans la PVP, ce qui traduit un effet de taille moins important. Par exemple, dans le polymère PPO, les particules de composition Co_1Rh_1 ont un moment magnétique par atome (mesuré à 30T) de $0,975 \mu_B$ alors qu'il est de $1,19 \mu_B$ pour les particules dans la PVP et de $0,60 \mu_B$ dans le massif.

Par contre, pour la composition Co_3Rh_1 dans l'HDA, les mesures magnétiques montrent des valeurs anormalement élevées pour des particules de cette taille. Le moment magnétique est identique à celui mesuré dans les particules de même composition dans la PVP.

Structure cristalline

Microscopie électronique Avec cette taille plus importante, les particules apparaissent bien cristallisées, et pour la plupart polycristallines. Dans l'hexadécylamine, des franges de réseau sont observées dans quasiment toutes les particules (cf. figure 4.28), par contre dans le PPO, certaines particules ne présentent pas de périodicité. La polycristallinité explique en partie les faibles longueurs de cohérence mesurées.

Nous avons analysé les diffractogrammes numériques de nombreuses images de particules. Les figures de diffraction des structures cfc et hc sont relativement bien différenciables : avec les paramètres de maille de Rh et Co, les axes de zone visibles sont $[100]$ et $[110]$ pour le cfc et $[2\bar{1}\bar{1}0]$, $[1\bar{2}1\bar{3}]$, $[01\bar{1}1]$ et $[0001]$ pour le hc, avec des angles et des distances différents.

Le tableau 4.9 présente la proportion de cfc et hc, parmi les particules correctement orientées sous le faisceau d'électrons, pour chaque composition dans PPO et HDA.

Pour toutes les compositions d'alliage on trouve les deux types de structure dans des

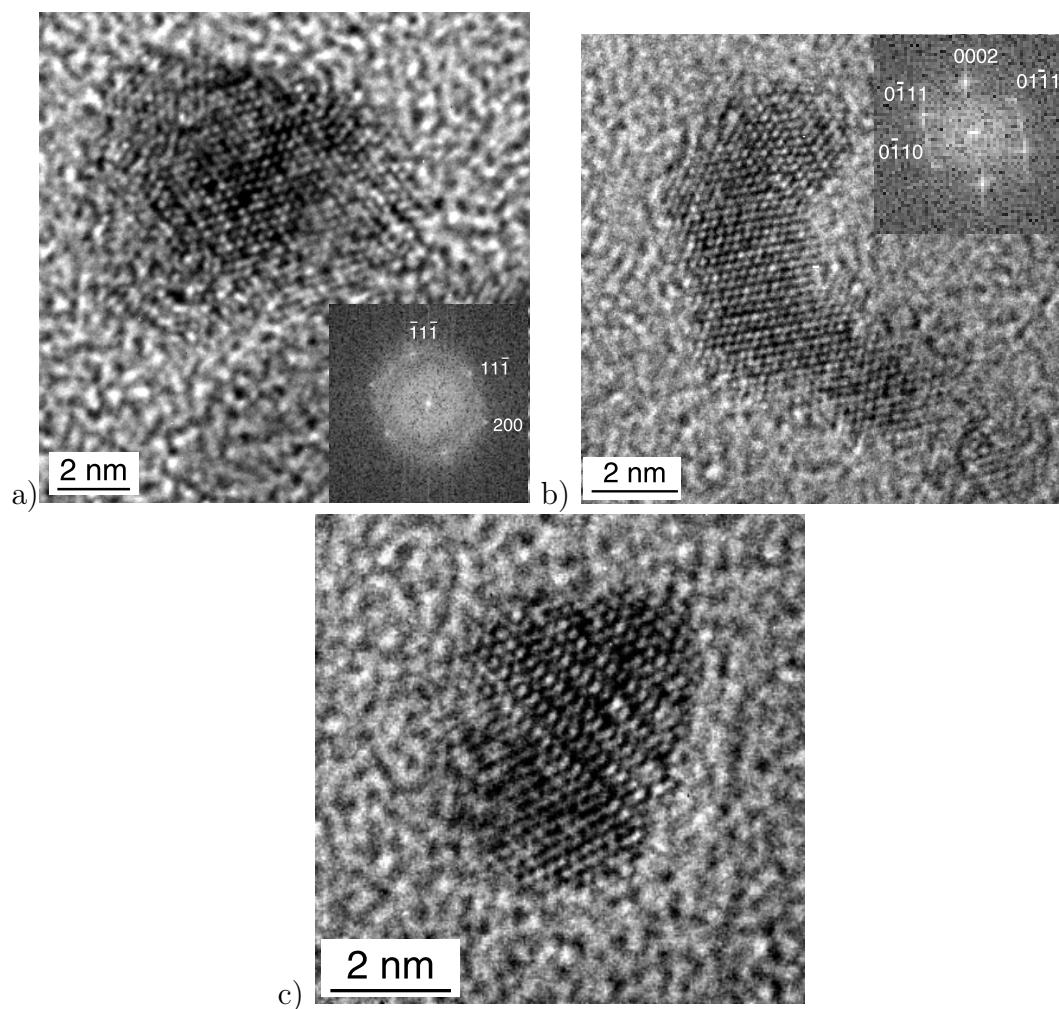


FIG. 4.28 – Particules dans l’hexadécylamine. a) $\text{Co}_{38,9}\text{Rh}_{61,1}$ particule cfc en axe de zone $[011]$. b) $\text{Co}_{74,8}\text{Rh}_{25,2}$ particule hc en axe de zone $[2\bar{1}\bar{1}0]$. c) $\text{Co}_{74,8}\text{Rh}_{25,2}$ particule avec une zone hc (vers le haut) maclée à une zone cfc (vers le bas).

proportions variables. Lorsque le diffractogramme numérique obtenu est trop différent de tous les axes de zone envisagés, la structure reste indéterminée. Les structures majoritairement observées sont en général celles qui sont stables dans le massif : cfc quand le Rh est majoritaire et hc pour Co_3Rh_1 .

Les paramètres de maille moyens mesurés par MEHR varient d’une particule à l’autre. Bien que les incertitudes soient très importantes, ces paramètres sont quasiment toujours situés entre ceux des métaux purs dans le massif.



Échantillon	structures déterminées		Échantillon	structures déterminées	
	cfc	hc		cfc	hc
	PPO			HDA	
Co ₃ Rh ₁	36 à 50%	50 à 64%	Co _{74,8} Rh _{25,2}	41%	59%
Co ₁ Rh ₁	42 à 56%	44 à 58%	Co _{52,8} Rh _{47,2}	50 à 75%	25 à 50%
			Co _{44,9} Rh _{55,1}	43 à 73%	27 à 57%
Co ₁ Rh ₃	58 à 63%	37 à 42%	Co _{38,9} Rh _{61,1}	50 à 67%	33 à 50%
			Rh	100%	0%

TAB. 4.9 – Répartition des structures cfc et hc dans les particules de structure identifiée par MEHR. (deux chiffres indiquent que certaines zones observées sont déformées par rapport à une structure parfaite, et donc plus incertaines)

Les observations de microscopie montrent des particules de taille moyenne plus grande que dans la PVP. Elles apparaissent bien cristallisées, souvent polycristallines. Les deux arrangements périodiques du massif (cfc et hc) sont présents simultanément pour toutes les compositions étudiées, et dans des proportions très différentes. Les paramètres mesurés, bien qu'ayant une incertitude importante, indiquent que les particules sont bien des alliages.

Fonctions de distribution radiale Les FDR de ces composés sont présentées sur la figure 4.29. La mesure du composé Co₃Rh₁ dans la PPO montrait une forte oxydation, nous ne l'avons pas tracée ici.

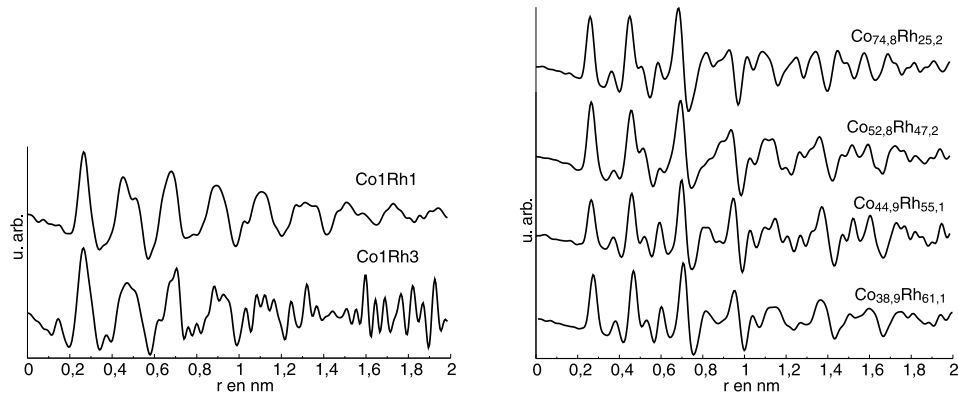


FIG. 4.29 – Fonctions de distribution radiale des composés CoRh dans le polymère PPO (à gauche) et dans le ligand HDA (à droite).

Les FDR des particules dans le polymère PPO sont particulièrement mal définies. Le composé riche en rhodium possède une longueur de cohérence très faible, le composé Co_1Rh_1 présente des oscillations sur une plus grande distance mais ce sont des massifs très larges et triangulaires, comme nous en avons vu dans les particules riches en cobalt dans la PVP. La faible cristallinité observée en microscopie, ajoutée à un mélange des structures cfc et hc, provoque pour ces échantillons une FDR très peu définie et une longueur de cohérence assez faible.

Les échantillons dans HDA apparaissent mieux cristallisés. Par contre on ne retrouve pas la même évolution avec la composition que dans la PVP car ici le composé qui présente les pics les moins définis est le composé $\text{Co}_{52,8}\text{Rh}_{47,2}$.

Nous comparons sur la figure 4.30 chacune de ces FDR avec des modèles cfc et hc, composés d'un mélange de tailles et ayant des paramètres adaptés à chaque FDR. (Les FDR de $\text{Co}_{44,9}\text{Rh}_{55,1}$ et $\text{Co}_{38,9}\text{Rh}_{61,1}$ étant très proches nous n'en avons tracé qu'une).

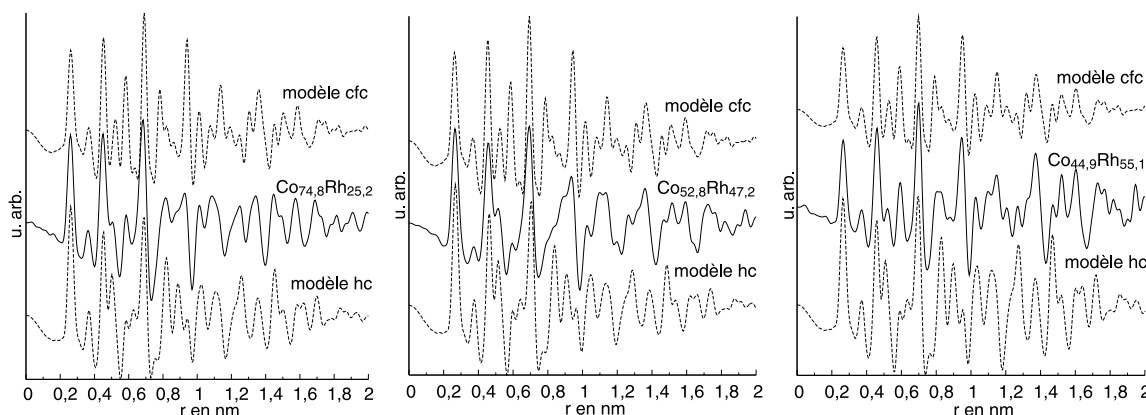


FIG. 4.30 – Particules de CoRh dans HDA : comparaison des FDR expérimentales avec des modèles cfc et hc.

La FDR des particules riches en Rh possède plus de points communs avec le modèle cfc que hc. Cependant, pour que le modèle ait les deux pics vers 0,5 nm plus rapprochés et le pic vers 0,8 nm moins marqué, nous avons ajouté un agrégat cfc présentant une faute d'empilement. Ainsi le meilleur accord est réalisé avec les proportions : (cuboctaèdre 561 atomes)*14% + (cuboctaèdre fauté 110 atomes)*86%.

A l'opposé, la FDR des particules de Co_3Rh_1 est plus proche d'un modèle hexagonal, cela est surtout visible après 1 nm, où tous les massifs correspondent avec ceux du modèle hc. Nous n'avons pas cherché de modèle plus proche de la FDR expérimentale, ce qui aurait pu se faire en introduisant par exemple un agrégat hc fauté.

Le composé intermédiaire est plus difficile à identifier. Les courtes distances jusqu'à 0,8 nm environ se rapprochent du modèle hc, ensuite on ne peut les comparer simplement

à aucune des deux structures.

Pour résumer sur la structure de ces particules déterminée par WAXS, on peut dire qu'elles présentent majoritairement la structure stable dans le massif, c'est-à-dire cfc lorsque le rhodium est majoritaire et hc pour Co_3Rh_1 , en accord avec les résultats de MEHR. Le composé intermédiaire présente un ordre hc à courte distance suivi d'un ordre indéterminé au-delà de 0,8 nm. Ceci s'explique par la présence simultanée des deux structures dans une même particule, comme cela a été mis en évidence par MEHR. Chaque structure s'étend sur des zones de l'ordre du nanomètre, une particule étant constituée de plusieurs de ces zones. D'après sa microanalyse, cet échantillon est légèrement plus riche en cobalt, ce qui peut expliquer la forme plus proche du modèle hc à courte distance.

La distance métal-métal mesurée à mi-hauteur du premier pic ne correspond pas toujours à la distance déduite des comparaisons avec les modèles (cf. tableau 4.10). L'évolution avec la composition n'est plus évidente, mais les distances mesurées sont toujours supérieures aux valeurs attendues dans le massif.

Composition	d _{mm} mesurée	
	1 ^{er} pic	modèles
$\text{Co}_{74,8}\text{Rh}_{25,2}$	0,260 nm	0,263 nm
$\text{Co}_{52,8}\text{Rh}_{47,2}$	0,266 nm	0,261 nm
$\text{Co}_{44,9}\text{Rh}_{55,1}$	0,265 nm	0,265 nm
$\text{Co}_{38,9}\text{Rh}_{61,1}$	0,266 nm	0,266 nm

TAB. 4.10 – Distances métal-métal mesurées par le milieu du premier pic à mi-hauteur et par l'ajustement de modèles théoriques, pour les particules de CoRh stabilisées dans l'HDA.

Les particules synthétisées dans le polymère PPO ne sont pas totalement cristallines. Elles semblent constituées d'un mélange des structures cfc et hc.

Stabilisées dans l'hexadécylamine, la cristallinité est beaucoup plus importante. Les particules riches en rhodium présentent une structure majoritairement cfc et les particules de composition Co_3Rh_1 sont plutôt hc, bien que les deux structures soient présentes dans tous les échantillons.

Répartition chimique

Dans ces particules de taille plus importante on peut espérer mettre plus facilement en évidence la répartition des espèces chimiques.

Les observations de microscopie électronique montrent des particules polycristallines sans répartition particulière des structures cfc et hc à l'intérieur d'une même particule. Tout au plus on peut remarquer que la surface des particules n'est pas toujours cristallisée.

Quant à la distance métal-métal qui nous avait mis sur la piste de la ségrégation dans le cas des petites particules, ici on ne peut pas conclure aussi facilement. Tout d'abord, les d_{mm} sont toujours au-dessus des valeurs du massif mais de manière moins franche. Ensuite, s'il y a une ségrégation du cobalt en surface, comme les particules sont plus grandes, la couche de cobalt serait d'une épaisseur plus importante. On ne peut plus affirmer que cette couche est trop désordonnée pour être vue en WAXS, ou qu'elle est dilatée pour suivre les paramètres du cœur de rhodium.

Ces études classiques ne permettent pas de déterminer si les particules sont ségrégées ou non.

Oxydation volontaire d'échantillons en WAXS Nous savons que le cobalt est plus sensible à l'oxydation que le rhodium. Une oxydation des particules se passera donc différemment si la surface est uniquement composée de cobalt ou si les deux types d'atomes y sont présents.

Nous avons étudié l'oxydation des particules les plus riches en Co synthétisées dans l'HDA par des mesures de WAXS. La procédure suivie est la suivante : le capillaire où se trouve l'échantillon est ouvert, puis des mesures rapides sont réalisées (typiquement 1h). Lorsque l'allure de l'intensité mesurée en fonction de l'angle est stabilisée, une mesure longue est lancée pour avoir une meilleure statistique sur la FDR.

Après exposition de l'échantillon à l'air et dès la première mesure, des modifications dans l'intensité brute apparaissent, qui n'évoluent plus par la suite, même après 20 jours à l'air. L'oxydation est donc rapide. La FDR réalisée à partir d'une mesure longue est tracée sur la figure 4.31 où elle est comparée à la mesure initiale.

Tout d'abord la longueur de cohérence est passée de 2,4 nm à environ 1,6 nm. L'étendue de l'ordre dans les particules a donc été affecté par cette oxydation.

On peut remarquer que le premier pic est élargi et décalé vers les grandes distances. La d_{mm} mesurée à mi-hauteur est de 0,271 nm.

On retrouve tous les pics de la mesure initiale, jusqu'à la longueur de cohérence, mais avec une légère dilatation des distances.

Les modifications causées par l'oxydation sont donc essentiellement une augmentation du désordre, qui atténue les pics des grandes distances plus rapidement, et un décalage général des pics. L'oxydation ne crée que quelques liaisons supplémentaires vers 0,3 nm, cela correspond aux premières liaisons entre atomes de métal dans une structure d'oxyde. L'oxyde qui est formé n'est bien cristallisé que sur des petites distances : on peut dire qu'il n'atteint pas toute la particule. Les pics de la structure initiale ont encore une forte

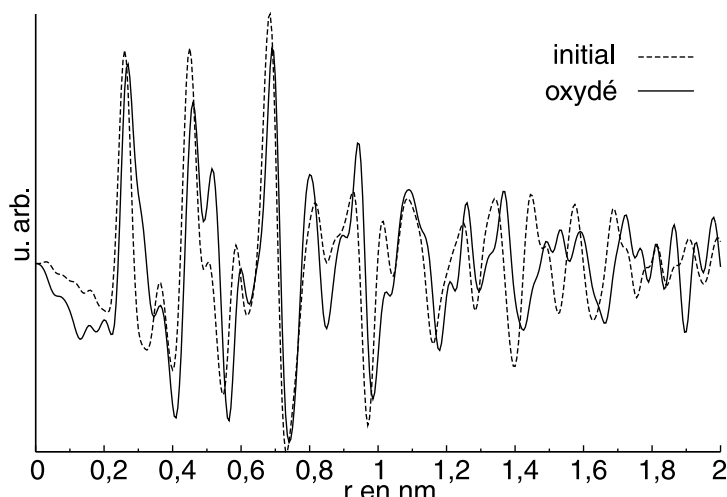


FIG. 4.31 – FDR avant et après oxydation de particules de Co_3Rh_1 dans HDA.

amplitude même après 20 jours : ils sont préservés de l'oxydation, probablement par une passivation de la surface par l'oxyde.

L'oxydation touche donc principalement la surface de la particule, ce qui diminue sa longueur de cohérence, et ajoute un signal d'oxyde à courte distance. Ceci confirme l'hypothèse d'une surface plus facilement oxydable, et donc riche en Co.

EFTEM Les particules stabilisées dans le polymère PPO et dans l'hexadécylamine ont pu être étudiées par microscopie électronique en transmission filtrée en énergie au CEA à Grenoble. Les deux types d'échantillons ont donné des résultats différents.

Tout d'abord d'un point de vue stabilisation, dans le polymère PPO, les particules semblent moins bien isolées les unes des autres que dans l'amine. En effet, lors de l'analyse qui nécessite un temps d'exposition au faisceau plus long qu'en MEHR, les particules dans le PPO qui au départ sont séparées, coalescent, alors qu'elles ne bougent pas dans l'HDA. On peut penser que dans le polymère plusieurs particules sont dans une même poche et peuvent se rencontrer facilement, alors que dans l'amine, la couche de ligand protectrice couvre toute la particule et empêche la coalescence dans ces conditions d'observation.

Une cartographie des éléments a pu être réalisée sur l'échantillon de Co_1Rh_1 dans le PPO et sur celui de Co_3Rh_1 dans HDA en filtrant autour des seuils M_{45} du rhodium et L_{23} du cobalt. Les figures 4.32 et 4.33 présentent une image obtenue en filtrant le pic sans perte (électrons diffusés élastiquement) et la cartographie de chaque élément pour une assemblée de particules. Pour les particules dans le PPO, il n'a pas été possible de faire 2 fenêtres en énergie avant le seuil du Rh pour faire sa cartographie selon la méthode habituelle. Nous n'avons donc que le rapport entre une image avant et une image après

ce seuil, ce qui donne une information moins précise.

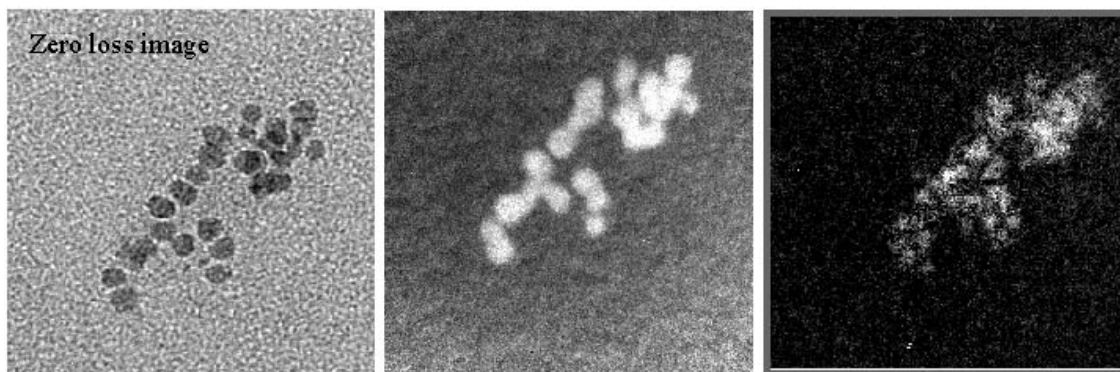


FIG. 4.32 – Particules de Co_1Rh_1 dans le PPO. A gauche : image sans perte, au centre : rapport des images avant et après le seuil de Rh, à droite : cartographie du Co, réalisées par EFTEM.

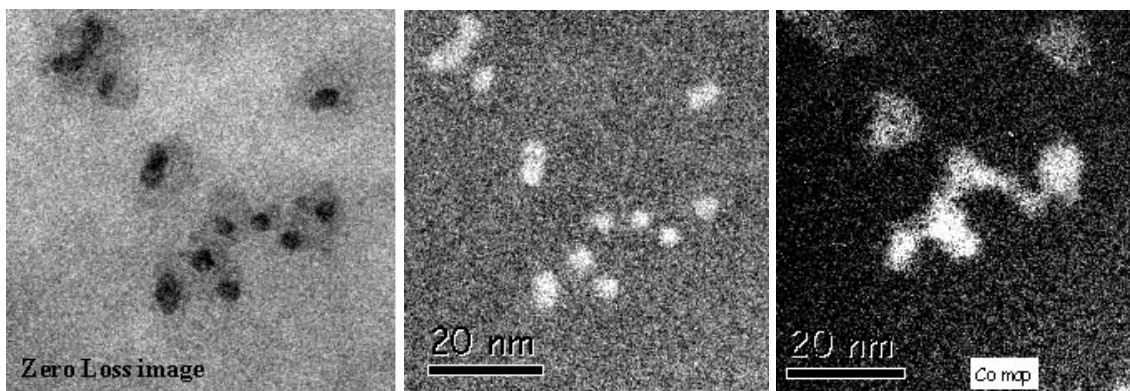


FIG. 4.33 – Particules de Co_3Rh_1 dans HDA. A gauche : image sans perte, au centre : cartographie du Rh, à droite : cartographie du Co, réalisées par EFTEM.

Dans le polymère, la cartographie du rhodium reproduit assez fidèlement les contours des particules observées dans l'image sans perte. Par contre, la cartographie du cobalt semble indiquer qu'il 'déborde' des particules. Sa quantité serait alors trop faible pour qu'il soit vu par contraste classique.

Dans l'HDA, il y a une différence de contraste entre le centre et la surface des particules dans l'image sans perte, qui est liée à la différence de position des éléments : le Rh se trouve visiblement au centre des particules, entouré par du Co. On ne peut pas dire si le centre est uniquement composé de Rh car la cartographie est une projection en deux dimensions qui ne permet pas de distinguer le centre de la surface située exactement au-dessus et au-dessous.

Ces résultats indiquent sans ambiguïté qu'il y a ségrégation du Co en surface dans les échantillons de Co_3Rh_1 dans HDA. Ceci confirme l'hypothèse émise lors de l'oxydation volontaire de ce composé. On peut penser que le cobalt se trouve aussi dans toute la particule, d'une part parce qu'il est majoritaire, et d'autre part parce que la structure déterminée par WAXS est plutôt hc.

Dans le PPO, la ségrégation est moins franche, mais quelques zones presque extérieures aux particules semblent uniquement constituées de Co.

La mise en évidence d'une ségrégation du cobalt en surface dans ces particules ne constitue cependant pas une preuve suffisante pour présumer d'une telle distribution dans les particules élaborées dans la PVP. En effet, la fonction amine interagit fortement avec la surface des particules. Elle est donc susceptible d'attirer préférentiellement une des espèces à la surface, celle pour laquelle elle a la plus grande affinité, modifiant ainsi la répartition chimique dans la particule. La distribution cœur-coquille est du reste moins flagrante dans le polymère PPO. Enfin, la taille et la microstructure différentes de celles des particules dans la PVP peuvent également produire un comportement différent.

Conclusion

Les particules synthétisées à l'aide d'autres stabilisants que la PVP présentent des tailles plus importantes. Dans le polymère PPO, les particules ne sont pas parfaitement cristallines. On trouve à la fois des zones en structure cfc et hc, et le WAXS donne une structure moyenne plutôt désordonnée.

Stabilisées dans le ligand HDA, les particules sont mieux cristallisées et possèdent majoritairement la structure du massif selon la composition.

L'étude de la répartition des espèces indique une ségrégation dans le cas des particules riches en Co dans l'HDA : la surface est uniquement constituée de Co. Cependant, ce résultat demeure difficilement transposable aux plus petites particules (élaborées dans la PVP) pour lesquelles aucune technique expérimentale n'a apporté de preuve formelle d'une ségrégation. Dans le chapitre suivant, nous mettrons en œuvre des techniques de simulation numérique afin d'apporter de nouveaux éléments sur le comportement structural et chimique des nanoparticules de CoRh .

Chapitre 5

Simulation numérique de nanoparticules de CoRh

Cette partie de l'étude a pour but d'apporter un éclairage sur les résultats expérimentaux, afin de mieux les analyser et les comprendre, et plus particulièrement sur la répartition chimique dans les petites particules, qui n'est pas accessible expérimentalement. Nous avons développé un modèle semi-empirique en liaisons fortes afin d'étudier le comportement théorique des nanoparticules de CoRh. Ces calculs sont encore incomplets, notamment en ce qui concerne les tailles et les compositions étudiées, mais ces premiers résultats donnent déjà une bonne idée du comportement de l'alliage CoRh en nanoparticules.

Les clusters des éléments purs, cobalt et rhodium, ont été étudiés par plusieurs groupes et en utilisant divers potentiels. Quelques résultats ont été développés dans la première partie de ce mémoire.

On peut rappeler que les petits clusters de rhodium sont généralement trouvés icosaédriques pour des nombres d'atomes correspondant à des couches complètes. La structure hc est également possible pour quelques petits agrégats. Enfin pour des tailles supérieures à 300 atomes [80], ou vers environ 1000 atomes [35], selon les méthodes de calculs utilisées, la structure cfc devient plus stable que la structure icosaédrique.

Quant au cobalt, plusieurs études expérimentales montrent que la structure cfc est stable en petites tailles mais des structures plus complexes ou non périodiques ont également été mises en évidence.

Il n'existe pratiquement pas de résultats de calculs sur l'alliage CoRh. C'est pourquoi, parallèlement à cette étude, nous avons développé dans notre équipe des calculs ab initio sur de petits clusters et sur quelques structures ordonnées de CoRh.

Ces calculs, menés par Samuel Dennler dans le cadre de sa thèse, sont fondés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code VASP [173] dans

l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation). Ils donnent l'énergie de cohésion la plus élevée, et donc la plus grande stabilité, pour le cobalt massif dans la structure hc et pour le rhodium massif dans la structure cfc, avec des paramètres de maille à 0 Kelvins proches des valeurs expérimentales.

Dans ce chapitre nous décrirons le modèle de potentiel que nous avons utilisé, la méthode d'ajustement des paramètres, ainsi que la validation du modèle. Ensuite nous verrons le comportement d'agrégats de tailles et de compositions différentes dans un calcul Monte Carlo à 300K et après un recuit simulé. Enfin nous discuterons des résultats par rapport aux observations expérimentales du chapitre précédent.

5.1 Le modèle de potentiel

Le modèle de potentiel que nous avons utilisé est décrit dans la première partie de ce mémoire. Nous rappelons l'expression de l'énergie totale pour un atome i :

$$E_i = -\sqrt{\sum_j \xi_{ij}^2 e^{-2q_{ij}(\frac{r_{ij}}{r_{0ij}}-1)}} + \frac{1}{2} \sum_j A_{ij} e^{-p_{ij}(\frac{r_{ij}}{r_{0ij}}-1)}$$

Ce modèle comprend quatres paramètres ajustables par interaction $i \leftrightarrow j$, $i \neq j$:

- A_{ij} et ξ_{ij} en eV
- p_{ij} et q_{ij} sans unité

Soit en tout pour CoRh 12 paramètres. Les r_{0ij} représentent les distances premiers voisins utilisées, ce ne sont pas des paramètres indépendants du modèle.

Dans ce chapitre, nous prenons comme convention de donner l'énergie de cohésion comme l'opposée de l'énergie potentielle. Elle est donc positive : plus sa valeur est grande, plus le système est stable.

5.1.1 Détermination des paramètres du potentiel

Nous avons utilisé pour les interactions entre atomes de même type (Co-Co et Rh-Rh) les paramètres déterminés par F. Cleri et V. Rosato [174] pour le même modèle de potentiel. Les quatres paramètres ont été obtenus par ces auteurs en ajustant le potentiel aux paramètres de maille (a pour le rhodium cfc, a et c pour le cobalt hexagonal), à l'énergie de cohésion et aux constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44} pour le rhodium, C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} et C_{44} pour le cobalt).

Les calculs ont été faits en incluant les interactions jusqu'aux 5^{èmes} voisins dans la structure cfc du Rh (soit 78 voisins) et jusqu'aux 7^{èmes} voisins dans la structure hc du Co (soit 68 voisins). Les paramètres sont repris dans les tableaux 5.1 et 5.2.

RC (Å)		a	c/a	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	E_{coh}
Cobalt hc									
Exp.		2,507	1,623	1,994	1,037	0,637	2,332	0,514	4,386
Modèle	5.79	2,507	1,623	1,961	0,879	0,763	2,491	0,416	4,386
Rhodium cfc									
Exp.		3,803		4,22	1,92			1,94	5,752
Modèle	6.30	3,803		3,92	2,37			1,99	5,751
Modèle	6	3,803		4,00	2,37			1,98	5,701

TAB. 5.1 – Valeurs ajustées pour le potentiel des composés purs Co et Rh par F. Cleri et V. Rosato [174] et valeurs obtenues avec un rayon de coupure de 6Å (RC : rayon de coupure des interactions en Å, paramètres a et c/a en Å, constantes élastiques en eV/Å³, énergie de cohésion en eV).

	A (eV)	ξ (eV)	p	q	r_0 (Å)	RC (Å)(N_v)
Co-Co	0,190	1,488	11,604	2,286	2,507	5,79 (68)
Rh-Rh	0,1258	1,66	18,45	1,867	2,689	6,30 (78)
Co-Rh (jeu A)	0,19795	1,57730	12,18722	1,74811	2,598	6 (78)
Co-Rh (jeu B)	0,19813	1,61552	13,16137	1,86747	2,598	6 (78)

TAB. 5.2 – Paramètres du potentiel utilisés dans les calculs des particules de cobalt rhodium [174]. RC : rayon de coupure des interactions, N_v : nombre de voisins pris en compte (structure hc pour Co-Co, structure cfc pour Rh-Rh et Co-Rh)

Pour déterminer les paramètres d'interaction croisée, qui ne se trouvent pas dans la littérature pour le composé CoRh, plusieurs méthodes sont possibles. On peut par exemple prendre pour l'expression des termes de bande et de répulsion la moyenne géométrique entre ceux des matériaux purs comme l'on fait H. Sun et coll. [175] pour des clusters de VRh, et D. Tomanek et coll. [176] dans un modèle de potentiel légèrement différent et pour l'alliage PtRh entre autres.

On peut aussi ajuster ces paramètres à des valeurs expérimentales connues de l'alliage, comme les enthalpies de dissolution d'un élément dans l'autre [177], ou l'énergie de formation d'une phase ordonnée et les paramètres de maille de ces phases ordonnées [178].

Dans notre cas, il existe peu de données sur le comportement de l'alliage CoRh et il ne forme pas de phase ordonnée. Nous avons donc choisi d'ajuster les paramètres du potentiel sur des valeurs de l'alliage non pas expérimentales mais calculées par *ab initio* [179]. Notre but est de déterminer le comportement du point de vue structure et répartition

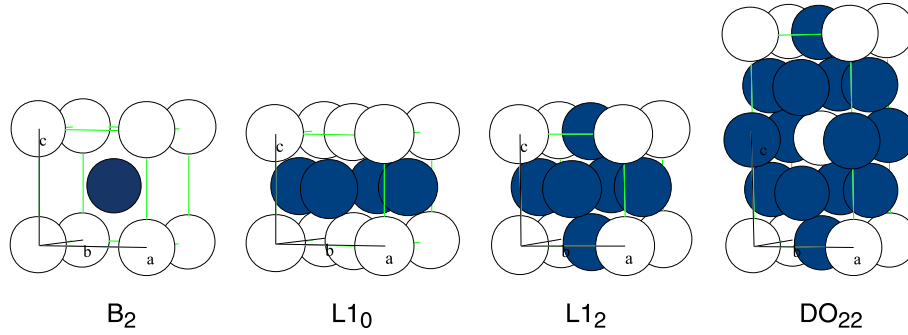


FIG. 5.1 – Alliages ordonnés utilisés pour Co_1Rh_1 (B_2 , $L1_0$), Co_1Rh_3 et Co_3Rh_1 ($L1_2$, DO_{22}).

chimique d'agrégats d'alliage CoRh. Il nous fallait donc des données portant sur des arrangements chimiques particuliers. Pour cela, nous nous sommes basés sur des phases ordonnées hypothétiques de l'alliage CoRh : la phase B_2 de structure cc et la phase $L1_0$ cfc de composition Co_1Rh_1 , les phases cfc $L1_2$ et DO_{22} de compositions Co_1Rh_3 et Co_3Rh_1 (cf. figure 5.1). Ces phases ordonnées n'existent pas dans l'alliage massif mais elles ont été construite pour notre simulation. Les calculs *ab initio* ont permis de déterminer l'énergie de cohésion et le paramètre de maille à l'équilibre pour chacune de ces structures.

Pour le calcul avec le potentiel des valeurs à ajuster, nous avons pris un rayon de coupure des interactions de $6\text{\AA}$ pour les 6 structures et les trois compositions. Cela correspond à 6 couches soit 64 voisins pour la structure B_2 , et 5 couches soit 78 voisins pour les structures cfc, quelle que soit la composition. Pour les composés purs, ce rayon de coupure est légèrement inférieur à la cinquième couche de voisins dans le Rh cfc (54 voisins) et il inclut 8 couches de voisins pour le Co hc (80 voisins). Les conditions sont donc assez similaires aux ajustements pour les métaux purs et ne modifient que très légèrement la qualité de l'ajustement (voir pour $\text{RC}=6\text{\AA}$ dans le tableau 5.1).

Les valeurs des énergies de cohésion par atome calculées dans les alliages et les composés purs de structure cfc sont quasiment alignées. Or les valeurs expérimentales pour les matériaux purs sont différentes des valeurs calculées (cf. figure 5.2), notamment celle du cobalt. Les valeurs calculées semblent donc un peu sur-évaluées. De tels écarts sur les énergies de cohésion pour les métaux de transition sont courantes et résultent de l'approximation GGA de la fonctionnelle d'échange et corrélation. Cependant, cette erreur est assez systématique, et la différence d'énergie entre systèmes et/ou configurations voisins sont correctement évaluées : la différence entre les énergies de cohésion de deux structures de même composition peut être considérée comme exacte. Nous avons donc ajusté les paramètres d'interaction croisée à ces différences d'énergies.

De plus, afin d'avoir une valeur absolue d'énergie, nous avons supposé, à l'image

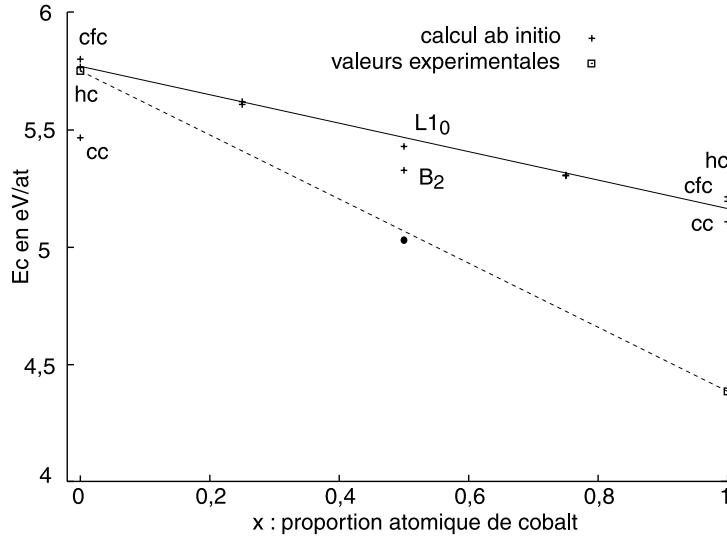


FIG. 5.2 – Energies de cohésion expérimentales et calculées par *ab initio* des composés $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$. • : valeur d'énergie de L1_0 prise pour l'ajustement. (Pour $x=0,25$ et $0,75$, les différences d'énergies entre les phases sont trop faibles pour être visibles sur ce graphe)

des résultats *ab initio*, que les énergies de cohésion des alliages réels se situent sur une droite reliant les valeurs expérimentales des métaux purs. Cette droite a pour équation $E_c(\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}) = 5,752 - 1,366 * x \text{ (eV/at)}$. Ainsi l'énergie de cohésion expérimentale du composé $\text{Co}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ obtenue par interpolation linéaire serait de 5,069 eV/at. Par le calcul *ab initio* on trouve que le composé L1_0 a une énergie qui s'écarte un peu de la droite moyenne passant au plus près des composés cfc, nous avons donc pris comme référence une énergie avec la même déviation par rapport à la droite entre les valeurs expérimentales, ce qui fait une valeur de 5,0306 eV/at pour l'énergie de cohésion de cette structure (figure 5.2). Cette différence présente de plus l'avantage d'imposer a priori une stabilité moindre à la phase ordonnée L1_0 par rapport à l'alliage désordonné, en accord avec l'expérience.

Pour résumer, nous avons déterminé les paramètres d'interaction croisée en ajustant le modèle sur les valeurs suivantes, calculées par *ab initio* :

- la valeur absolue de E_c pour la phase L1_0 de composition Co_1Rh_1 obtenue par interpolation linéaire
- les différences d'énergies entre deux structures ordonnées différentes pour chaque composition :
 - L1_0 et B_2 pour Co_1Rh_1
 - L1_2 et DO_{22} pour Co_3Rh_1 et Co_1Rh_3
- les paramètres de maille des six structures ordonnées, par le biais de la minimisation

de la pression du système à paramètre de maille fixé.

Cela fait donc un ajustement sur 10 termes différents.

Pour réaliser cet ajustement, nous avons utilisé le programme d'optimisation Merlin-3.0 [180, 181]. Ce programme permet de minimiser une fonction par rapport à un nombre donné de paramètres avec différents algorithmes. La fonction que nous avons minimisée est une somme pondérée des écarts carrés entre les valeurs calculées avec le modèle et les valeurs objectifs.

Les poids affectés à chacun des écarts carrés peuvent être changés pour favoriser l'ajustement sur le terme choisi.

Lors de la minimisation, nous avons choisi deux jeux de paramètres (A et B), l'un reproduisant très bien les caractéristiques de la composition Co_1Rh_1 , l'autre reproduisant assez correctement les caractéristiques des trois compositions simultanément. Les deux jeux de paramètres sont notés dans le tableau 5.2. Le tableau 5.3 indique pour chaque jeu les valeurs ajustées.

	Co_1Rh_1		Co_1Rh_3		Co_3Rh_1	
	B_2	L1_0	L1_2	DO_{22}	L1_2	DO_{22}
$a(\text{\AA})$ <i>ab initio</i>	2,970	3,704	3,787	3,782	3,612	3,627
Pression <i>ab initio</i>	0	0	0	0	0	0
Pression calculée jeu A (kbar)	-28,115	37,501	-20,751	-10,951	42,356	20,793
Pression calculée jeu B	-7,716	45,437	-22,812	-12,838	62,661	37,892
E_c <i>ab initio</i> (eV)	5,328	5,430	5,609	5,621	5,305	5,308
E_c calculée par interpolation		5,0306				
E_c calculée jeu A (eV)	4,935	5,036	5,393	5,394	4,699	4,701
E_c calculée jeu B (eV)	4,981	5,077	5,424	5,426	4,724	4,729
ΔE_c <i>ab initio</i> (eV)	0,102		0,120E-01		0,300E-02	
ΔE_c calculé jeu A (eV)	0,101		0,225E-03		0,229E-02	
ΔE_c calculé jeu B (eV)	0,959E-01		0,108E-02		0,535E-02	

TAB. 5.3 – Valeurs caractéristiques calculées par *ab initio* et avec le potentiel obtenu, pour les deux jeux de paramètres. Les 10 valeurs ayant servi à la minimisation sont en gras.

5.1.2 Validité du modèle

Pour les paramètres d'interaction Co-Co et Rh-Rh, des vérifications ont été réalisées par F. Cleri et V. Rosato [174]. Ils trouvent un bon accord pour le Co entre leur modèle

et les valeurs expérimentales de la stabilité relative cfc/hc, de la température de fusion, du coefficient de dilatation thermique, et du spectre des phonons. Ils ne donnent pas de valeur pour le rhodium.

Concernant l'alliage, on peut remarquer tout d'abord que les énergies de cohésion obtenues pour les différentes structures, en utilisant les paramètres déterminés plus haut, sont bien placées sur une ligne reliant les valeurs des métaux purs (cf. figure 5.3).

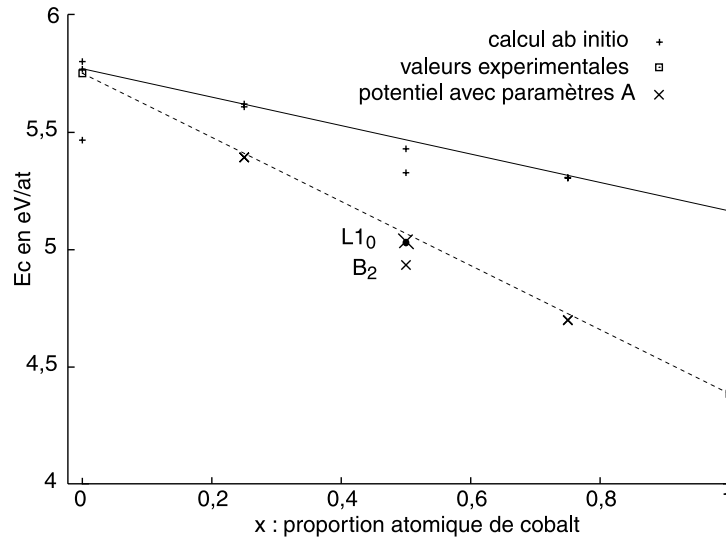


FIG. 5.3 – Energies de cohésion expérimentales, calculées par *ab initio* et par le potentiel avec le jeu de paramètres A, des composés $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$. • : valeur d'énergie de L10 prise pour l'ajustement.

Le modèle que nous avons élaboré est basé sur l'environnement chimique dans l'alliage CoRh. Afin de vérifier sa validité pour d'autres propriétés, nous avons calculé plusieurs valeurs de cet alliage que nous avons comparées à des calculs *ab initio*. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 5.4, les valeurs manquantes sont en cours de calcul.

D'après ces premiers résultats, les jeux de paramètres que nous avons choisis définissent donc un potentiel permettant de reproduire assez correctement des caractéristiques des phases ordonnées de l'alliage CoRh. Lors des calculs, nous avons principalement utilisé le jeu de paramètres A mais le jeu B donne des résultats relativement comparables.

		semi-empirique	<i>ab initio</i>
E _{coh} (eV/at)	Co ₃ Rh ₁ (a=3,638Å)	4,74846 ± 0,00033	
	alliage Co ₁ Rh ₁ (a=3,718Å)	5,08754 ± 0,00062	
	désordonné Co ₁ Rh ₃ (a=3,77Å)	5,42356 ± 0,00029	
E surface (100) (eV/at)	Co	0,701	0,89
	Rh	1,093	1,097
	L1 ₀ (CoRh)	0,905	0,9684
	L1 ₀ (RhRh)	1,006	
	L1 ₀ (CoCo)	0,898	
α (K ⁻¹)	Rh	6.10 ⁻⁵	
	Co	5.10 ⁻⁵	
E dissolution (eV/at)	Co ₃₁ Rh ₁	0,02051	
	Co ₁ Rh ₃₁	-0,04851	
E lacune L1 ₀ (eV/at)	Co	4,526353	
	Rh	5,957995	
E antisite L1 ₀ (eV)	Co sur site Rh	-0,512	
	Rh sur site Co	3,288	

 TAB. 5.4 – Quelques valeurs calculées par *ab initio* et avec le jeu de paramètres A.

5.2 Les résultats

5.2.1 Démarche suivie

Il existe une multiplicité d'états d'énergies voisines pour une taille et une concentration donnée. Il est donc nécessaire de partir d'un grand nombre de configurations de départ, différentes tant du point de vue structural que chimique, si l'on souhaite trouver la (les) configuration(s) d'équilibre.

A partir de ces configurations de départ, la première étape est un *damping* (trempe, voir section 3.2.2 page 75) par dynamique moléculaire pour déterminer le minimum local d'énergie de chaque cluster à 0K. Ensuite, toujours par dynamique moléculaire, le cluster est porté à la température choisie (300K ou 1600K). C'est seulement à partir de ces systèmes thermalisés que nous avons réalisé les calculs Monte Carlo au cours desquels on permet un échange du type des atomes. Un recuit simulé permet de redescendre lentement le système de 1600 à 300K. Enfin, une trempe en dynamique moléculaire permet de déterminer les configurations les plus stables.

5.2.2 Les agrégats de départ

Le diamètre des particules observées expérimentalement est de l'ordre de 1 à 2 nm, cela correspond à une taille de une à quelques centaines d'atomes. Nous avons choisi deux "tailles" de clusters pour nos calculs :

- de petits clusters de 100 à 150 atomes environ,
- de plus gros clusters d'environ 400 atomes.

Les tailles sont parfois légèrement différentes car le nombre d'atome peut être imposé par la structure. Les cuboctaèdres à couche complète ont 309 ou 147 atomes, les modèles non périodiques ont 105 et 137 atomes. Dans les structures de répartition cœur-coquille, nous avons essayé de conserver une forme sphérique au cœur et à l'agrégat complet en respectant les compositions. Pour le cfc, cela est obtenu pour des tailles de 420 et 360 atomes, et des cœurs de 104 et 276 atomes.

Étant donné les résultats connus sur le cobalt et le rhodium, nous avons choisi de partir des structures présentes dans le massif, ainsi que des modèles envisagés pour les petites particules de cobalt [69], soit :

- la structure cubique faces centrées (cfc),
- la structure hexagonale (hc) qui est construite avec un rapport c/a idéal de 1,633,
- Le modèle à 105 atomes, constitué d'un assemblage d'icosaèdres et de tétraèdres : 12 icosaèdres partagent une face commune et 10 tétraèdres lient les icosaèdres entre eux [73],
- le modèle à 137 atomes, construit par une croissance couche par couche jusqu'à 6 couches à partir d'un icosaèdre à 13 atomes. Ce modèle correspond à la phase T de Frank et Kasper [51, 49, 71] et a été étudié par Borodin et Manichev [72] (cf. figure 1.10 page 29).

Deux modèles de base cfc possèdent initialement des fautes d'empilement : un cuboctaèdre présente une macle de plan (111) passant en son centre, l'autre présente une faute intrinsèque qui équivaut à un plan (111) manquant en son centre. Ils font ainsi le lien entre les structures cfc et hc.

Concernant la forme des particules, les modèles cuboctaédriques possèdent des facettes triangulaires et carrées. Les autres clusters de structure périodiques sont sphériques sans facette particulière.

Du point de vue de la répartition chimique, soit le type de chaque atome est déterminé aléatoirement en respectant la composition choisie, soit nous avons placé les espèces dans une répartition cœur-coquille, toujours en respectant la composition.

Les différents agrégats de départ sont notés dans le tableau 5.5.

Chaque agrégat est situé dans une cellule de simulation suffisamment grande pour qu'il n'y ait pas d'interaction entre l'agrégat et ses images. Les paramètres de maille de

	Nombre d'atomes	Structure - Forme	Répartition chimique
Co₃Rh₁	105	polytétraédrique	désordonné
	137	icosaédrique	désordonné
	110	cuboctaèdre cfc fauté	désordonné
	147	cuboctaèdre cfc maculé	désordonné
	147	cuboctaèdre parfait	désordonné
	309	cuboctaèdre parfait	désordonné
	360	boule cfc	cœur Co
	420	boule cfc	cœur Rh
	420	boule cfc	désordonné
	420	boule cfc	ordre de base L1 ₀
	420	boule hc	désordonné
	420	boule hc	cœur Co
	420	boule hc	cœur Rh
Co₁Rh₁	105	polytétraédrique	désordonné
	137	icosaédrique	désordonné
	110	cuboctaèdre cfc fauté	désordonné
	147	cuboctaèdre cfc maculé	désordonné
	147	cuboctaèdre parfait	désordonné
	309	cuboctaèdre parfait	désordonné
	360	boule cfc	cœur Co
	360	boule cfc	cœur Rh
	420	boule hc	désordonné
	420	boule hc	cœur Co
	420	boule hc	cœur Rh
	500	boule cfc	désordonné
	500	boule cfc	ordre de base L1 ₀
Co₁Rh₃	105	polytétraédrique	désordonné
	137	icosaédrique	désordonné
	110	cuboctaèdre cfc fauté	désordonné
	147	cuboctaèdre cfc maculé	désordonné
	147	cuboctaèdre parfait	désordonné
	309	cuboctaèdre parfait	désordonné
	360	boule cfc	cœur Rh
	420	boule cfc	cœur Co
	420	boule cfc	désordonné
	420	boule cfc	ordre de base L1 ₀
	420	boule hc	désordonné
	420	boule hc	cœur Co
	420	boule hc	cœur Rh

TAB. 5.5 – Nombre d'atomes, structure et répartition chimique des agrégats de départ.

départ sont les mêmes que pour la détermination du potentiel : ils ont été déterminés par un calcul *ab initio* sur des structures ordonnées. Il s'agit du paramètre de maille de la structure cfc L1₀ pour Co₁Rh₁ et de la moyenne des paramètres des structures cfc L1₂ et DO₂₂ pour les compositions Co₃Rh₁ et Co₁Rh₃. Pour les agrégats non périodiques, nous avons adapté le modèle pour avoir une distance moyenne entre premiers voisins identique à celle des structures précédentes.

5.2.3 Calculs préliminaires en dynamique moléculaire

Comportement à 0K des agrégats de départ

Nous avons tout d'abord réalisé un damping en dynamique moléculaire de chaque agrégat afin de déterminer son énergie à 0 Kelvin. Le tableau 5.6 résume les structures et les énergies des minima locaux obtenus.

Transformation de Mackay Lors de cette trempe, la vitesse d'un atome est annulée si elle est dirigée en sens inverse de la force appliquée à l'atome, le système va vers le minimum local d'énergie le plus proche. Or nous avons pu constater que les petits agrégats de forme cuboctaédrique changent de structure spontanément pour se transformer en icosaèdres (cf. tableau 5.6). C'est la transformation de Mackay que nous avons vu au paragraphe 1.2.2.

Lors de cette transformation, l'énergie potentielle du système diminue. Cela provoque une élévation de la température liée à la descente rapide vers le minimum local le plus proche, comme le montre la figure 5.4. Comme le calcul est en mode *damping*, la température redescend rapidement à une valeur quasi nulle. Cette transformation a lieu pour les agrégats cuboctaédriques de 110 atomes pour les trois compositions, et de 147 atomes pour Co₃Rh₁ et Co₁Rh₁, les plus gros ne se transforment pas spontanément lors de la trempe. Le cobalt serait donc favorable à une structure icosaédrique jusqu'à des tailles plus grandes que le rhodium.

La structure finale est un icosaèdre à couche complète pour les modèles à 147 atomes (figure 5.5). Le modèle cfc fauté de 110 atomes subit également une transformation, mais comme il ne possède pas un nombre d'atomes 'magique' il ne devient pas un icosaèdre parfait.

Les agrégats de 147 atomes de composition riche en Rh et tous ceux de 309 atomes subissent la même transformation lorsqu'on leur fournit de l'énergie. Il faut une thermalisation à 300K pour que la transformation se fasse sur les clusters de 147 atomes de composition Co₁Rh₃ et sur les clusters de 309 atomes de compositions Co₃Rh₁ et Co₁Rh₁.

N - ordre	structure départ	fin de trempe		après thermalisation
		structure	énergie (0K)	énergie (0K)
Co₃Rh₁				
105 - désord.	polytétraédrique		3,979 ± 0,005	
110 - désord.	cfc fauté	icosaédrique	4,032 ± 0,001	
137 - désord.	icosaédrique		4,079 ± 0,007	
147 - désord.	cfc maclé	icosaédrique	4,134 ± 0,004	
147 - désord.	cuboctaèdre cfc	icosaédrique	4,134 ± 0,004	
309 - désord.	cuboctaèdre cfc		4,229 ± 0,001	(300K)icos. 4,257 ± 0,001
360 - cœur Co	cfc		4,193 ± 0,001	
420 - cœur Rh	hc		4,352 ± 0,001	
420 - cœur Rh	cfc		4,348 ± 0,001	
420 - désord.	hc		4,285 ± 0,001	
420 - désord.	cfc		4,281 ± 0,001	
420 - L1 ₀	cfc		4,268 ± 0,001	
420 - cœur Co	hc		4,252 ± 0,001	
Co₁Rh₁				
105 - désord.	polytétraédrique		4,219 ± 0,004	
110 - désord.	cfc fauté	icosaédrique	4,525 ± 0,002	
137 - désord.	icosaédrique		4,339 ± 0,007	
147 - désord.	cuboctaèdre cfc	icosaédrique	4,382 ± 0,005	
147 - désord.	cfc maclé	icosaédrique	4,378 ± 0,005	
309 - désord.	cuboctaèdre cfc		4,496 ± 0,001	(300K) icos. 4,529 ± 0,001
360 - cœur Rh	cfc		4,617 ± 0,001	
360 - cœur Co	cfc		4,479 ± 0,002	
420 - cœur Rh	hc		4,642 ± 0,001	
420 - désord.	hc		4,566 ± 0,001	
420 - cœur Co	hc		4,521 ± 0,001	
500 - désord.	cfc		4,592 ± 0,001	
500 - L1 ₀	cfc		4,551 ± 0,001	
Co₁Rh₃				
105 - désord.	polytétraédrique		4,455 ± 0,003	
110 - désord.	cfc fauté	icosaédrique	4,279 ± 0,001	
137 - désord.	icosaédrique		4,557 ± 0,008	
147 - désord.	cfc maclé		4,602 ± 0,001	(300K) icos. 4,657 ± 0,001
147 - désord.	cuboctaèdre cfc		4,603 ± 0,001	(300K) icos. 4,656 ± 0,001
309 - désord.	cuboctaèdre cfc		4,788 ± 0,002	(1000K) icos. 4,820 ± 0,002
360 - cœur Rh	cfc		4,894 ± 0,001	
420 - cœur Rh	hc		4,914 ± 0,001	
420 - désord.	cfc		4,847 ± 0,001	
420 - désord.	hc		4,846 ± 0,001	
420 - L1 ₀	cfc		4,838 ± 0,001	
420 - cœur Co	hc		4,814 ± 0,001	
420 - cœur Co	cfc		4,811 ± 0,001	

TAB. 5.6 – Énergie de cohésion (en eV/atome) et structure en fin de trempe et après une thermalisation et une nouvelle trempe (si différente) à 300 ou 1000K pour les agrégats étudiés (N : nombre d'atomes)(jeu de paramètres A).

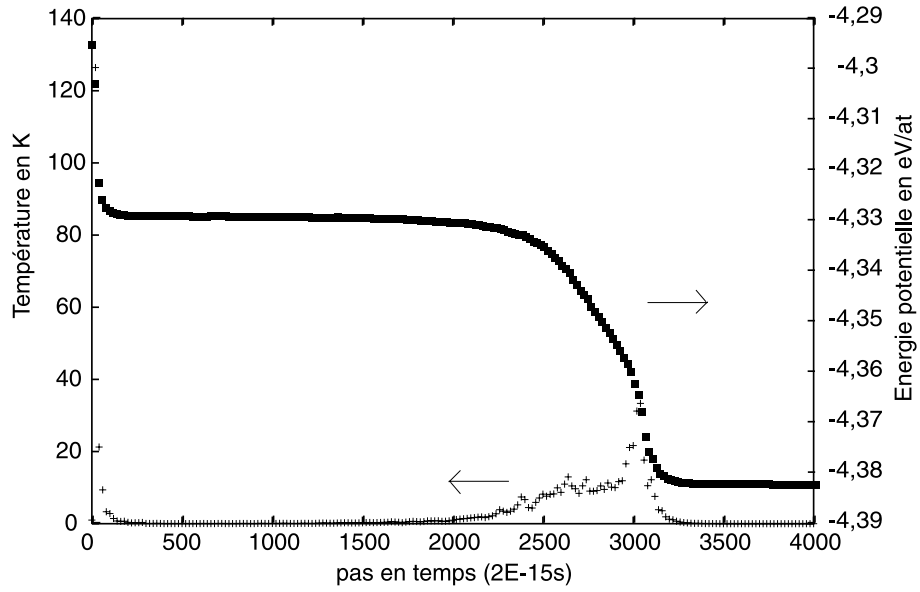


FIG. 5.4 – Variation d'énergie et de température lors de la transformation de Mackay à partir du cuboctaèdre parfait de 147 atomes Co_1Rh_1 chimiquement désordonné.

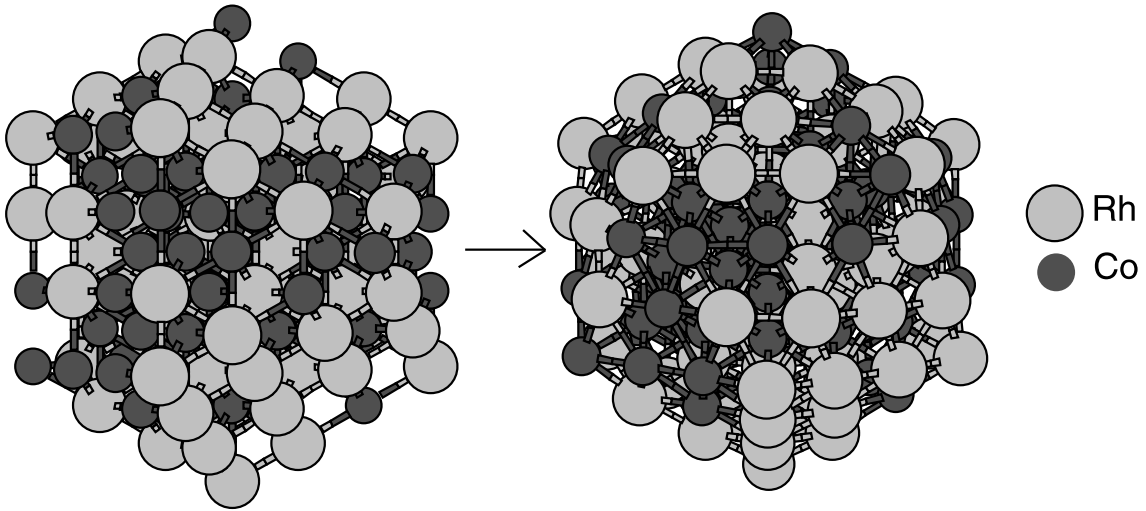


FIG. 5.5 – Cuboctaèdre de départ (147 atomes, maclé, composition Co_1Rh_1) et icosaèdre obtenu par une transformation de Mackay.

Enfin, une thermalisation à 1000K a été nécessaire pour transformer le cluster de 309 atomes de composition Co_1Rh_3 .

Le passage de la structure cuboctaédrique à icosaédrique se fait donc spontanément pour les petits clusters riches en cobalt, elle devient plus difficile et nécessite une énergie d'activation plus importante quand la taille du cluster augmente et quand sa composition en rhodium augmente.

Comparaison des structures à 0K Les valeurs des énergies de cohésion des structures à 0K nous renseignent sur leur stabilité relative (cf. tableau 5.6). Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces comparaisons. Nous ne pouvons bien sûr comparer que des clusters de même composition et de même nombre d'atomes.

Concernant les plus gros agrégats :

- Dans la structure cfc de composition Co_1Rh_1 , l'agrégat obtenu avec la répartition chimique de type L1_0 est moins stable que celui possédant une répartition chimique désordonnée. La structure de l'alliage CoRh serait bien une solution solide et non un alliage ordonné (du moins de type L1_0), conformément aux résultats trouvés dans la littérature et aux calculs de validation du modèle.
- Les clusters à cœur de rhodium et surface de cobalt ont une énergie de cohésion plus élevée que les clusters ayant une répartition chimique différente. Cette conclusion est valable pour les trois compositions et pour les structures cfc et hc. Les répartitions chimiques désordonnées ou basées sur une structure ordonnée ont une énergie intermédiaire entre les modèles à cœur Rh et cœur Co.
- Les structures chimiquement désordonnées cfc et hc sont très proches. La structure hexagonale a une énergie de cohésion légèrement plus élevée pour la composition Co_3Rh_1 alors que c'est celle de la cfc qui est la plus élevée pour la composition Co_1Rh_3 . Mais les écarts d'énergie demeurent très faibles : 3 meV/at pour Co_3Rh_1 et 1 meV/at pour Co_1Rh_3 (pour le jeu B ces écarts sont un peu plus élevés : respectivement 5 et 2 meV). On peut noter que l'ordre obtenu est conforme aux stabilités relatives des phases pures les plus proches (cfc pour Rh et hc pour Co).
- Les structures cfc et hc avec une même répartition chimique cœur-coquille sont également très proches du point de vue énergétique. On remarque que même en surface, le cobalt impose la structure hc pour la composition Co_3Rh_1 .

Pour les petits agrégats :

Dans leur configuration de départ (avant transformation de Mackay) le cuboctaèdre maclé possède une énergie de cohésion plus élevée que le parfait : il serait donc plus stable pour les compositions Co_3Rh_1 (écart de 2 meV) et Co_1Rh_1 (écart de 1 meV), par contre pour Co_1Rh_3 la forme parfaite est la plus stable (écart de 1 meV). Les écarts (donnés pour le jeu A) restent cependant trop faibles pour être significatifs.

Après transformation en icosaèdre on obtient la même énergie pour les deux formes pour Co_3Rh_1 , mais pour Co_1Rh_1 la forme initialement parfaite devient plus stable. Cet écart entre deux structures icosédriques est probablement causé par une différence dans la répartition chimique, et par les légères déformations qui en résultent.

L'écart statistique dans la composition Co_1Rh_1 est évalué à $\sigma=0,6$ meV/at par des calculs effectués sur plusieurs répartitions désordonnées différentes. La distribution des énergies pour une même taille est comprise entre $\pm 3\sigma$ soit ± 2 meV/at. Les écarts trouvés précédemment sur des agrégats de répartition chimique désordonnée ne sont donc pas réellement significatifs.

Thermalisation à 300K et 1600K par dynamique moléculaire

Nous avons choisi de porter les agrégats à deux températures différentes. La première (300K) est une température assez basse, proche des conditions de synthèse des particules. Ensuite, afin de déterminer les configurations les plus stables, nous avons rapproché les agrégats de l'état liquide (plus de 1600K) avant de faire un recuit simulé. On peut rappeler que la température de fusion dans le massif est de l'ordre de 1770K pour le cobalt et de 2240K pour le rhodium.

A partir des agrégats trempés nous avons donc réalisé des thermalisations en utilisant une loi d'échelle sur les positions comme expliqué dans la section 3.2.2.

Les températures obtenues sont en général légèrement inférieures à celles demandées car dans un agrégat, l'équipartition de l'énergie ne se réalise pas exactement. Ainsi pour une thermalisation demandée à 2000K, le système ne parvient pas au-delà de 1500 à 1600K.

Pour certains clusters, il a été nécessaire d'augmenter encore la température car ils n'étaient toujours pas à l'état liquide à 1600K. En effet, les agrégats initialement à cœur de rhodium de compositions Co_1Rh_3 (structure hc et cfc) et Co_1Rh_1 (structure hc uniquement) présentent des fonctions de distribution radiale toujours très bien définies à 1600K alors que pour tous les autres les FDR n'ont plus que des massif triangulaires assez larges.

L'agrégat de 105 atomes de composition Co_1Rh_1 n'a pu être monté à cette température, le processus de thermalisation (cf. section 3.2.2) n'ayant pas fonctionné.

5.2.4 Calcul en Monte Carlo

A partir des agrégats thermalisés à 300K et 1600K par dynamique moléculaire nous avons réalisé des trajectoires Monte Carlo pour permettre des échanges d'atomes. A chaque pas Monte Carlo le programme tente soit une relaxation des positions, soit un échange entre deux atomes de type différent.

Calcul à 300 Kelvins

Nous avons tout d'abord étudié l'évolution de chaque cluster en restant à une température de 300 Kelvins.

Au tout début de la trajectoire, le système possède une énergie comparable à celle donnée par le calcul en dynamique moléculaire. Ensuite son énergie diminue puis se stabilise. La diminution d'énergie ne peut être causée que par l'échange entre atomes de types différents car elle ne se produit pas lors du calcul en dynamique moléculaire. Nous avons vérifié cela en réalisant une trajectoire Monte Carlo identique mais sans échange entre atomes. Comme le montre la figure 5.6, ce sont bien les échanges qui permettent de diminuer l'énergie potentielle du système.

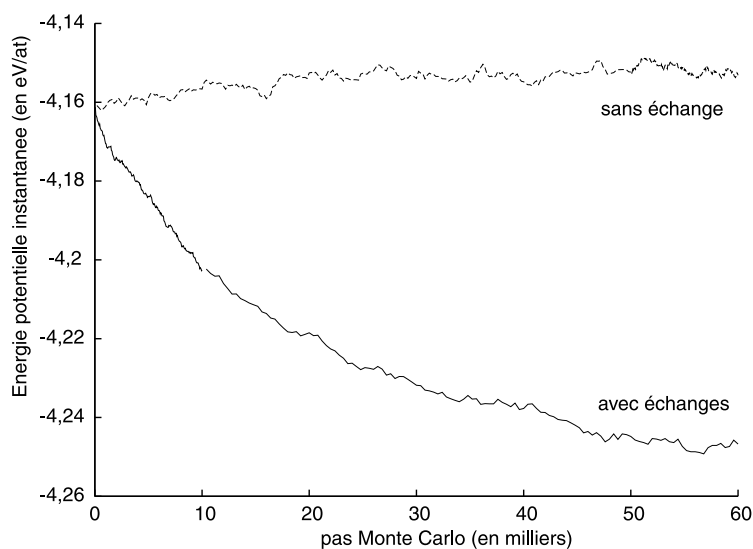


FIG. 5.6 – Evolution de l'énergie potentielle d'un agrégat sphérique cfc de 420 atomes (Co_3Rh_1 , configuration chimique de départ : désordonné) lors de trajectoire Monte Carlo à 300K avec et sans échange entre atomes.

Le tableau 5.7 donne les énergies potentielles à 300K, et les structures en début et en fin de trajectoire Monte Carlo. L'énergie de cohésion à 0K en fin de trajectoire obtenue par une trempe est aussi donnée, les incertitudes sont inférieures à 1 meV/at. Nous avons stoppé les trajectoires quand l'énergie du cluster semblait se stabiliser. Les énergies finales sont également tracées sur le graphe de la figure 5.7 en fonction du nombre d'atomes.

On remarque que l'énergie potentielle des agrégats possédant au départ un cœur de rhodium ne diminue que très peu lors de ces trajectoires en comparaison de ceux ayant une autre répartition chimique. L'agrégat de 420 atomes de structure hc initialement à cœur de Rh présente en fin de trajectoire une énergie potentielle identique (-4,315 eV/at)

N - structure	ordre début	E pot.	ordre fin			E pot.	E _{coh} (0K)
			centre		surface		
Co₃Rh₁							
105 - polytét.	désord.	-3,945	Rh	mélange	Co	-4,012	4,054
110 - icos.	désord.	-3,997	Co	mélange	Co	-4,044	4,089
137 - icos.	désord.	-4,043	Co	mélange	Co	-4,074	4,114
147 - icos.	désord.	-4,093	Co	mélange	Co	-4,148	4,187
147 - icos.	désord.	-4,097				-4,146	4,187
309 - icos.	désord.	-4,198	mélange	mélange	Co	-4,263	4,304
360 - cfc	cœur Co	-4,153	Co	mélange	Co	-4,265	4,304
420 - hc	cœur Rh	-4,315	Co	mélange	Co	-4,315	4,355
420 - hc	cœur Co	-4,216				-4,314	4,352
420 - hc	désord.	-4,249				-4,313	4,352
420 - cfc	cœur Rh	-4,312				-4,311	4,352
420 - cfc	désord.	-4,244				-4,308	4,349
420 - cfc	L1 ₀	-4,230				-4,308	4,349
Co₁Rh₁							
105 - polytét.	désord.	-4,183	Rh	mélange	Co	-4,241	4,290
110 - icos.	désord.	-4,243	Co	mélange	Co	-4,332	4,372
137 - icos.	désord.	-4,302	Co	mélange	Co	-4,327	4,370
147 - icos.	désord.	-4,342	Co	mélange	Co	-4,427	4,463
147 - icos.	désord.	-4,342				-4,424	4,462
309 - icos.	désord.	-4,470	Co	mélange	Co	-4,561	4,601
360 - cfc	cœur Rh	-4,583	Rh	Rh/mélange	Co	-4,585	4,622
360 - cfc	cœur Co	-4,443				-4,576	4,614
420 - hc	cœur Rh	-4,605	mélange	Rh	Co	-4,610	4,653
420 - hc	désord.	-4,530	mélange	mélange	Co	-4,605	4,647
420 - hc	cœur Co	-4,485	Rh	mélange	Co	-4,581	4,630
500 - cfc	désord.	-4,554	mélange	mélange	Co	-4,636	4,675
500 - cfc	L1 ₀	-4,512	Co	mélange	Co	-4,631	4,674
Co₁Rh₃							
105 - polytét.	désord.	-4,420	Co	mélange	Co	-4,439	4,488
110 - icos.	désord.	-4,485	Rh	mélange	Co	-4,542	4,582
137 - icos.	désord.	-4,520	Co	mélange	Co	-4,548	4,591
147 - icos.	désord.	-4,580	Co	Rh/mélange	Co	-4,672	4,713
147 - icos.	désord.	-4,581	Rh	Rh/mélange	Co	-4,640	.
309 - cfc	désord.	-4,749	Rh	Rh/mélange	Co	-4,820	4,859
360 - cfc	cœur Rh	-4,855	Rh	Rh/mélange	Co	-4,855	4,896
420 - cfc	cœur Co	-4,773	Rh	Rh/mélange	Co	-4,885	4,923
420 - cfc	désord.	-4,808				-4,883	4,921
420 - cfc	L1 ₀	-4,797				-4,882	4,921
420 - hc	cœur Co	-4,777				-4,881	4,921
420 - hc	désord.	-4,810				-4,882	4,919
420 - hc	cœur Rh	-4,877				-4,882	4,919

TAB. 5.7 – Énergie potentielle à 300K (en eV/atome) et répartition des espèces (centre, zone intermédiaire et surface des agrégats) en début et en fin de trajectoire Monte Carlo. Énergie de cohésion à 0K après une trempe supplémentaire.

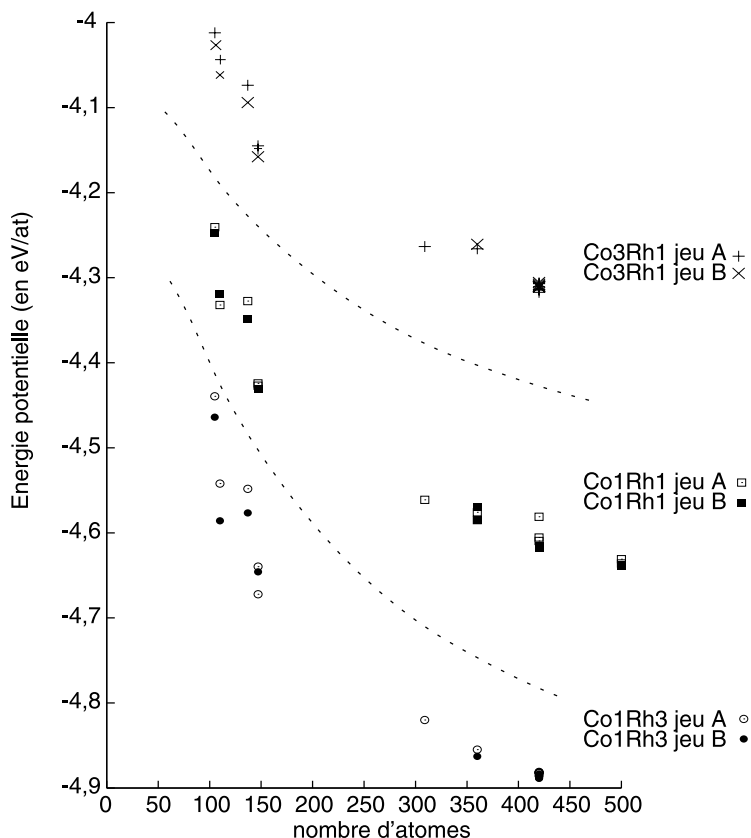


FIG. 5.7 – Énergie potentielle moyennée sur 10000 pas après stabilisation pour les trois compositions en fonction du nombre d'atomes dans le cluster (à 300K).

bien que la répartition des atomes soit un peu modifiée.

De plus, les énergies finales de clusters de même taille se sont rapprochées. Par exemple, pour les agrégats de 420 atomes de composition Co_1Rh_3 , les énergies finales sont statistiquement identiques, et la différence entre les structures cfc et hc est minime. Les énergies de cohésion les plus élevées sont encore obtenues pour les structures stables dans le composé pur le plus proche.

Sur les 10000 derniers pas de la trajectoire nous avons réalisé une moyenne des positions atomiques et du type de chaque atome. Nous avons ainsi pu tracer une fonction de distribution radiale (FDR) des distances inter-atomiques de définition légèrement différente de celle donnée en WAXS. En effet, cette fonction correspond à un histogramme de toutes les distances inter-atomiques mesurées pendant les 10000 pas.

Le premier résultat concerne les positions atomiques, sans considération de type. Les FDR tracées gardent les caractéristiques de leur structure initiale : cfc ou hc. Les plus petits agrégats sont un peu plus désordonnés. Sur la figure 5.8 sont représentées les FDR

de gros agrégats cfc comparées à celle d'un cristal cfc, et celles des icosaèdres de 147 atomes.

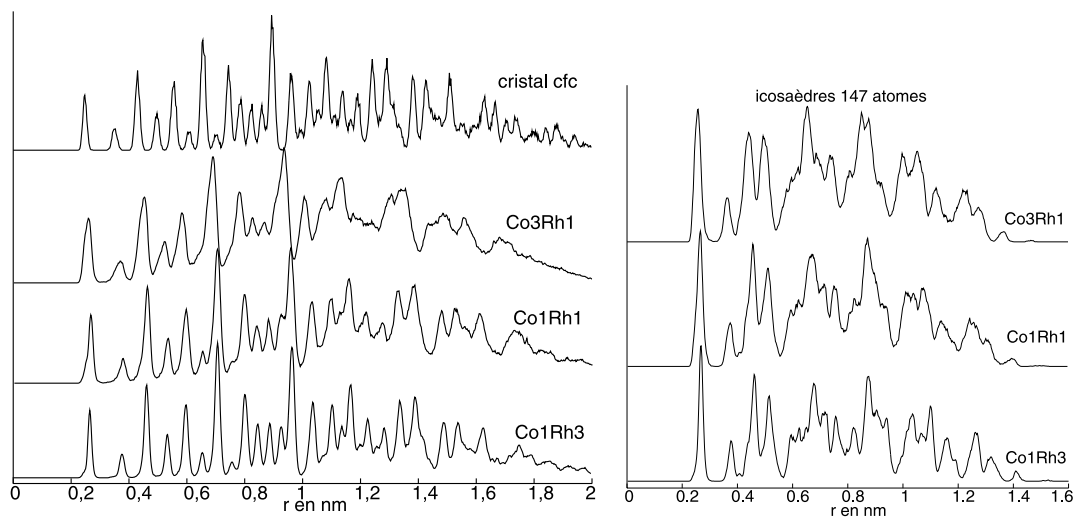


FIG. 5.8 – FDR des agrégats cfc de 420 ou 500 atomes des trois compositions, d'un cristal cfc (à gauche), et des icosaèdres de 147 atomes (à droite).

La faible température ne permet donc pas de modifier suffisamment la structure.

Le résultat le plus intéressant pour notre étude concerne la répartition chimique des espèces. Nous avons représenté la position des atomes selon leur type par rapport au centre de l'agrégat, ce centre étant déterminé comme la moyenne de toutes les positions atomiques. Il s'agit d'un histogramme tracé sur 10000 pas en fin de trajectoire, après stabilisation de l'énergie potentielle (cf. figures 5.9, 5.10 et 5.11).

Co₃Rh₁ : La couche externe est toujours composée de Co uniquement. Le centre contient souvent quelques atomes de Co, sauf pour l'agrégat construit sur le modèle polytétraédrique à 105 atomes où il n'y a que du Rh au centre. Les modèles hc et les cfc initialement cœur-coquille ont une zone médiane composée uniquement de Rh.

Co₁Rh₁ : La surface est uniquement composée de Co. Pour le centre de l'agrégat on trouve toutes les possibilités : pur Co, pur Rh ou constitué d'un mélange.

Co₁Rh₃ : La surface est constituée de cobalt mais sur une faible épaisseur. Le centre est généralement pur Rh (dans les agrégats les plus gros), ou bien formé d'un mélange Co/Rh entouré d'une zone en pur Rh.

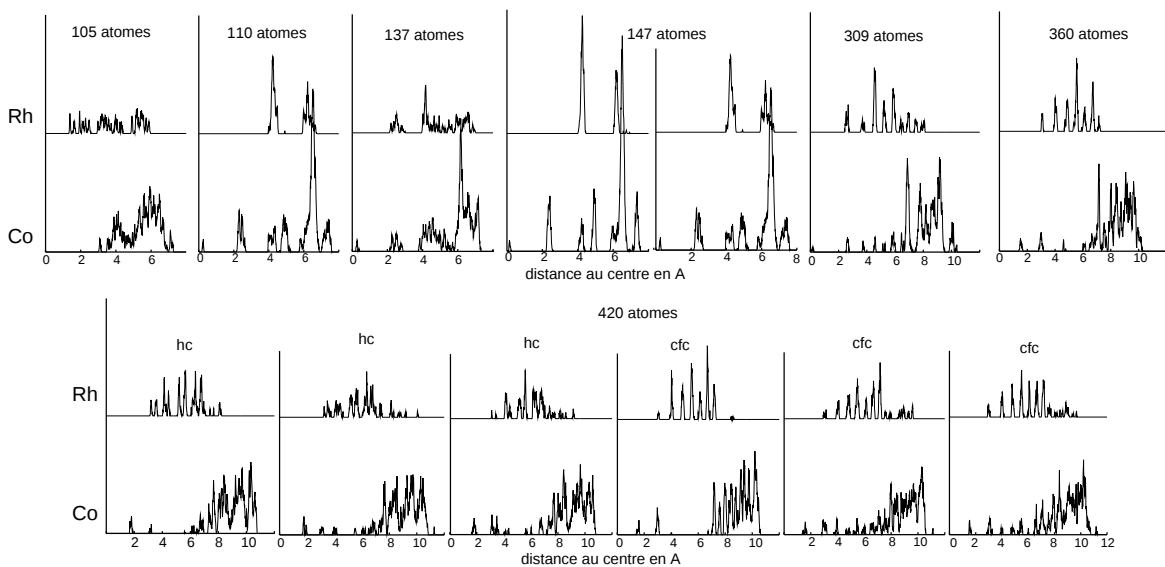


FIG. 5.9 – Histogramme des distances au centre selon le type d'atome pour les agrégats de Co_3Rh_1 . (pour un même nombre d'atomes, les agrégats sont classés par énergie potentielle croissante).

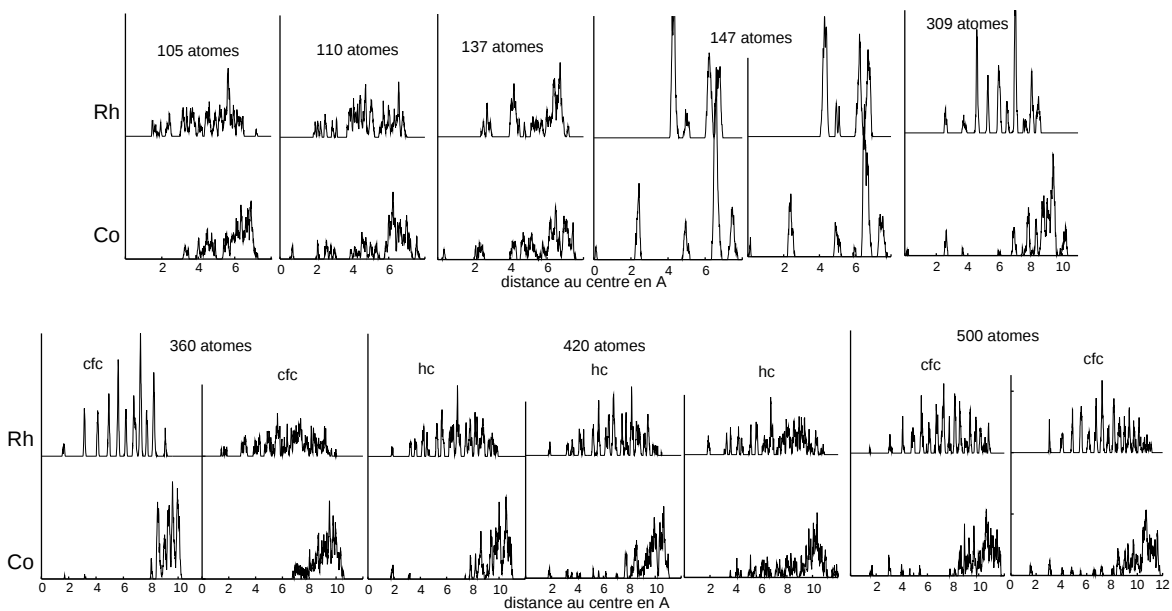


FIG. 5.10 – Histogramme des distances au centre selon le type d'atome pour les agrégats de Co_1Rh_1 .

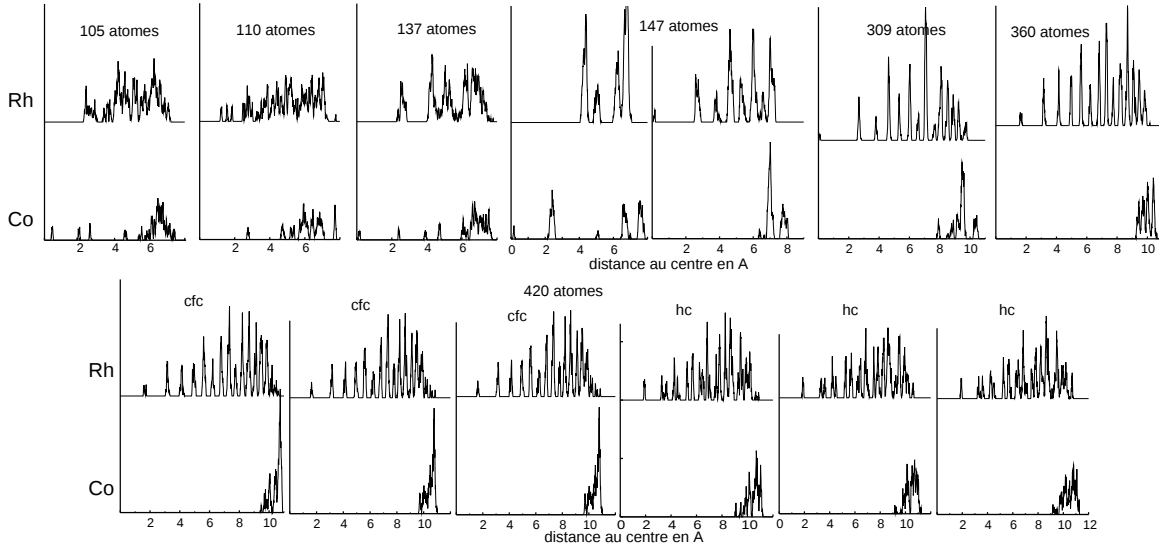


FIG. 5.11 – Histogramme des distances au centre selon le type d'atome pour les agrégats de Co_1Rh_3 .

Pour résumer, les deux modèles de potentiel (jeux A et B) donnent une même tendance à la ségrégation du cobalt vers la surface du cluster. Le centre a tendance à être soit en rhodium lorsque celui-ci est majoritaire, soit avec un peu de cobalt dans le cas inverse. La température de 300K ne permet pas de changement entre les structures cfc et hc. Pour une même taille, les plus grandes énergies de cohésion sont obtenues pour la structure stable dans le composé pur le plus proche.

Recuits simulés de 1600K à 300K

A partir des configurations obtenues à 1600K par dynamique moléculaire, nous avons fait une trajectoire Monte Carlo de 300000 pas à cette même température maximale. Ensuite, nous avons baissé la température par paliers de 100000 pas, tout d'abord de 100°, puis de 50° entre 800K et 400K et enfin de 20° entre 400K et 300K. Ensuite nous avons étudié une trajectoire de 200000 pas avec une température constante de 300K.

Cette vitesse de trempe a été testée sur un cristal de cobalt massif cfc. Il a été monté à une température de plus de 2500K (sa température de fusion étant d'environ 1800K) puis a suivi le même recuit simulé que les agrégats. Arrivé à 300K, nous avons tracé sa FDR pour vérifier qu'il avait bien repris sa structure initiale.

Nous pouvons comparer les configurations obtenues à partir du recuit simulé et celles obtenues directement à 300K. La figure 5.12 reprend les énergies potentielles trouvées à 300K pour le jeu de paramètres A pour le calcul resté à 300K et pour le recuit simulé à

partir de 1600K.

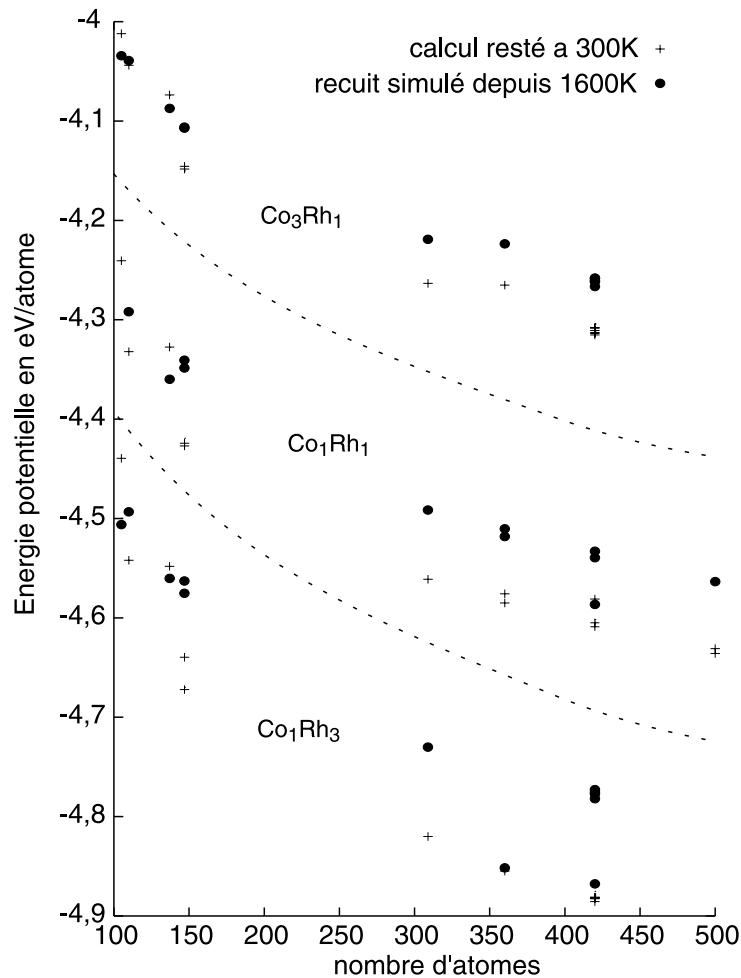


FIG. 5.12 – Énergie potentielle à une température de 300K après calcul en Monte Carlo en restant à 300K ou après recuit simulé à partir de 1600K.

On remarque que les agrégats de 105 et 137 atomes des trois compositions arrivent à une énergie potentielle plus basse de 12 à 66 meV/atome par recuit simulé que par le calcul à 300K, contrairement aux autres clusters.

L'analyse des positions moyennes et des types d'atomes sur 10000 pas supplémentaires en fin de trajectoire a été faite de manière identique à celle du calcul à 300K. Les conclusions sont les suivantes (cf. figures 5.13, 5.14 et 5.15) :

Co_3Rh_1 La dernière couche en surface est uniquement composée de cobalt, parfois sur 2 nm dans les plus gros agrégats. Dans les agrégats de plus de 300 atomes, le rhodium se situe dans une zone intermédiaire, laissant un centre et une surface uniquement en Co. Les petits agrégats ont eux un cœur uniquement constitué de Rh, le cobalt

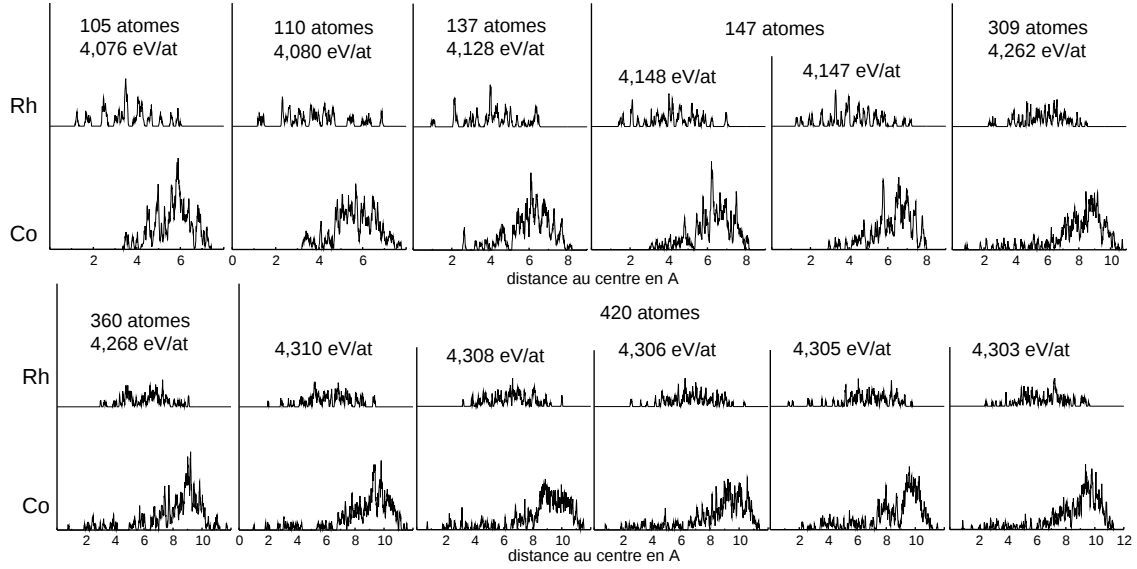


FIG. 5.13 – Histogramme des distances au centre selon le type d'atome pour les agrégats de Co_3Rh_1 , réalisés après un recuit simulé de 1900K à 300K. Energies de cohésion à 0K de ces mêmes agrégats trempés.

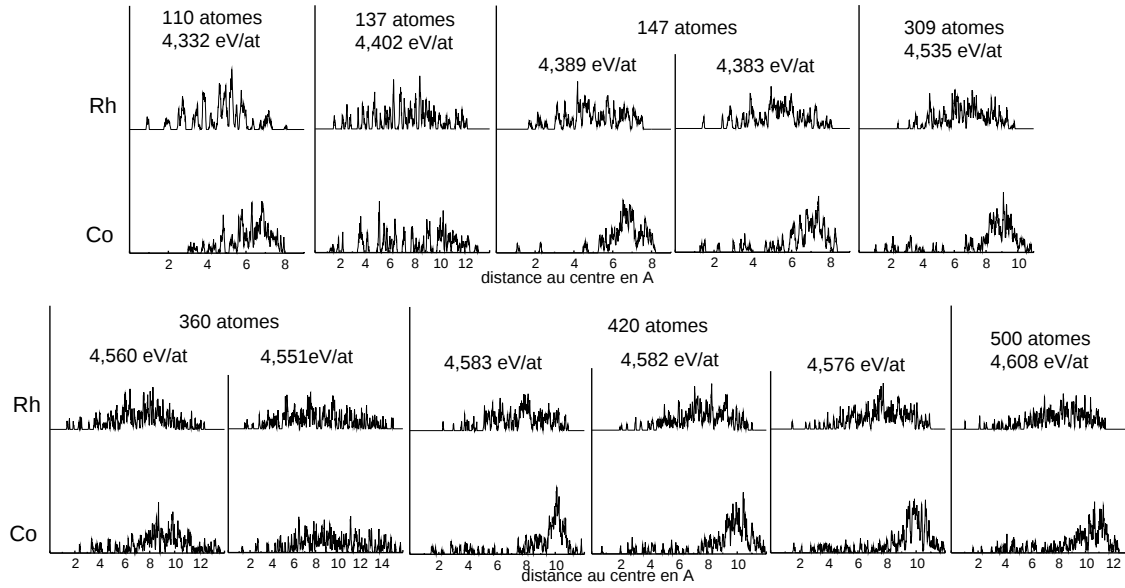


FIG. 5.14 – Histogramme des distances au centre selon le type d'atome pour les agrégats de Co_1Rh_1 , réalisés après un recuit simulé de 1900K à 300K. Energies de cohésion à 0K de ces mêmes agrégats trempés.

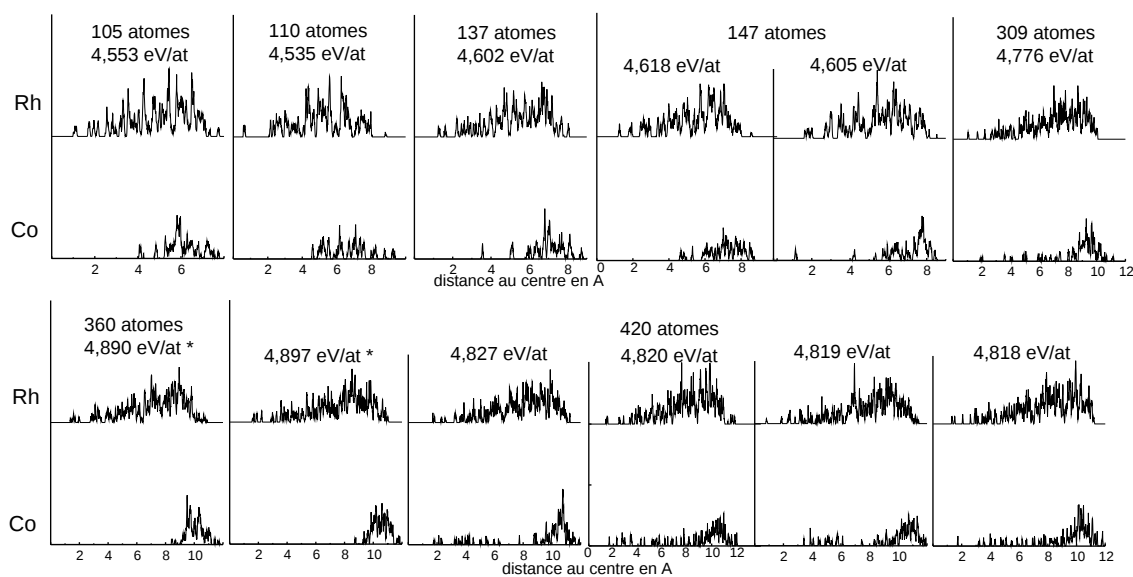


FIG. 5.15 – Histogramme des distances au centre selon le type d'atome pour les agrégats de Co_1Rh_3 , réalisés après un recuit simulé de 1900K à 300K. Energies de cohésion à 0K de ces mêmes agrégats trempés. (* ces agrégats ne sont pas passés par l'état liquide)

n'étant présent que dans la zone d'un rayon supérieur à 2,5-3 nm.

Co_1Rh_1 La surface est uniquement Co mais sur des épaisseurs plus faibles (inférieure à 1 nm). Le reste de la particule est constitué d'un mélange jusqu'à son centre, seul le cluster de 110 atomes possède un centre pur Rh.

Co_1Rh_3 Dans les plus gros agrégats on trouve deux cas de figure : soit le cobalt est rejeté totalement vers la surface, c'est le cas des agrégats ayant déjà au départ un cœur de Rh, soit la majorité du cobalt est en surface mais on en trouve en faible proportion jusqu'au centre. Pour les petits agrégats, il n'y a quasiment que du rhodium au centre jusqu'à un rayon égal à la moitié du rayon de l'agrégat, suit ensuite une zone de mélange puis une zone de cobalt en surface.

Une fois que la température de l'agrégat est arrivée à 300K, nous avons pris périodiquement des configurations que nous avons trempé en dynamique moléculaire. Nous avons ensuite extrait parmi ces configurations celles possédant la plus forte énergie de cohésion. Celles-ci sont généralement plus élevées que celles des modèles initiaux. Les valeurs d'énergies de cohésion maximales sont notées dans le tableau 5.8 et sur les figures 5.13, 5.14 et 5.15.

Les fonctions de distribution radiale tracées pour ces agrégats les plus stables portent toutes le signe d'une faible cristallinité. Les FDR présentent des massifs très peu découpés. Le modèle à 137 atomes de composition Co_1Rh_1 et le modèle à 105 atomes de composition

N	E_c initial	final	ΔE
Co ₃ Rh ₁			
105	3,979	4,076	0,097
110	4,032	4,080	0,048
137	4,079	4,128	0,049
147	4,134 (icos)	4,147	0,013
309	4,257 (icos)	4,262	0,005
360	4,193	4,268	0,075
420	4,352 (hc cœur Rh)	4,310	-0,042
Co ₁ Rh ₁			
110	4,525	4,332	-0,193
137	4,339	4,402	-0,063
147	4,382 (icos)	4,389	0,007
309	4,529 (icos)	4,535	0,006
360	4,617 (cfc cœur Rh)	4,560	-0,057
420	4,642 (hc cœur Rh)	4,632	-0,010
500	4,592 (cfc désord.)	4,608	0,016
Co ₁ Rh ₃			
105	4,455	4,553	0,098
110	4,279	4,535	0,256
137	4,557	4,602	0,045
147	4,657 (icos)	4,618	-0,039
309	4,820 (icos)	4,776	-0,044
360	4,894	4,892	-0,002
420	4,914 (hc cœur Rh)	4,908	-0,006

TAB. 5.8 – Énergies de cohésion à 0K (eV/at) des configurations les plus stables obtenus après recuit simulé et damping selon le nombre d'atomes, comparaison avec les énergies des agrégats de départ (après thermalisation pour quelques icosaèdres).

Co_1Rh_3 sont des cas particuliers car ils sont mieux cristallisés qu'au départ. Leur FDR ressemble à celle d'une structure icosaédrique. La figure 5.16 présente les FDR de ces deux agrégats, ainsi que plusieurs exemples de FDR peu cristallisées. On ne peut exclure

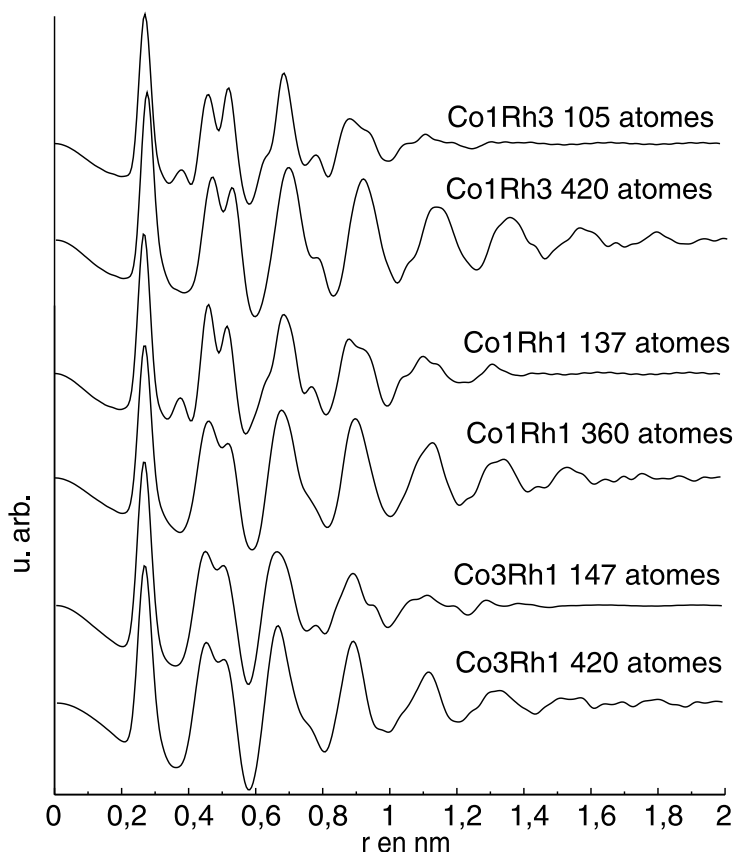


FIG. 5.16 – FDR, après un recuit simulé puis une trempe, des minima d'énergies de quelques clusters.

que la vitesse de trempe soit trop rapide, cependant, le fait que les petits agrégats de 105 et 137 atomes trouvent une structure mieux cristallisée est un argument en faveur d'une procédure de recuit simulé correcte.

En partant de configurations très différentes (structure cfc ou hc, répartition chimique désordonnée ou cœur-coquille) les agrégats de mêmes taille et composition arrivent après le recuit simulé à des énergies et des répartitions chimiques très voisines. Ils ne retrouvent pas la structure compacte de départ et semblent peu cristallisés. Le cobalt est toujours rejeté en surface. Il semble donc que ces structures assez peu cristallisées avec une ségrégation du Co en surface soient les plus stables dans ces conditions-là.

5.3 Discussion - Comparaison avec les résultats expérimentaux

De ces simulations nous pouvons dégager plusieurs tendances sur le comportement de l'alliage CoRh en petites particules.

On peut noter tout d'abord que les compositions plus riches en rhodium ont des énergies plus basses que les autres compositions. Ce résultat est lié au fait que le rhodium fait des liaisons plus 'fortes' que le cobalt, et qu'il possède une énergie de cohésion plus élevée. Par exemple, pour les structures hc désordonnées (420 atomes), les énergies de cohésion initiales à 0K sont (jeu de paramètres A) :

$$\begin{array}{ccc} \text{Co}_3\text{Rh}_1 & \text{Co}_1\text{Rh}_1 & \text{Co}_1\text{Rh}_3 \\ 4,285\text{eV/at} & 4,566\text{eV/at} & 4,846\text{eV/at} \end{array}$$

Les énergies varient également avec le nombre d'atomes. En effet les atomes de surface ont moins de voisins qui interviennent dans le calcul du potentiel, ainsi plus la taille diminue (et plus la surface augmente) plus l'énergie de cohésion est faible.

5.3.1 Structure cristalline des particules

Les différences d'énergies entre les structures initiales hc et cfc sont trop faibles pour être significatives pour les différentes compositions. Ainsi ces deux structures peuvent se trouver simultanément dans les nanoparticules. C'est le résultat qui a été trouvé dans les particules plus grosses de CoRh dans l'hexadécylamine, où les deux structures sont trouvées à toutes les compositions.

De plus, si le système reste à une température de 300K, sa structure initiale est conservée : bien que les énergies des structures hc et cfc soient très proches, il semble difficile de passer d'une structure à l'autre pour des températures assez basses comme les températures utilisées lors des synthèses.

Lorsque les agrégats sont portés à l'état liquide puis refroidis lentement, ils ne retrouvent pas leur structure initiale. Ils ont alors une énergie plus élevée, indiquant un état moins stable. Le nombre moyen de voisins d'un atome à une distance inférieure à 0,315 nm environ a été calculé pour ces agrégats. Ce rayon que nous avons choisi (0,316 nm pour Co_1Rh_1 , 0,323 nm, 0,309 nm pour Co_1Rh_3 et Co_3Rh_1 respectivement) est intermédiaire dans les structures parfaites cfc ou hc entre les distances premiers voisins et seconds voisins. Après le recuit simulé, le nombre moyen de premiers voisins, quel que soit leur type, reste toujours entre 9 et 11, c'est-à-dire des valeurs similaires, voire un peu supérieures à celles obtenues sur les agrégats dans les configurations initiales. Il n'y a donc pas de différences importantes de compacité entre les modèles initiaux et ceux obtenus après

recuit simulé, le désordre faisant même parfois augmenter le nombre de voisins dans le rayon considéré.

Ces agrégats peu cristallisés peuvent être comparés avec la faible cristallisation des plus petites particules observées en microscopie.

De plus, les FDR de la figure 5.16 présentent de grandes similitudes avec les FDR expérimentales des composés CoRh synthétisés dans la PVP. Plus particulièrement, les courbes non cristallisées s'apparentent aux FDR des composés riches en Co. Celle du modèle à 137 atomes de Co_1Rh_1 est très proche de la FDR expérimentale de la même composition (cf. figure 5.17).

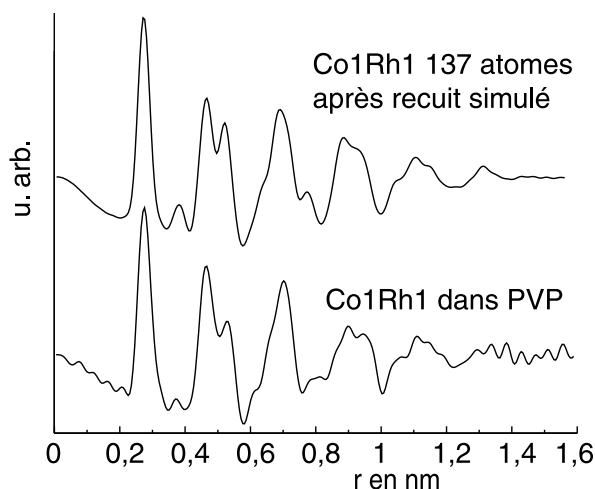


FIG. 5.17 – Comparaison de la FDR après recuit simulé puis trempe de l'agrégat de 137 atomes de Co_1Rh_1 avec la FDR expérimentale de Co_1Rh_1 dans la PVP.

Il est intéressant de noter que les agrégats initialement dans les structures non périodiques de 105 et 137 atomes trouvent une structure plus stable après le recuit simulé. Ces structures avaient été déterminées comme métastable pour des particules de cobalt par un calcul semi-empirique [70]. Mais l'énergie fournie en augmentant la température a permis à ces clusters de trouver un état plus stable encore pour ces compositions. Ces modèles sont alors parmi les mieux cristallisés (pic en $d_{mm}\sqrt{2}$ présent).

Cependant, la procédure suivie lors de nos calculs (départ d'une structure définie à 300K, montée en température, recuit simulé), ne reproduit évidemment pas les conditions exactes de la synthèse. Une façon d'affiner les résultats serait de réaliser un modèle dans lequel la particule grossit lentement par l'arrivée d'atomes en surface, le tout à température ambiante. Il est envisagé de réaliser un tel calcul sur des agrégats de taille et de composition identiques à ceux présentés dans ce mémoire, afin de compléter l'étude.

Nous avons mesuré la position du premier pic des FDR obtenues après recuit simulé de la même manière que pour les mesures expérimentales. Pour une même composition, il y a de faibles variations d'un agrégat à l'autre, qui ne sont pas fonction de la taille. On peut remarquer sur la figure 5.18 que les d_{mm} obtenues par le calcul ont des valeurs similaires aux d_{mm} mesurées sur les particules stabilisées dans le polymère PVP, soit toujours au-dessus des valeurs du massif.

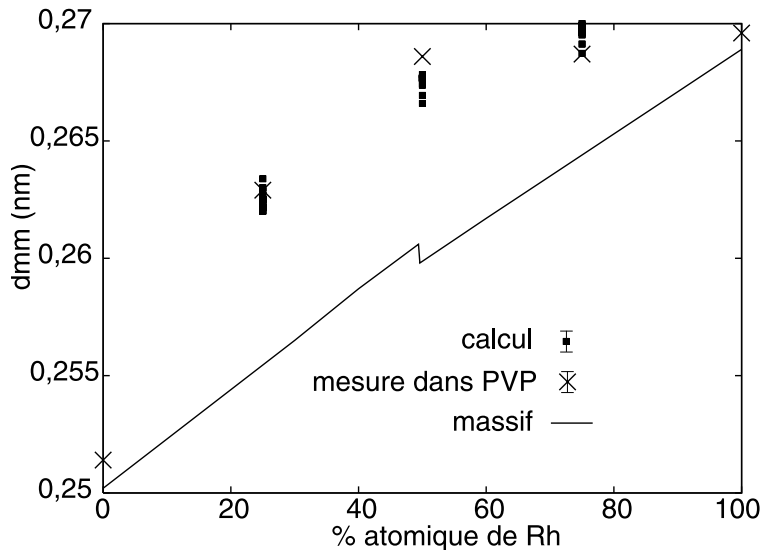


FIG. 5.18 – Première distance métal-métal (d_{mm}) mesurée sur les FDR des minima d'énergies obtenus après le recuit simulé et la trempe, et sur les FDR expérimentales des particules de CoRh dans PVP.

En l'absence de contrainte extérieure sur les agrégats, notre modèle prévoit donc une distance inter-atomique plus grande que dans l'alliage massif de même composition.

5.3.2 Répartition chimique des espèces

Le modèle radial que nous avons pris pour analyser la position des espèces dans la particule peut sembler réducteur. En effet, une ségrégation avec plusieurs cœurs entourés d'une matrice pourrait exister. Mais avec les tailles des particules que nous avons envisagées (500 atomes ou moins) cette ségrégation à plusieurs cœurs n'a pas beaucoup de sens. De plus, la visualisation en trois dimensions des particules en fin de simulation ne fait pas apparaître de ségrégation autre que radiale. Enfin, la forme des agrégats reste relativement sphérique. Cette représentation radiale nous a ainsi paru la plus correcte pour étudier et visualiser la répartition par espèces.

Du point de vue chimique, il y a une forte tendance à la ségrégation du cobalt en surface. Ce rejet est variable selon la taille et la composition des agrégats : la surface est

toujours en cobalt alors que le centre peut être pur Co, pur Rh ou contenir les deux espèces mélangées. Ce comportement est partiellement en accord avec les règles de ségrégation. Ainsi on a bien ségrégation du cobalt lorsque celui-ci est minoritaire. Dans le cas contraire, on trouve plus de Co vers le centre mais on n'arrive pas à une ségrégation du Rh en surface.

Les résultats expérimentaux concordent avec les calculs quant à la présence de cobalt plutôt en surface et du Rh au centre. Nous avons vu en effet que les résultats de WAXS et de magnétisme pouvaient correspondre à ce type de répartition. De plus, la technique EFTEM a montré une ségrégation dans les grosses particules riches en cobalt. Pour ce dernier résultat, nous ne sommes cependant pas certains que le ligand soit neutre dans cette répartition atomique.

La mesure expérimentale de la première distance métal-métal nous avait orienté vers une ségrégation du cobalt en surface dans les petites particules. Les valeurs mesurées après le recuit simulé présentent un comportement similaire à l'expérience. Cependant, nous ne pouvons pas dire si cela est du à un effet de taille, qui dilaterait les distances dans la particule, ou à un effet de la ségrégation du cobalt en surface. Des mesures identiques sur les agrégats de répartition chimique aléatoire, ainsi que des analyses des distances inter-atomique en fonction de la distance au centre sont en cours pour tenter de répondre à cette question.

Les paramètres du potentiel choisis pour nos calculs reproduisent bien le comportement de petites particules de CoRh : les structures cfc et hc ont des énergies voisines et sont observées simultanément pour toutes les compositions, la distance inter-atomique moyenne est plus élevée que dans l'alliage massif de même composition, enfin, le cobalt est ségrégué en surface.

Cette configuration peut expliquer les forts moments magnétiques mesurés. Elle entraîne une exaltation du magnétisme du Co par la forte anisotropie de surface, et une polarisation du Rh à l'interface avec le Co.

Troisième partie

Vers les applications : contrôle de
morphologie et assemblage

Dans cette troisième partie, nous nous sommes intéressés à des particules ayant un intérêt industriel fort, tout en restant dans le domaine des particules magnétiques et soumises aux effets de tailles. Il s'agit de particules de cobalt et de fer, d'une taille allant de 10 à 20 nm et de morphologies particulières.

Ce travail s'intègre dans une collaboration entre la société Motorola et le Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse, pour laquelle un contrat de partenariat a été signé. Un contrat état-région impliquant aussi d'autres laboratoires de recherche est également en cours sur ce sujet. Un accord de non divulgation ayant été signé avec la société Motorola, nous n'expliquerons pas dans ce mémoire les applications envisagées pour ces particules et les diverses études menées sur leurs propriétés. Nous nous concentrerons sur les premiers résultats obtenus par microscopie électronique sur leur structure et les modes de croissance.

Nous avons vu dans la première partie qu'un bon matériau pour des applications magnétiques serait constitué d'un assemblage de particules de forte anisotropie et de densité maximale. L'objectif des différentes synthèses a donc été la maîtrise de la morphologie des objets synthétisés, et leur assemblage en réseaux denses. Cette troisième partie est donc divisée en deux chapitres. Dans le premier nous donnons les conditions de synthèse permettant d'obtenir des bâtonnets de cobalt, des particules de fer ou d'autres morphologies particulières, et nous discutons de leur mode de croissance. Le deuxième chapitre décrit les assemblages de particules ou de bâtons obtenus par ces synthèses.

Chapitre 6

Contrôle de la morphologie

Les conditions de synthèse, et particulièrement les ligands utilisés, peuvent modifier la morphologie des particules produites. Dans ce chapitre nous allons voir les structures et les morphologies particulières obtenues pour de gros agrégats de cobalt et de fer.

6.1 Bâtonnets de cobalt

En l'absence de contraintes extérieures, la morphologie d'équilibre d'un cristal dépend des énergies de surface des différentes facettes. Pour le Co, la surface d'énergie minimale est le plan dense (0001) [182], la forme d'équilibre est donc un hexagone aplati. Si on désire une morphologie différente du polyèdre de Wulff, il faut utiliser, lors de la synthèse, des effets d'interactions entre les clusters et un substrat ou un milieu particulier comme des ligands d'affinités différentes selon les faces, ainsi que nous l'avons dit dans le chapitre 2. L'objectif est ici d'obtenir des bâtonnets de cobalt pour lesquels une anisotropie de forme renforcerait l'anisotropie cristalline du cobalt hexagonal.

6.1.1 Les conditions de synthèse nécessaires

La synthèse de bâtonnets de cobalt dont nous parlons ici a fait l'objet d'un dépôt de brevet européen¹. Un précurseur de cobalt est décomposé sous une pression de 3 bars de H₂ et à une température de 150°C pendant environ 2 jours. Le solvant utilisé est l'anisole. Les ligands mis en œuvre sont l'acide oléique allié à une amine.

La synthèse de référence utilisant l'acide oléique et l'oleylamine en quantités égales donne des bâtonnets de cobalt d'une taille moyenne de 40 nm de long sur 9 nm de large

¹Brevet Européen n° EP 02290455.1 intitulé "Magnetic nanomaterials and synthesis method", P. Renaud, F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M.C. Fromen, M.J. Casanove, P. Zurcher, R. Stumpf

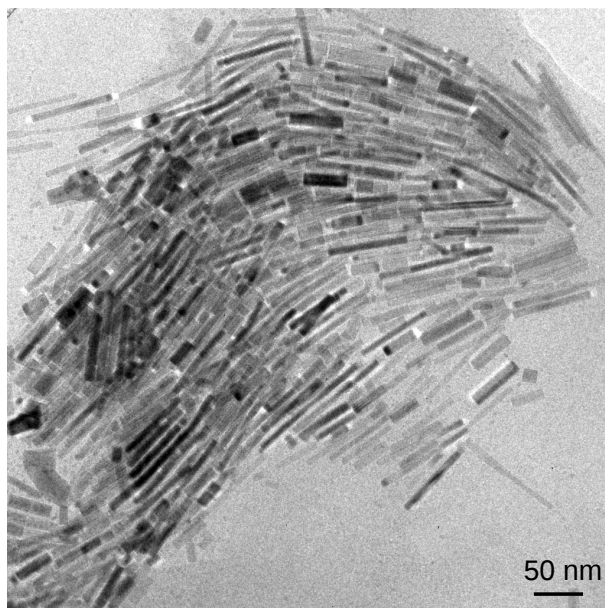


FIG. 6.1 – Bâtons de cobalt synthétisés dans l'acide oléique et l'oleylamine dans les conditions standards (3 bars de H_2 , dans l'anisole, $150^\circ C$).

(cf. figure 6.1). Leur épaisseur ne peut être mesurée par microscopie mais elle est très probablement proche de la largeur.

Si ces conditions ne sont pas réunies, le produit de la synthèse ne contient que des petites particules relativement sphériques de 3 nm environ.

Le rapport d'aspect des bâtonnets peut être modifié grâce à l'utilisation d'amines ayant différentes longueurs de chaîne carbonée, à la place de l'oleylamine [183].

La largeur des bâtons obtenus est directement liée à la longueur de l'amine. Sur la figure 6.2 on voit le résultat de synthèses utilisant respectivement, en plus de l'acide oléique, l'hexadécylamine ($C_{16}H_{33}NH_2$) ou l'octylamine ($C_8H_{17}NH_2$). Avec une amine à chaîne longue comme l'hexadécylamine les bâtons sont fins et bien allongés alors qu'avec l'octylamine ils sont plus larges et très courts.

La courbe de la figure 6.3 représente les largeurs et longueurs moyennes des bâtons selon la longueur de chaîne carbonée de l'amine utilisée. Deux amines possèdent une chaîne de 18 carbones : l'octadécylamine et l'oleylamine, dont la chaîne n'est pas linéaire.

Ainsi, en changeant uniquement l'amine utilisée, on peut choisir le rapport d'aspect des bâtons formés entre 1,5 et 20.

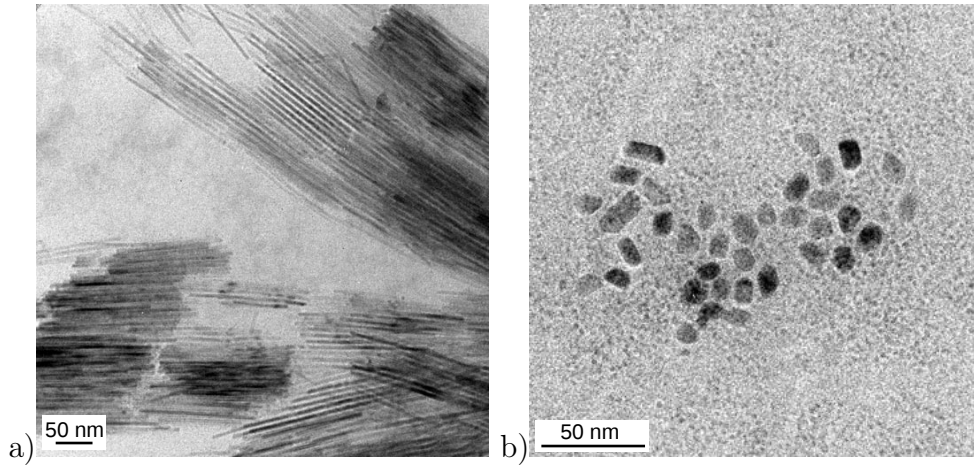


FIG. 6.2 – Synthèse de cobalt dans l'acide oléique et a) hexadécylamine, b) octylamine.

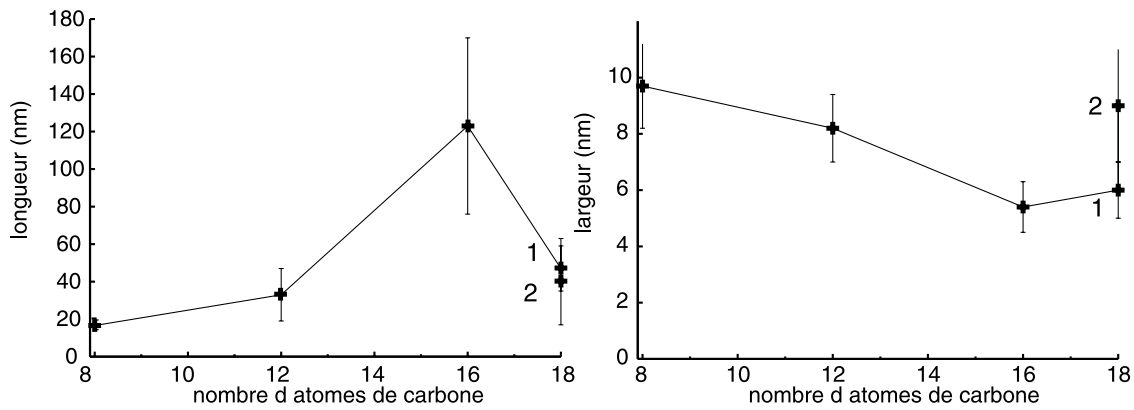


FIG. 6.3 – Dimensions des bâtons de cobalt selon la longueur de chaîne carbonée de l'amine utilisée avec l'acide oléique. (1 : octadécylamine, 2 : oleylamine)

6.1.2 Structure et magnétisme

Structure cristalline. Les bâtons de cobalt ont été observés en microscopie haute résolution, après un dépôt sur une membrane de carbone. Comme on le voit sur la figure 6.4, ils sont bien cristallisés. La transformée de Fourier de l'image est caractéristique de l'axe de zone $[2\bar{1}\bar{1}0]$ de la structure hexagonale du cobalt. L'axe c est aligné avec l'axe long du bâton.

Les paramètres mesurés sur la transformée de Fourier correspondent à ceux du cobalt massif. Il n'y a pas d'effet de taille sur la structure pour des bâtons de cette dimension.

Tous ces bâtons sont également monocristallins. On trouve parfois quelques fautes d'empilement visibles en haute résolution. Ainsi sur la figure 6.5, les plans (0002) (perpendiculaires à l'axe long) n'apparaissent pas sur une petite zone au centre du bâton :

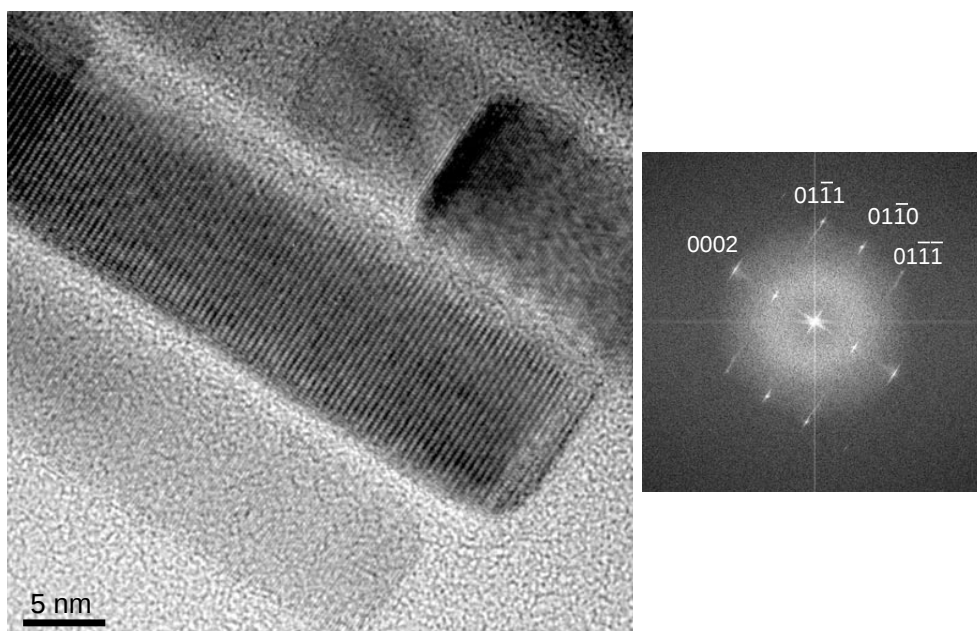


FIG. 6.4 – Bâtons de cobalt dans l’acide oléique et l’oleylamine, et diffractogramme numérique de l’image : structure hc en axe de zone $[2\bar{1}10]$.

l’empilement ABAB des plans denses semble devenir localement ABCABC, c’est-à-dire du type cfc. Mais ce genre de fautes ne se trouve qu’assez rarement.

On retrouve cette structure hexagonale et la même orientation de l’axe c pour presque tous les bâtons étudiés. Ceux de plus faible rapport d’aspect sont un cas particulier. Pour ces bâtons synthétisés dans l’octylamine, le terme d’‘axe long’ n’est pas toujours le plus approprié. Certains possèdent une forme rectangulaire en 2 dimensions comme leurs homologues plus grands (figure 6.6 a). Mais d’autres développent des facettes de type $\{1\bar{1}02\}$ formant un angle de $43,14^\circ$ avec les plans $\{0002\}$ et de $46,86^\circ$ avec les plans $\{1\bar{1}00\}$ (figure 6.6 b, c, d). Ces facettes arrondissent les angles du bâtons comme sur la figure 6.6 c) ou bien deviennent les facettes majoritaires dans cette projection à 2 dimensions comme dans la figure 6.6 e.

La forme en trois dimensions de ces bâtons n’est pas accessible sans faire un tilt important de l’échantillon en microscopie. On peut penser raisonnablement que les bâtons sont hexagonaux étant donnée la structure cristalline du cobalt. De plus, on trouve dans la solution quelques hexagones également bien cristallisés (figure 6.7). Ces hexagones sont visibles dans l’axe de zone $[0001]$ (figure 6.8). Ils n’ont pas suivi le même processus de croissance que les bâtons car ce sont des polyèdres de Wulff. Mais ils sont une indication sur la forme possible de la tranche des bâtons.

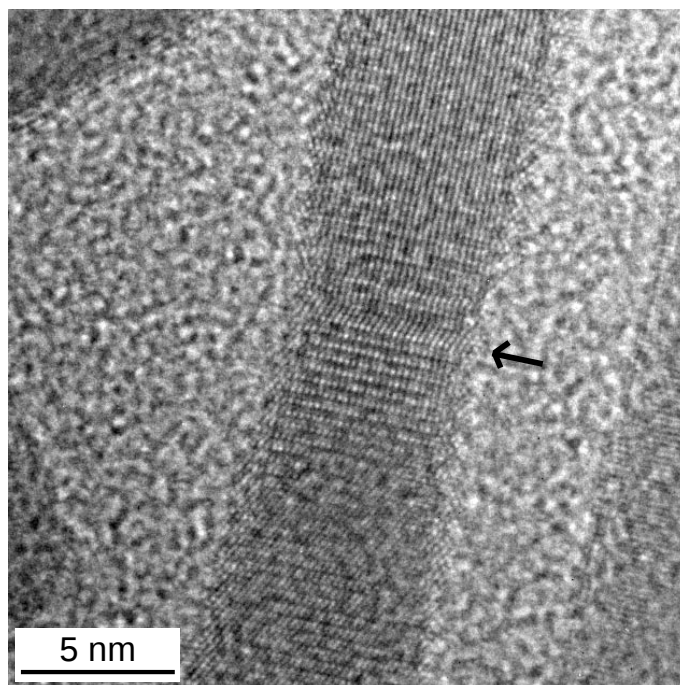


FIG. 6.5 – Bâton de cobalt dans l'acide oléique et l'oleylamine avec faute d'empilement.

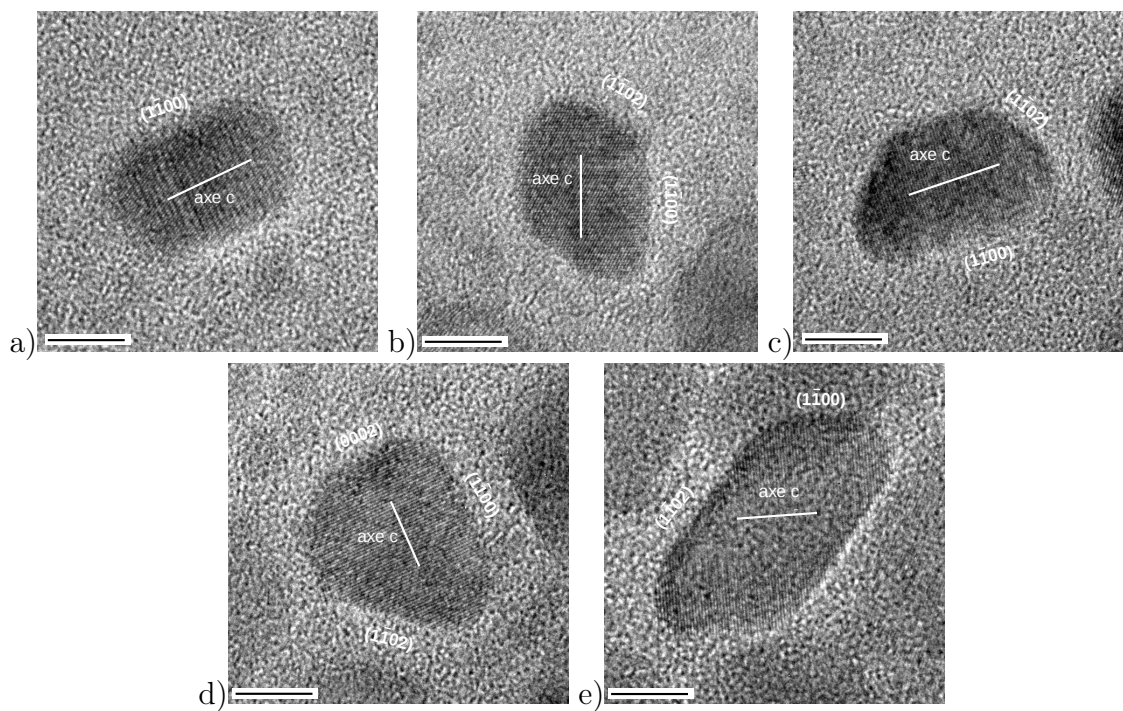


FIG. 6.6 – Bâtons de cobalt dans l'acide oléique et l'octylamine, conditions standards. (échelle=5nm)

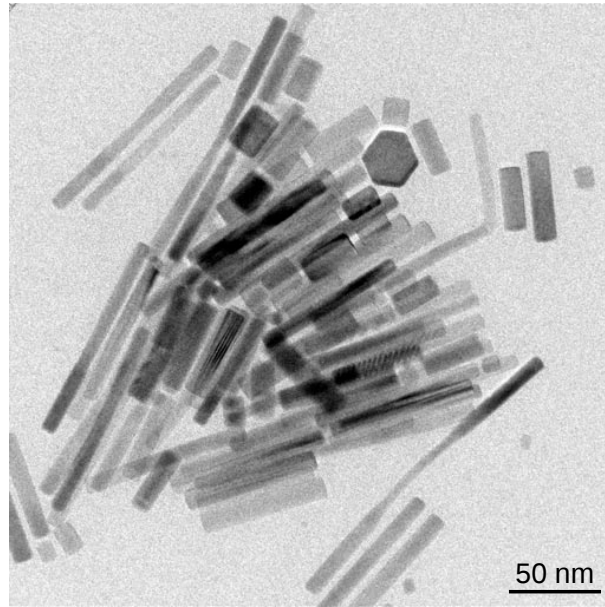


FIG. 6.7 – Hexagones présents également en solution dans l'acide oléique et l'oleylamine, conditions standards.

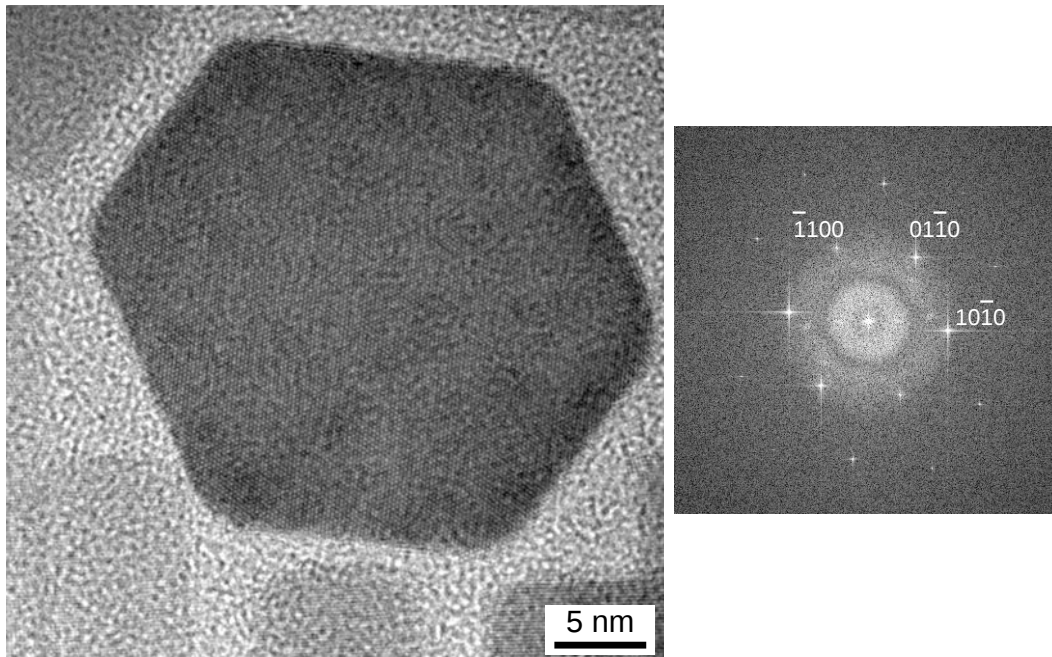


FIG. 6.8 – Hexagone de Co et son diffractogramme numérique : hc en axe de zone $[0001]$.

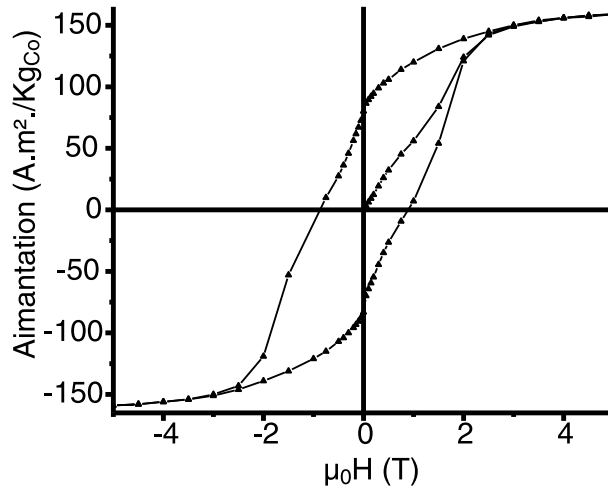


FIG. 6.9 – Cycle d’hystérésis mesuré à 300K sur les bâtons obtenus dans l’acide oléique et l’oleylamine.

Magnétisme. Des mesures classiques en squid montrent que ces bâtons sont ferromagnétiques à température ambiante, alors que les échantillons constitués de petites particules ont un comportement superparamagnétique à la même température [183].

L’aimantation à saturation des bâtons classiques (synthèse dans l’acide oléique et l’oleylamine) a la valeur de celle du cobalt massif ($160 \text{ Am}^2/\text{Kg}_{Co}$) (cf. figure 6.9).

Le champ coercitif de ces bâtons mesuré à 300K est de 8900 Oe (soit $\mu_0 H_c = 0,89 \text{ T}$), alors qu’il n’est que de 1100 Oe pour les particules (à 2K). Leurs propriétés sont donc similaires à celles du Co massif, ce qui, étant donnée leur petite taille, montre l’effet de l’anisotropie de forme associée à l’anisotropie cristalline, car l’axe d’anisotropie c est parallèle à la longueur des bâtons.

Des mesures en holographie électronique ont pu être réalisées sur les fils de cobalt. Celles-ci permettent de visualiser les lignes de champ et de mesurer l’état magnétique rémanent de fils isolés [184].

6.1.3 Mécanismes de croissance

Nous savons que l’acide et l’amine utilisés comme stabilisants jouent un rôle primordial dans le contrôle de la morphologie. En effet, lorsqu’on fait varier les proportions respectives des deux ligands, les autres conditions de synthèse restant inchangées, on n’obtient plus ces bâtonnets réguliers mais seulement de petites particules relativement sphériques, ou bien à l’inverse des fils extrêmement allongés.

Ainsi, une synthèse avec de l’oleylamine en excès, ou une synthèse n’utilisant qu’un seul ligand (acide ou amine) conduit à des particules de forme relativement sphérique.

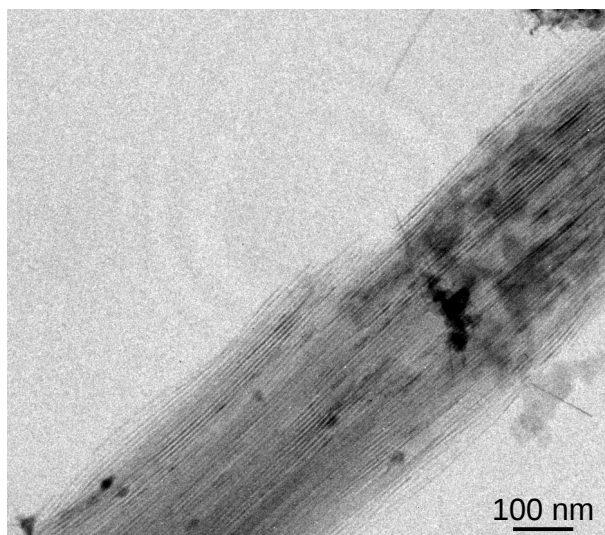


FIG. 6.10 – Fils de cobalt synthétisés dans l'acide oléique en excès et l'oleylamine, dans les conditions standards.

A l'inverse, un excès d'acide oléique produit des fils d'une largeur constante de 4 nm et d'une longueur de l'ordre du micromètre (cf. figure 6.10).

Des essais de synthèses plus courtes ont été réalisés pour observer les objets présents à divers stades de la réaction. Dans les conditions standard, la synthèse dure 48 heures et les bâtons sont les seuls produits présents en solution. Lorsque la réaction est stoppée plus tôt, par exemple au bout de 3 heures, on ne trouve dans la solution que des particules. Leur diamètre est d'environ 3 nm. Avec un temps intermédiaire de 16 h, les bâtonnets et les particules sont présents simultanément (cf. figure 6.11).

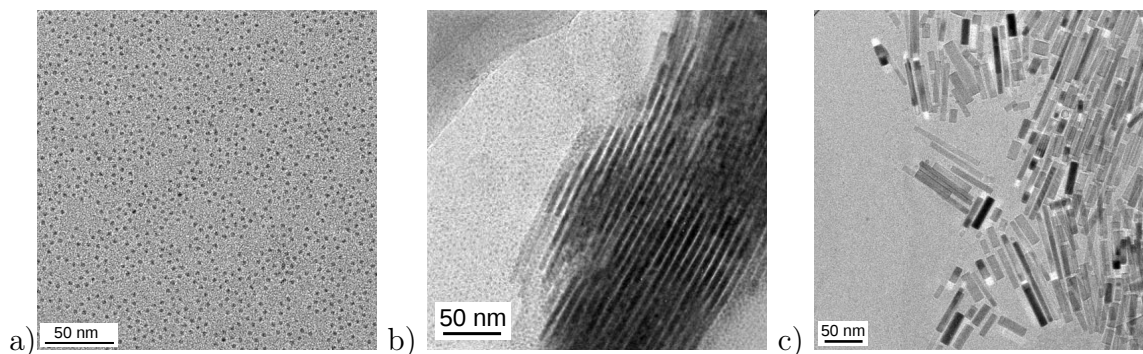


FIG. 6.11 – Synthèse de cobalt dans l'acide oléique et l'oleylamine, conditions standards
a) synthèse de 2h40 : uniquement des particules, b) 16h : particules et bâtons, c) 48h : uniquement des bâtons.

Si, après les 3 heures nécessaires à la formation des particules, on poursuit la synthèse en remplaçant H_2 par de l'argon, aucun bâton ne se forme : au bout de 48 heures les particules sont toujours les seuls objets synthétisés.

Ces expériences prouvent que lors de la réaction il se forme initialement des particules. Les bâtonnets sont formés par la suite, très probablement par coalescence des particules. Dans ces synthèses, les particules sont stabilisées par des ligands, la pression de H_2 permet un équilibre et des échanges entre ligand libre en solution et ligand coordonné aux particules. On peut penser qu'il y a un échange d'atomes entre particules, des plus petites particules vers les bâtons, plus stables, d'une manière similaire à la maturation d'Oswald.

Lors de cette coalescence, les bâtons croissent selon une direction privilégiée qui est l'axe c de la structure hexagonale. Nous pouvons comparer cette synthèse à la préparation de bâtons de Co à partir de particules de F. Wang et coll. [185]. Par une méthode d'irradiation en solution ils obtiennent des particules puis des bâtons par coalescence lorsqu'un champ magnétique est appliqué. Sans ce champ, il n'y a pas de direction privilégiée de coalescence et les objets obtenus sont sphériques. Dans notre cas, le facteur favorisant une direction est la présence de ligands. Ces ligands (ou un des ligands) ont probablement moins d'affinité avec les faces (0001) du Co. Ainsi ils s'en détachent plus facilement et permettent au bâton de croître perpendiculairement à ces faces denses.

La présence de quelques hexagones plats, qui sont des polyèdres de Wulff, pourrait s'expliquer par des irrégularités dans la concentration des ligands lors de la synthèse.

6.2 Particules cubiques de fer et cobalt-fer

Des synthèses similaires à base de fer et de cobalt-fer ont été réalisées. Dans des conditions identiques à celles des synthèses précédentes, il ne se forme pas de bâtonnets, mais seulement des particules avec quelques différences de morphologies.

6.2.1 Les morphologies obtenues

La décomposition de $Fe(CO)_5$ dans l'acide oléique et l'hexadécylamine produit des particules de morphologies différentes. Dans la projection à deux dimensions par le faisceau électronique, la plupart d'entre elles apparaissent relativement rondes alors que d'autres présentent des formes carrées ou rectangulaires (figure 6.12).

Leur taille est de 7 à 10 nm. Les particules rectangulaires font toutes une taille similaire alors qu'il existe des particules sphériques de tailles plus petites. Ces particules sont bien cristallisées, mais dans des structures différentes selon la morphologie.

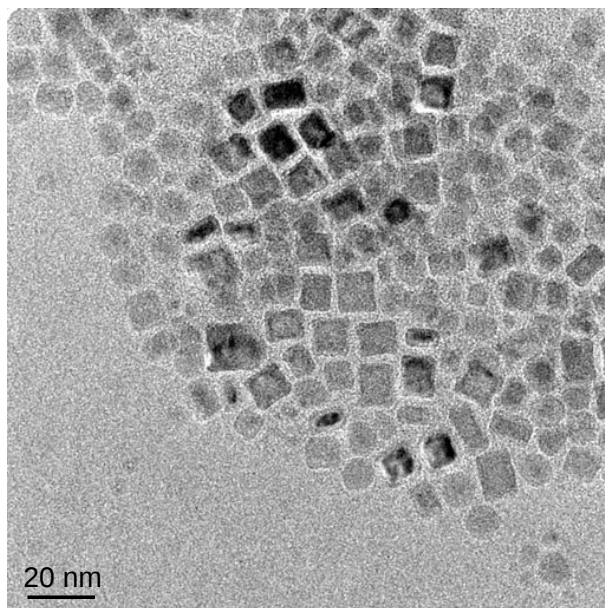


FIG. 6.12 – Particules de fer synthétisées dans l'acide oléique et l'hexadécylamine.

Les particules de forme cubique. Elles présentent la structure du fer cubique centrée (cc) en axe de zone $[110]$. Les directions de type $\langle 100 \rangle$ situées dans le plan de l'image sont alignées avec les bords des particules (figure 6.13). Ces particules ont donc des facettes de type (100). On peut penser raisonnablement que ces particules possèdent en 3 dimensions une morphologie de parallélépipède rectangle avec uniquement des facettes (100).

Ces particules possèdent une couche d'oxyde en surface. On remarque cet oxyde autour de la particule par le plus faible contraste qu'il présente par rapport au métal, et par des plans réticulaires plus écartés. Cette couche fait de 1 à 2 nm d'épaisseur. Des transformées de Fourier plus locales sur l'oxyde montrent que la plupart possèdent la structure magnétite Fe_3O_4 de type spinelle (groupe d'espace n°227, $\text{Fd}3\text{m}$). Cette structure est cubique de paramètre $a = 8,43 \text{ \AA}$, la distance entre plans (400) ($2,108 \text{ \AA}$) est très proche de la distance entre plans (110) dans le fer α ($2,027 \text{ \AA}$), or on remarque que les plans (400) de l'oxyde de surface sont parallèles aux plans (110) du cœur métallique. On peut dire que la surface d'oxyde est en quasi-épitaxie sur le cœur métallique.

Les particules sphériques. Dans la même préparation des particules sphériques sont présentes. Elles sont polycristallines ou multimaclées, de tailles plus variables, et entièrement oxydées. (figure 6.14). Elles possèdent également la structure Fe_3O_4 spinelle, avec plusieurs axes de zone visibles dans une même particule.

En réalisant une décomposition simultanée de cobalt et de fer, on observe plus de

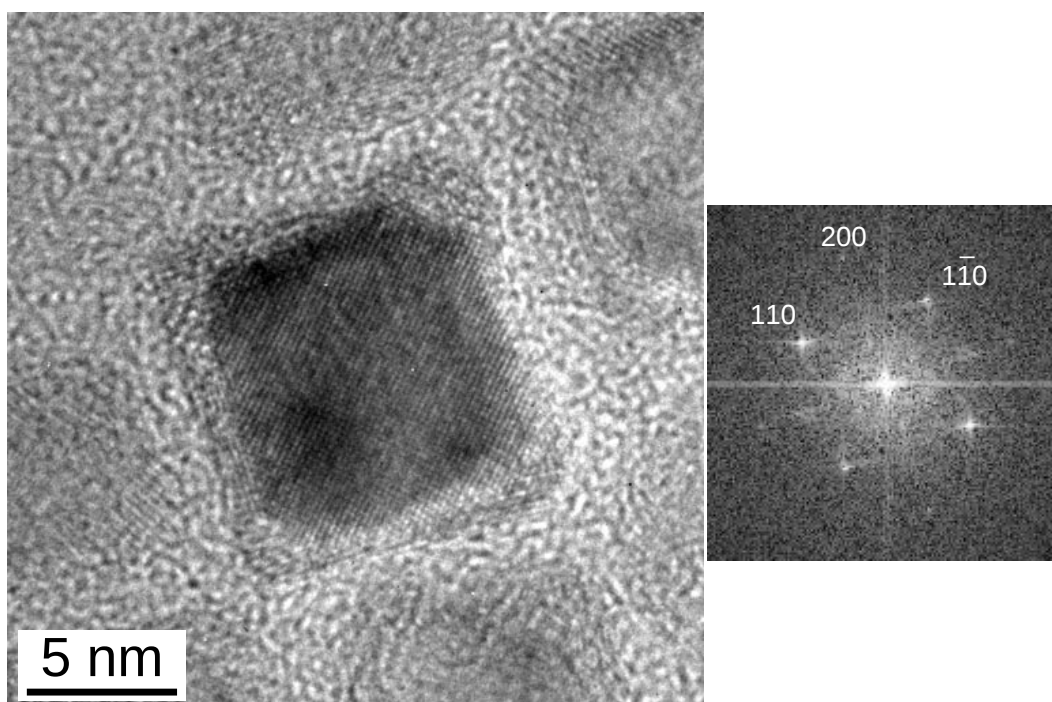


FIG. 6.13 – Particule de fer cc en axe de zone $[001]$ et sa transformée de Fourier (dans l'acide oléique et l'hexadécylamine).

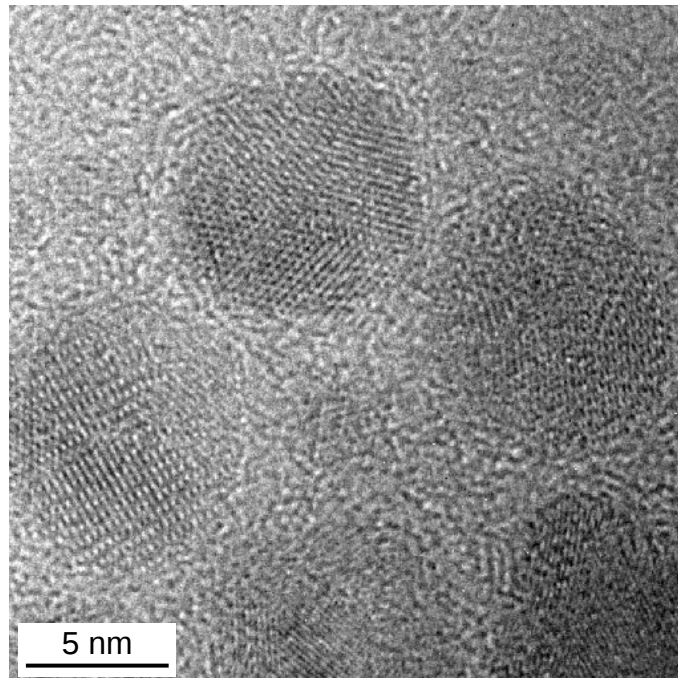


FIG. 6.14 – Particules polycristallines de Fe_3O_4 , synthèse dans l'acide oléique et l'hexadécylamine.

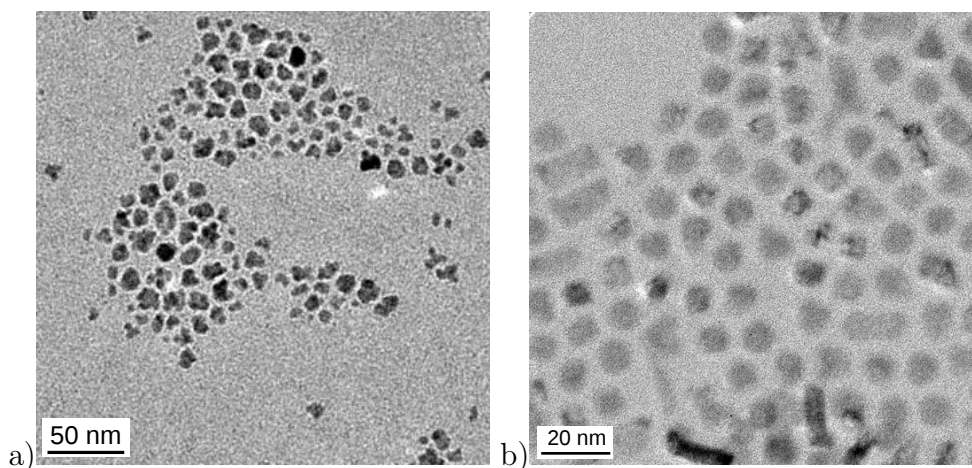


FIG. 6.15 – Particules de CoFe, décomposition de a) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Co}(\text{COD})_2$, dans l'acide oléique et l'oleylamine, b) $\text{Fe}(\text{Ind})_2$ et $\text{Co}(\text{COD})_2$.

diversité dans les morphologies. Selon le précurseur de fer et les ligands utilisés, on peut obtenir :

- Des particules polycristallines de formes irrégulières (décomposition dans l'hexadécylamine, ou décomposition de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Co}(\text{COD})_2$ dans l'acide oléique et l'oleylamine, cf. figure 6.15 a).
- Des particules souvent sphériques, parfois cubiques et des parallélépipèdes plus allongés (décomposition d'un autre précurseur de fer ($\text{Fe}(\text{Ind})_2$) et de $\text{Co}(\text{COD})_2$ dans l'acide oléique et l'oleylamine, cf. figure 6.15 b).

Dans ces particules on trouve parfois la structure hc du cobalt, mais plus généralement la structure cc de Fe et CoFe ou des oxydes. Les paramètres de maille du fer et du CoFe cc sont cependant trop proches pour pouvoir affirmer le caractère bimétallique des particules.

Quelques rares bâtons ont été obtenus dans des synthèses de CoFe, mais leur structure hexagonale avec les paramètres de maille correspondant au cobalt massif font penser que ces bâtons sont probablement très riches en Co, la structure d'équilibre étant alors le bâton.

6.2.2 Discussion.

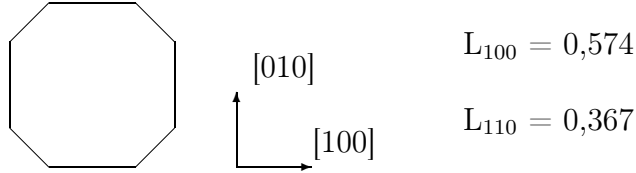
Nous avons déjà parlé de l'importance d'utiliser un matériau avec une structure cristalline anisotrope pour synthétiser des morphologies particulières. Ce résultat semble se confirmer pour le fer.

Le fer possède une structure cubique centrée (cc). Dans cette structure les plans denses

sont des plans (110), en première approximation on peut penser que la construction de Wulff fera apparaître majoritairement ces facettes. Or ce sont des facettes (100) que nous observons dans ces particules. Cela s'explique lorsqu'on compare les énergies de surface des différentes facettes et non leur densité. D'après un calcul en *ab initio* tenant compte du ferromagnétisme du fer, ce sont effectivement les facettes (100) qui ont la plus faible énergie de surface, bien qu'elles ne soient pas les plus denses [182].

facette	énergie de surface calculée
(110)	2,430J/m ²
(100)	2,222J/m ²
(211)	2,589J/m ²
(310)	2,393J/m ²
(111)	2,733J/m ²

Considérons le problème en 2 dimensions, par une projection selon un axe de zone [100], et étudions la compétition entre les faces (100) et (110). Pour trouver la forme d'équilibre du cristal il faut appliquer le théorème de Wulff : $\sigma_{100}/h_{100} = \sigma_{110}/h_{110} = \text{constante}$. Pour une surface fixée à 1 et avec les valeurs de σ_{100} et σ_{110} citées plus haut, on trouve les longueurs de faces suivantes :



Ce calcul simple ne fait pas intervenir d'autres facettes qui pourraient apparaître comme les (310). Les formes observées expérimentalement sont cependant plus rectangulaires, indiquant que les particules de fer ne sont pas parfaitement dans leur morphologie d'équilibre, probablement à cause des ligands en surface et de la couche d'oxyde.

On peut ensuite faire une hypothèse quant à la cause de la présence de ces deux morphologies particulières (rectangles et sphères oxydées). Lors de la synthèse les particules se forment soit avec une forme monocristalline proche d'un polyèdre de Wulff, soit par coalescence de petites particules. Pour ces dernières, l'énergie disponible n'est pas suffisante pour qu'elles recristallisent en un seul monocristal. Au cours ou en fin de synthèse une oxydation a lieu. Cette oxydation est passivante pour les particules bien cristallisées, dans lesquelles la progression de l'oxyde à l'intérieur du réseau cristallin est limitée. Dans les polycristallines l'oxydation se propage facilement jusqu'à envahir toute la particule. La couche d'oxyde sur les particules rectangulaires est une preuve que l'oxydation s'est produite après la formation des particules.

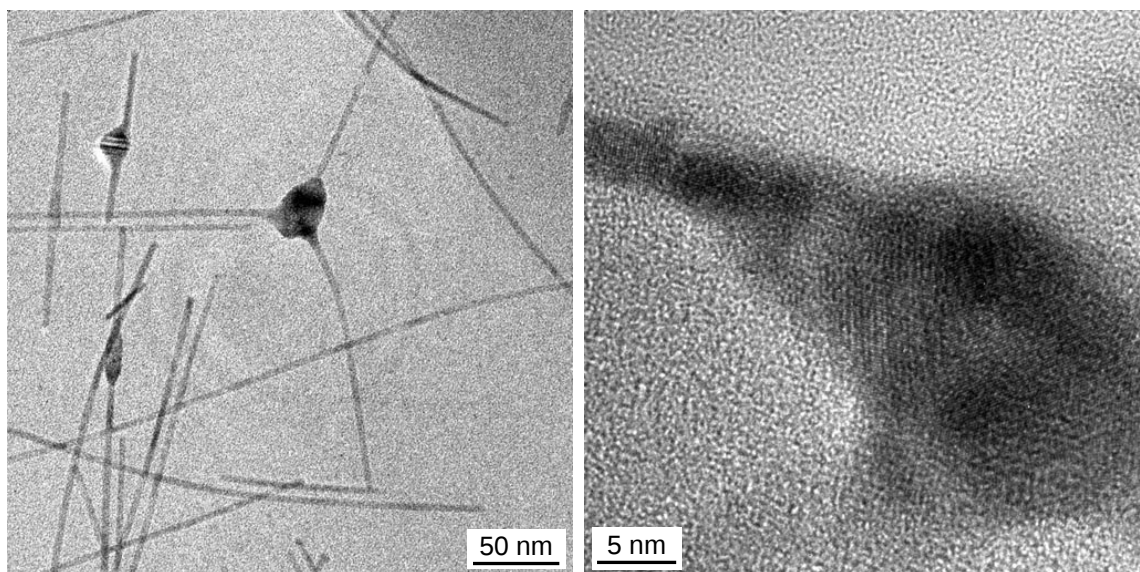


FIG. 6.16 – Fils de cobalt avec des nœuds (synthèse dans l'acide oléique en excès et dans l'oleylamine) ; à droite : un nœud en haute résolution.

Mais nous ne pouvons pas expliquer précisément pourquoi certaines particules sont au départ monocristallines et d'autres polycristallines pour des tailles similaires.

6.3 Autres morphologies de cobalt

Outre les particules sphériques, carrées ou en forme de bâton, d'autres morphologies particulières ont pu être obtenues dans les synthèses de cobalt.

6.3.1 Irrégularités sur des fils

Lors des synthèses que nous avons décrites dans le paragraphe précédent, quelques objets particuliers apparaissent parfois. La synthèse dans un excès d'acide oléique et dans l'oleylamine donne des fils très allongés. Mais certains d'entre eux présentent des renflements, des nœuds (cf. figure 6.16). Ces nœuds sont cristallisés dans la structure hexagonale comme les fils mais leur orientation est différente, ils sont polycristallins et maclés. L'image de droite de la figure 6.16 présente un de ces nœuds en haute résolution : le fil en haut à gauche de l'image est en axe de zone $[2\bar{1}\bar{1}0]$ avec l'axe c selon la longueur du fil, cette zone se prolonge vers l'intérieur du nœud. La zone en bas à droite est dans ce même axe de zone mais avec l'axe c à environ 67° du précédent.

Ces zones peuvent correspondre à des irrégularités dans la concentration en ligands lors de la synthèse.

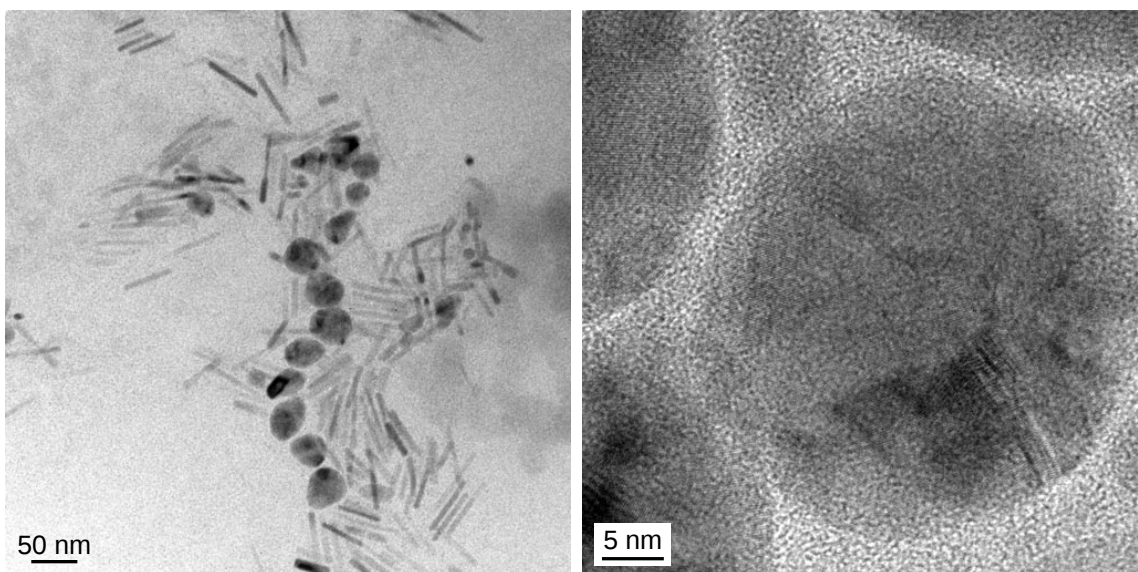


FIG. 6.17 – Vue d’ensemble et image haute résolution de grosses particules de la préparation dans l’acide oléique et l’octadécylamine.

6.3.2 De grosses particules.

Quelques synthèses utilisant l’acide oléique et une amine à chaîne linéaire ont produit de grosses particules d’un diamètre variant entre 20 et 70 nm environ. Elles sont polycristallines : on observe des moirés en haute résolution, indiquant la superposition de réseaux cristallins d’orientations différentes. A cause de ces superpositions il est difficile de déterminer les structures. Mais les distances entre plans mesurées sont cohérentes avec les distances attendues dans le cobalt hexagonal. On remarque sur la figure 6.17 que ces particules forment des alignements, traduisant peut-être des interactions magnétiques (cela a déjà été observé sur des particules de taille un peu plus importante [186]).

6.3.3 Synthèses dans d’autres acides

L’acide oléique n’est pas le seul acide utilisable comme ligand. Des essais ont été menés en alliant l’hexadécylamine avec des acides à chaînes linéaires. Une chaîne courte (8 carbones, acide octanoïque) produit des bâtonnets d’une taille moyenne de 12 sur 38 nm, ils présentent la structure classique hexagonale avec l’axe c selon la longueur.

Étoiles

Des synthèses avec un acide à chaîne plus longue (12 et 18 carbones, acides laurique et stéarique) produisent des morphologies particulières que nous avons appelé étoiles (figure

6.18). Ces objets sont formés de bâtons rassemblés autour d'un cœur. Les bâtons présentent la structure classique hexagonale. Les centres sont dans la structure cfc du cobalt, en relation d'épitaxie avec les bâtons.

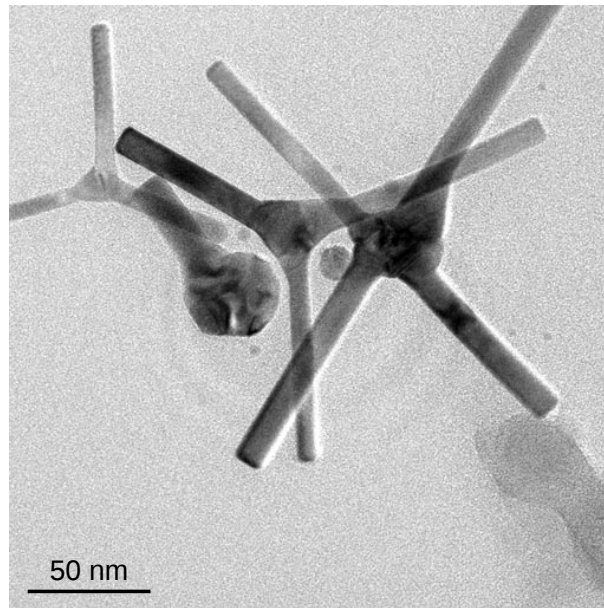


FIG. 6.18 – Vue d'ensemble d'une synthèse dans l'acide stéarique et l'HDA.

Par exemple la figure 6.19 présente une étoile à 3 branches. La zone centrale est cfc en axe de zone $[110]$, les trois branches sont hc en axe de zone $[2\bar{1}10]$. Les trois familles de plans visibles dans cet axe de zone au centre se transforment d'un côté en plans $\{0002\}$ pour former chacun une branche : les 2 plans de type $\{111\}$ se continuent naturellement par une inversion de l'empilement des plans ABCABC en ABAB, les distances interréticulaires étant quasiment identiques ($2,047 \text{ \AA}$ pour les plans $\{111\}_{cfc}$, $2,034 \text{ \AA}$ pour les plans $\{0002\}_{hc}$). Par contre pour la troisième branche, il y a un changement brutal de distance entre les plans $\{002\}$ du cfc ($1,772 \text{ \AA}$) et les plans $\{0002\}$ du hc ($2,034 \text{ \AA}$).

L'étoile peut présenter plus de trois branches comme sur la figure 6.20. Dans ce cas les plans $\{111\}_{cfc}$ se transforment de part et d'autre de centre en plans $\{0002\}_{hc}$ pour former des branches opposées. Les transitions entre zones cfc et hc ne sont pas brutales, il existe une zone intermédiaire avec des fautes d'empilements qui provoque une structure mi-cfc mi-hc. Les branches ont ainsi entre elles des angles de 70° , identiques aux angles entre plans $\{111\}$ dans le cfc.

Une 5^{ème} zone hc se trouve en macle avec une branche par un plan de type $\{1\bar{1}01\}$.

Mode de croissance. Le mode de croissance de ces étoiles n'est pas certain mais on peut penser qu'il y a d'abord formation du cœur, puis croissance des branches dans les

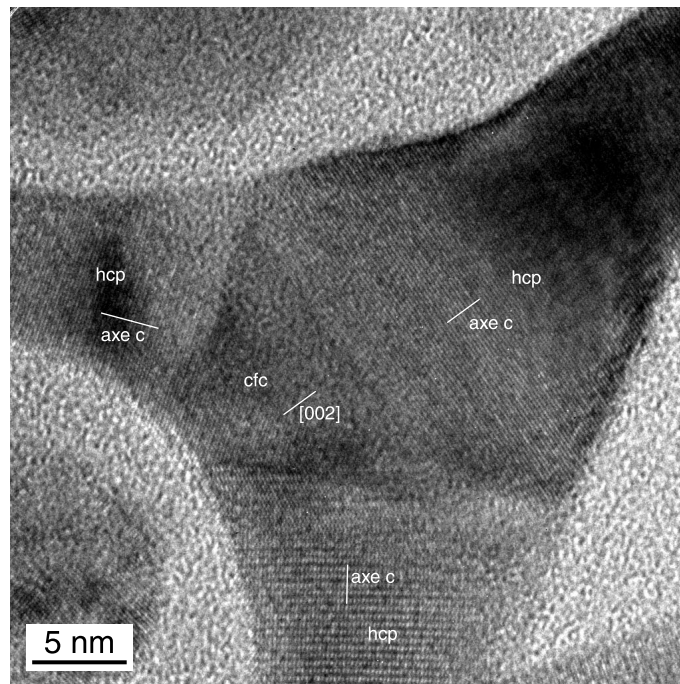


FIG. 6.19 – étoile à 3 branches en haute résolution (synthèse de cobalt dans l'acide stéarique et l'HDA).

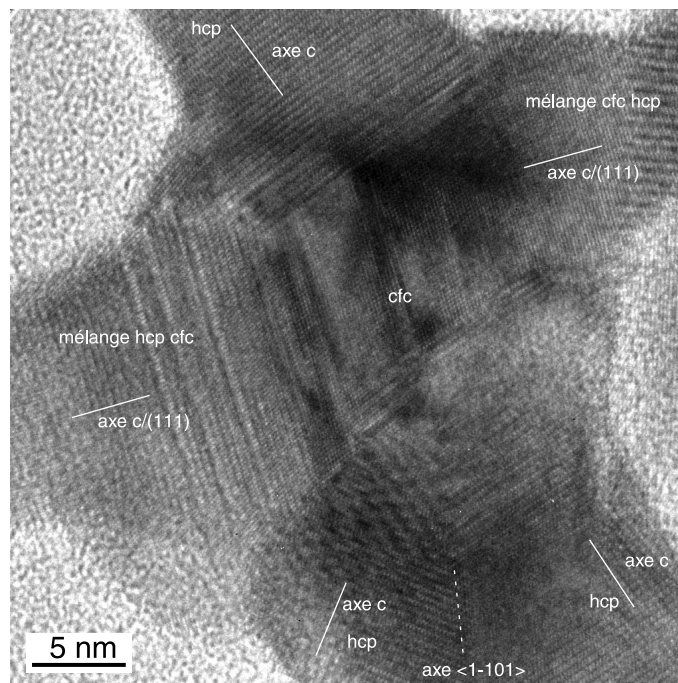


FIG. 6.20 – Étoile à 4 branches en haute résolution (synthèse de cobalt dans l'acide stéarique et l'HDA).

directions favorables.

Cette hypothèse est appuyée par l'observation d'étoiles dont les branches ne se sont pas complètement formées. Ainsi sur la figure 6.21 on retrouve une zone centrale et 3 zones hc avec les relations d'épitaxies décrites plus haut. Cette particule semble être une étoile dont les branches n'ont pas fini de se former.

Nous n'avons pas d'explication à la présence de la structure cfc au centre des étoiles. Il est possible que des petites particules se forment avec la structure cfc, à cause d'un effet de taille, et lors de la croissance, elles gardent cette structure pour une raison indéterminée.

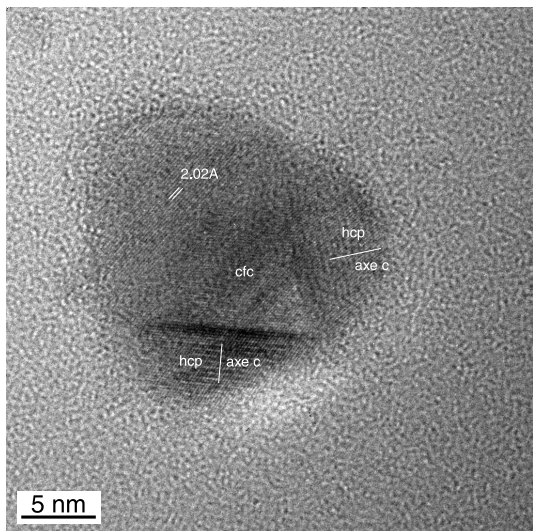


FIG. 6.21 – Particule de cobalt dans l'acide laurique et l'HDA, constituée d'un cœur cfc et de trois zones hc.

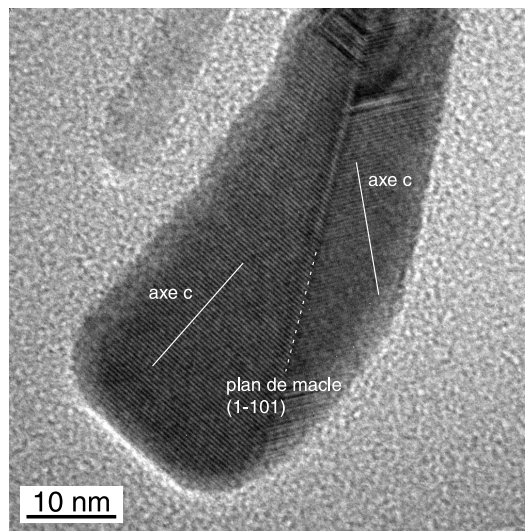


FIG. 6.22 – Synthèse de cobalt dans l'acide laurique et l'HDA : objet formé de deux zones hc en macle.

Autres objets

Dans ces préparations quelques objets de formes variées sont également présents. Ils ont pour point commun de présenter des zones cfc et des zones hc liées par des relations d'épitaxie. La figure 6.22 présente un objet allongé formé de deux parties hc en axe de zone $[2\bar{1}\bar{1}0]$ en macle selon un plan $\{1\bar{1}01\}$.

Des améliorations sont encore nécessaires pour obtenir un produit homogène, mais ces objets pourront fournir des éléments utiles sur les modes de croissance en solution.

Chapitre 7

Assemblage

7.1 Assemblage spontané des particules de Co et Fe

L'assemblage spontané de particules de Co et Fe s'est fait sur la grille de carbone. L'arrangement est plus ou moins compact selon les préparations.

Condition d'obtention des assemblages. Nous avons observé des particules assemblées en réseaux dans la plupart des synthèses. Mais nous n'avons pu établir un lien précis entre les conditions de synthèse ou de dépôt, et l'obtention de ces assemblages.

On peut remarquer que les réseaux de particules se trouvent parfois sous forme de disques (figure 7.1 a). On peut donc penser que ces assemblages ont eu lieu au cours du dépôt et de l'évaporation du solvant sur la membrane de carbone. Dans d'autres cas, il y a arrangement lorsque la densité des particules est plus importante, comme on le voit sur la figure 7.1 b.

Par contre, les particules carrées de fer ont été observées en réseaux à trois dimensions (cf. figure 7.2). Ces réseaux se sont probablement formés avant le dépôt car ils ont des formes apparemment plus massives.

Etude des réseaux. Afin d'étudier quantitativement les réseaux de particules, on peut réaliser une transformée de Fourier (TF) d'une image à faible grandissement. Des spots indiquent un assemblage périodique, s'il n'y a qu'un cercle, les particules sont globalement à la même distance les unes des autres mais sans ordre à longue distance. Des figures de diffraction identiques correspondant au super-réseau de particules peuvent être obtenues par diffraction électronique. Cependant, les grands paramètres de ce réseau (de l'ordre du nm) et sa faible épaisseur (souvent une couche de particule) font que les spots ou cercles de diffraction sont très proches du spot central et assez faibles. C'est pour cela que nous avons préféré utiliser les TF des images numériques.

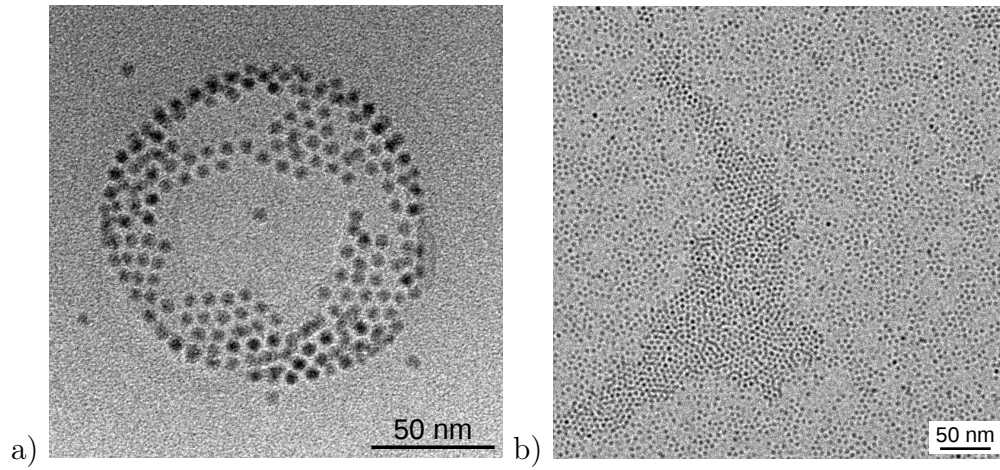


FIG. 7.1 – Réseaux de particules de cobalt a) synthèse dans l'acide oléique, b) synthèse rapide dans l'acide oléique et l'oleylamine.

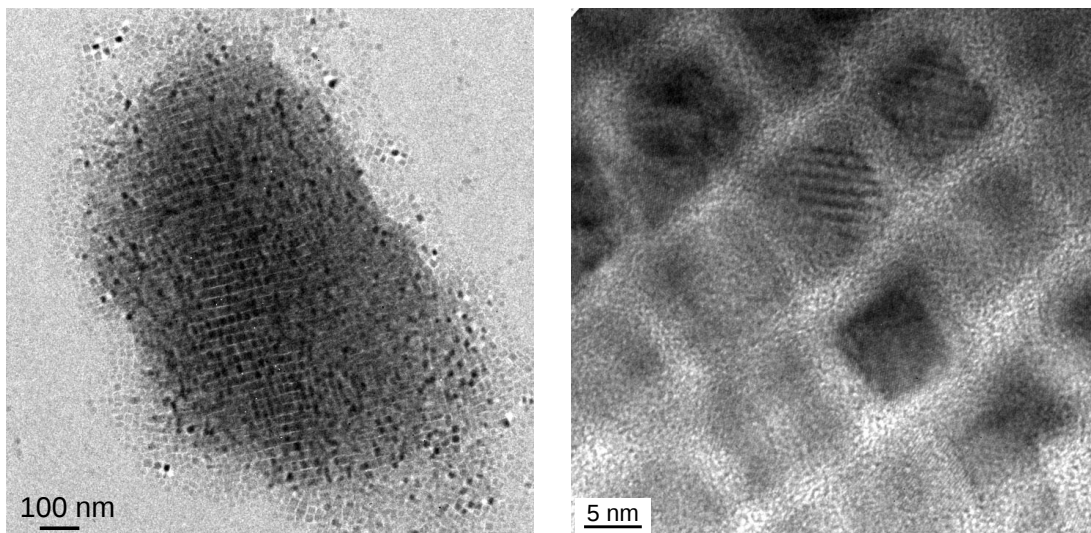


FIG. 7.2 – Réseau à 3 dimensions de particules carrées de fer et image haute résolution d'un réseau similaire (synthèse dans l'acide oléique et l'hexadécylamine).

La plupart des réseaux à deux dimensions que nous avons pu observer sont des réseaux compacts : chaque particule possède 6 voisines dans le plan. Ce type de réseau correspond aux plans compacts (111) et (0001) des structures cfc et hc respectivement. La figure 7.3 montre un tel réseau fauté et sa transformée de Fourier : les six spots à égale distance du centre et à des angles de 60° sont caractéristiques d'un plan compact à deux dimensions. A partir de cette TF on peut déterminer la distance entre les 3 directions denses (d_{TF}). Mais le paramètre intéressant est la distance entre les particules centre à centre d_{c-c} . Ces deux distances sont liées, dans le cas d'un réseau dense, par la relation : $d_{c-c} = 2d_{TF}/\sqrt{3}$.

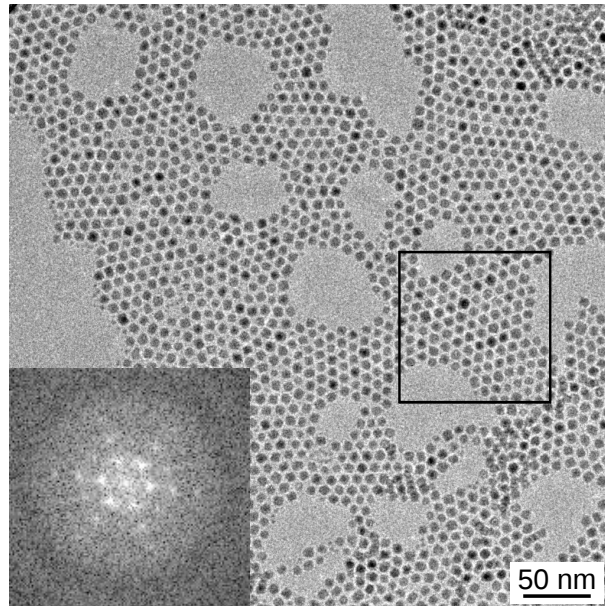
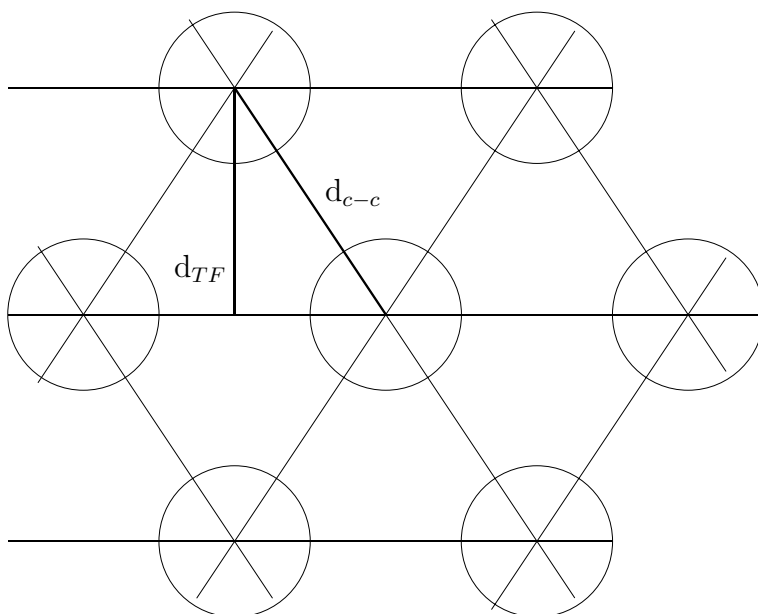


FIG. 7.3 – Réseau de particules de fer, en insert la transformée de Fourier de la zone encadrée.



En soustrayant de la distance centre à centre le diamètre moyen des particules, on obtient la distance entre particules. Cette dernière est de l'ordre de 1,5 à 3 nm pour les petites particules de cobalt comme pour les plus grosses de Fe. Elle ne semble pas dépendre de la taille des particules, mais est liée à la nature des ligands entourant les particules ainsi qu'à leur interpénétration. Voici quelques exemples de distances mesurées :

	d_{c-c}	diamètre particules	d entre particules
Co acide oléique oleylamine	6,19 nm	3,8 nm	2,39 nm
Co acide oléique	8,13 nm	6,15 nm	1,98 nm
Co acide oléique	5,22 nm	3,38 nm	1,84 nm
Fe acide oléique hexadécylamine	10,34 nm	7,51 nm	2,83 nm

Les réseaux à 3 dimensions de particules rectangulaires de Fe n'ont pu être étudiés précisément à cause de leur épaisseur excessive et de la difficulté à discerner les particules.

Relations d'orientation. Dans le cas des petites particules de Co, nous ne pouvons déterminer de relation d'orientation entre particules voisines, car celles-ci sont peu cristallisées. Le réseau de la figure 7.3 est constitué de particules d'oxyde de fer sphériques de structure polycristalline, il n'y a donc pas dans ce cas non plus de relation d'orientation. Par contre, lorsque les particules rectangulaires sont en réseau dense comme sur la figure 7.2, de telles relations existent : étant donnée leur forme rectangulaire, l'arrangement le plus compact est obtenu lorsque les particules ont leurs faces parallèles. Cela implique une orientation identique des axes cristallins. Cette orientation est provoquée par la densité du super-réseau. Lorsque les particules sont moins proches, cette relation peut être vite perdue comme on le voit sur la figure 6.12.

7.2 Assemblage de bâtonnets : dépôt sous champ magnétique

Les bâtonnets s'arrangent également spontanément sur la grille de microscopie. La qualité de cet assemblage est liée aux dimensions des bâtons : plus ils sont longs, mieux ils s'alignent côte à côte, cela est assez visible sur les figures 6.11 et 6.2.

Une observation de la tranche des bâtons a pu être réalisée en les figeant dans une résine puis en réalisant une section par microtomie. Elle a permis de déterminer que ces bâtons sont bien de forme hexagonale, et qu'ils peuvent s'empiler en trois dimensions à la manière des nids d'abeille et former de petits paquets.

Afin d'induire une orientation préférentielle des bâtons sur un substrat, un dépôt sous champ magnétique a été tenté. La goutte de solution contenant les bâtons dans un solvant est déposée sur la membrane de carbone placée dans l'entrefer d'un aimant. Le champ est maintenu jusqu'à l'évaporation totale du solvant. Lors d'un dépôt classique, les bâtons de la taille considérée (40 x 9 nm) s'alignent déjà entre eux par petits paquets. La présence du champ magnétique permet effectivement d'orienter globalement tous les bâtons dans la même direction, comme on peut le voir sur la figure 7.4.

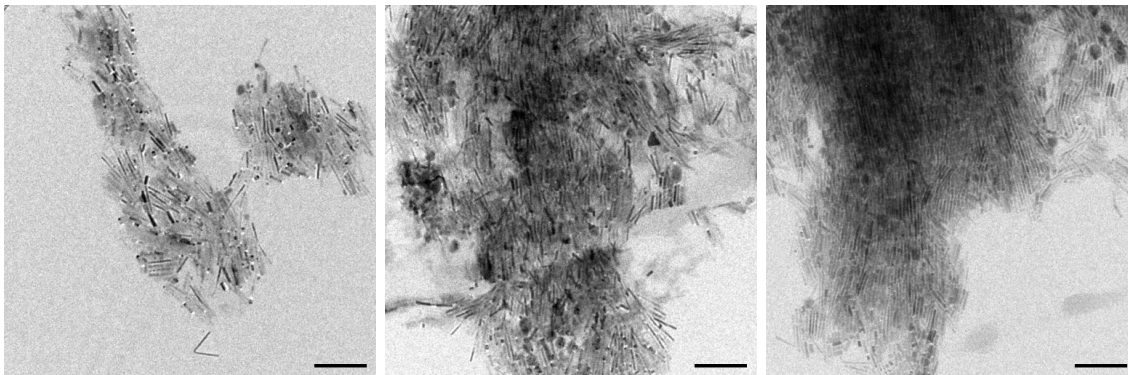


FIG. 7.4 – Bâtons de cobalt synthétisés dans l'acide oléique et l'oleylamine (conditions standards) et déposés sous champ magnétique (échelle = 200 nm). Les trois images sont prises selon la même orientation.

Cette méthode nécessite encore d'être développée. Mais ces premiers essais font penser qu'un dépôt permettant une orientation privilégiée de ces bâtons est possible et pourrait être intégré à un process de fabrication.

7.3 Conclusion

Dans cette dernière partie, nous avons vu que grâce à des conditions de synthèse correctement choisies on peut obtenir des bâtonnets de cobalt de rapport d'aspect contrôlable. Ces bâtons font entre 4 et 10 nm de large et d'une dizaine de nm à 1 μm de long. Ils possèdent la structure cristalline du cobalt massif ainsi que son aimantation à saturation. Ils ne sont donc plus sensibles à l'effet de taille. Les bâtons et les particules s'assemblent en réseaux compacts spontanément ou par dépôt sous champ magnétique. La synthèse de particules de fer dans des conditions similaires produit des particules cubiques pour lesquelles on observe également un assemblage spontané.

Cette étude des morphologies particulières va se poursuivre afin de mieux comprendre les processus de synthèse et de croissance dans les ligands. On peut en retour en attendre un meilleur contrôle de la morphologie et de l'assemblage lors de la synthèse, et ainsi obtenir des objets de fortes potentialités industrielles.

Conclusion

Les matériaux de très petite taille possèdent des propriétés bien spécifiques, souvent celles du massif mais considérablement exaltées, parfois totalement nouvelles. 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 à ces différentes échelles a été au cœur de ce travail, centré sur les alliages magnétiques à base de cobalt.

Pour le mener à bien, nous avons dû mettre en œuvre une combinaison de techniques tant expérimentales (MEHR, WAXS, EXAFS, EFTEM, EELS) que de modélisation (Dynamique Moléculaire, Monte Carlo Metropolis).

L'étude des particules isolées CoRh a été motivée par la possibilité de mettre en évidence des effets combinés de taille et d'alliage $3d/4d$ sur les propriétés magnétiques. Ces particules synthétisées par une méthode de décomposition chimique dans des conditions douces ont effectivement montré une exaltation du moment magnétique comparé à l'alliage massif de même composition. L'effet de taille ne pouvant justifier à lui seul une telle augmentation du magnétisme, deux explications ont été avancées : la présence d'un fort moment induit sur le rhodium, ou une ségrégation du cobalt en surface des particules. L'étude structurale que nous avons développée vise à confirmer ou infirmer ces hypothèses.

Nos résultats de WAXS et de MEHR montrent clairement une évolution de la structure des particules CoRh dans la PVP en fonction de leur composition. Les composés riches en cobalt possèdent une structure de type polytétraédrique proche de celle des particules de cobalt pur. Avec l'ajout de rhodium, les particules évoluent vers un arrangement proche du cfc. Les meilleurs modèles d'ajustement des courbes WAXS incluent cependant une certaine proportion de particules fautées. Il est intéressant de noter que la structure des particules riches en rhodium devient cfc parfaite lors de synthèses à une température légèrement plus élevée (80°C). Un des principaux résultats de l'étude est la mise en évidence d'une forte dilatation de la première distance métal-métal (d_{mm}) dans les particules comparée à la valeur dans l'alliage massif de même composition. Ce résultat pouvant s'interpréter comme une évidence d'une forte teneur en rhodium au centre de

la particule, nous nous sommes efforcés de sonder l'environnement local du rhodium par EXAFS. Malgré des conditions expérimentales non optimales, en particulier la difficulté de préserver les particules de l'oxydation, nous avons pu montrer que le rhodium possédait un environnement rhodium quasi-exclusif dans les particules Co_1Rh_3 .

Parallèlement, nous avons étudié la distribution chimique des espèces par WAXS, MEHR et EFTEM dans des particules de dimensions supérieures élaborées à cet effet. L'effet de taille étant fortement atténué, toutes les particules sont visiblement mieux cristallisées et présentent majoritairement la structure stable dans le massif pour la même composition (cfc pour les fortes teneurs en Rh, hc pour les riches en Co). Une ségrégation du cobalt en surface a été mise en évidence grâce à l'imagerie filtrée en énergie pour des particules de Co_3Rh_1 dans une amine. Mais dans ce dernier cas, l'influence de l'amine sur la répartition chimique n'étant pas exclue, on ne peut transposer directement ce résultat aux particules élaborées dans la PVP.

Malgré l'accumulation d'indices, l'étude expérimentale n'a fourni jusque-là aucune évidence réelle d'une ségrégation du cobalt en surface des petites particules élaborées dans la PVP. C'est pourquoi nous l'avons complétée par une étude théorique fondée sur des calculs en Monte Carlo Metropolis permettant d'explorer rapidement des configurations chimiques très différentes.

Après avoir mis au point un modèle de potentiel semi-empirique permettant de décrire les différentes interactions (Co-Co, Rh-Rh et Co-Rh), nous avons étudié la relaxation d'une grande variété d'agrégats. Pour chaque composition, les modèles de départ ont des tailles variant de 100 à 500 atomes, différentes structures (cfc, hc, polytétraédrique...) et des distributions chimiques homogènes ou ségrégées. A température ambiante, les particules ne changent pas de structure, hormis une transformation de cfc en icosaèdre pour les petites particules riches en Co. Pour une même taille, les structures les plus stables sont celles du composé pur le plus proche. Une nette tendance à la ségrégation du cobalt vers la surface du cluster est observée quelle que soit la distribution chimique dans le modèle initial.

Après un recuit simulé, les structures portées à 1600K ne retrouvent pas à 300K l'arrangement compact de départ et sont pour la plupart désordonnées. Les répartitions chimiques présentent toujours une ségrégation du Co en surface. Enfin, la distance métal-métal moyenne obtenue en fin de recuit simulé est extrêmement proche de celle mesurée expérimentalement dans les particules dans la PVP, et cela pour les trois compositions différentes.

En résumé, les résultats théoriques présentent donc un très bon accord avec les expérimentaux.

- La faible différence d'énergie entre les structures cfc et hc peut expliquer leur présence simultanée dans les plus grosses particules.
- Les FDR obtenues après recuit simulé sont très proches des FDR expérimentales des particules de CoRh dans PVP.
- L'évolution des distances entre premiers voisins (d_{mm}) obtenues après recuit simulé est identique à celle obtenue expérimentalement.
- Enfin, tous les résultats s'accordent sur une ségrégation du cobalt en surface des particules. Cette ségrégation devrait considérablement renforcer le magnétisme déjà exacerbé par la présence d'un moment induit sur le site du rhodium (mis en évidence par les expériences de XMCD).

La dernière partie de notre étude est centrée sur la maîtrise des morphologies et des assemblages dans des particules de cobalt et de fer. Cette étude, motivée par une utilisation en microélectronique, a été effectuée dans le cadre d'un partenariat industriel avec la société Motorola. Nous avons montré l'influence des conditions de synthèse sur les morphologies obtenues : bâtons, fils, particules, étoiles. En particulier, l'évolution du rapport d'aspect de bâtonnets de Co a pu être reliée à la nature du stabilisant utilisé. La variation des conditions de synthèse nous a également permis de mieux comprendre le processus de croissance de ces bâtons. Celui-ci comprend deux étapes, à savoir la formation de nanoparticules sphériques, suivie d'une coalescence dirigée par l'action des ligands. Notons que dans le cas du fer, les particules gardent la morphologie d'un polyèdre de Wulff. Ces bâtons ou ces particules s'arrangent spontanément en réseaux compacts, ils forment ainsi un matériau dense et ferromagnétique d'un grand intérêt pour des applications en microélectronique.

Dans le prolongement des résultats obtenus au cours de ce travail, nous souhaitons affiner l'étude de l'environnement local des différentes espèces atomiques dans les particules CoRh, en particulier dans les particules élaborées dans l'amine. De nouvelles expériences d'EXAFS sont ainsi programmées au Hasylab à Hambourg. Parallèlement, afin de mieux approcher les conditions expérimentales de la germination et croissance des particules CoRh, il serait souhaitable de développer un modèle dans lequel la particule grossit lentement par l'arrivée d'atomes en surface à température ambiante. Il est aussi envisagé d'élaborer un nouveau potentiel basé plus particulièrement sur les énergies de surface de l'alliage.

Ce travail a montré que l'analyse de l'organisation atomique dans des objets de si faibles dimensions passe par la mise en œuvre d'un ensemble de techniques, locales et statistiques, relevant de différentes échelles :

- l'environnement atomique local peut être décrit par le calcul *ab initio* et l'EXAFS

- à l'échelle de la particule, les techniques que nous avons privilégiées sont le WAXS, la MEHR, l'EFTEM et les calculs semi-empiriques.

Les éléments que nous avons apportés tant dans la structure que dans la répartition chimique de ces particules peuvent expliquer les propriétés magnétiques observées et devraient être pris en compte dans une modélisation plus fine de leur comportement magnétique.

Ce travail a donné lieu aux publications suivantes :

Particules de CoRh

- "Structural and magnetic study of bimetallic $\text{Co}_{1-x}\text{Rh}_x$ particles", M.C. Fromen, A. Serres, D. Zitoun, M. Respaud, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante, M.J. Casanove, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 242-245, Part 1, Avril 2002, p610-612
- "Size and Composition Effects in the Structure and Properties of Polymer-Protected Bimetallic Particles", M.J. Casanove, P. Lecante, M.C. Fromen, M. Respaud, D. Zitoun, C. Pan, K. Philippot, C. Amiens, B. Chaudret, F. Dassenoy, *Nanoparticulate Materials. Symposium Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol.704 (2002) p349-354
- "Magnetic enhancement in nanoscale CoRh particles" D. Zitoun, M. Respaud, M.C. Fromen, M.J. Casanove, P. Lecante, C. Amiens, B. Chaudret, *Physical Review Letters*, Vol. 89, n°3 (Juillet 2002) pNIL_152-NIL_155
- "Synthesis and magnetic properties of nanoscale bimetallic Co_1Rh_1 particles" D. Zitoun, C. Amiens, B. Chaudret, M. Respaud, M.-C. Fromen, P. Lecante, M.-J. Casanove, *New Journal of Physics*, Vol.4 (2002) NIL_28-NIL_38, art.n°77
- "Nanoscale bimetallic $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ and $\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}$ particles" D. Zitoun, C. Amiens, B. Chaudret, M.-C. Fromen, P. Lecante, M.-J. Casanove, M. Respaud, *J. of Phys. Chem. B*, Vol.107, n°29 (Juillet 2003) p6997-7005
- "Structural study of bimetallic $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ nanoparticles : size and composition effects", M. C. Fromen, P. Lecante, M. J. Casanove, P. Bayle-Guillemaud, D. Zitoun, C. Amiens, B. Chaudret, M. Respaud, en cours

Bâtonnets de Co

- "Shape Control of Thermodynamically Stable Cobalt Nanorods through Organometallic Chemistry" F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M.C. Fromen, M.J. Casanove, P. Renaud, P. Zurcher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol.41, n°22 (2002) p4286-4289
- "Synthesis of Cobalt Nanoparticles, Nanorods and Nanowires assisted by Oleic Acid and Oleylamine based Mixtures" F. Dumestre, C. Amiens, B. Chaudret, M.C. Fromen, M.J. Casanove, P. Renaud, P. Zurcher, soumis au Materials Research Society Symposium Proceedings
- "Magnetic nanomaterials and synthesis method", P. Renaud, F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M.C. Fromen, M.J. Casanove, P. Zurcher, R. Stumpf, Brevet Européen n° EP 02290455.1

Particules assemblées étudiées au cours du stage de DEA

- "Synthesis and Self-Assembly of Monodisperse Indium Nanoparticles Prepared from

- the Organometallic Precursor $[\text{In}(\eta_5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ ", K. Soulantica, A. Maisonnat, M.C. Fromen, M.J. Casanove, P. Lecante, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 40, n°2 (2001) p448-451
- "Selective Synthesis of Novel In and In_3Sn Nanowires by an Organometallic Route at Room Temperature", K. Soulantica, A. Maisonnat, F. Senocq, M.C. Fromen, M.J. Casanove, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol 40, n°16 (2001) p2984-2986
 - "Spontaneous formation of ordered 3D superlattices of nanocrystals from polydisperse colloidal solutions", K. Soulantica, A. Maisonnat, M.C. Fromen, M.J. Casanove, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol.42, n°17 (2003) p1945-1949

Collaborations extérieures :

- D. Zitoun, F. Dumestre, C. Amiens, B. Chaudret - LCC Toulouse (*synthèse*)
- M. Respaud - LPMC-INSA Toulouse (*propriétés magnétiques*)
- P. Renaud, J.L. Chaptal, P. Zurcher, R. Stumpf - Motorola Toulouse et Motorola USA
- P. Bayle-Guillemaud - CEA Grenoble (*EFTEM*)
- R. E. Benfield - School of Physical Sciences, University of Kent, Canterbury (*EXAFS*)

Annexes

Annexe A

WAXS

A.1 Corrections à apporter

L'intensité de diffusion expérimentale $I_{exp}(s)$ est différente de l'intensité effectivement produite par l'échantillon $I_{ech}(s)$. Elles sont liées par l'équation :

$$I_{exp}(s) = \frac{1}{P(s)} \cdot \frac{1}{A(s)} \cdot \frac{1}{(1 + R_{21}(s))} \cdot [I_{ech}(s) - \alpha \cdot I_{fluo} \cdot A'(s) - Y(s) \cdot I_{incoh}(s) \cdot A''(s)] \quad (\text{A.1})$$

Avec

- $P(s)$ le facteur de polarisation
- $A(s)$ le facteur d'absorption de l'échantillon pour le rayonnement incident de longueur d'onde λ
- $R_{21}(s)$ le facteur de diffusion multiple
- I_{fluo} l'intensité du rayonnement de fluorescence
- $A'(s)$ le facteur d'absorption de l'échantillon pour le rayonnement de fluorescence de longueur d'onde λ' ($\lambda' > \lambda$)
- α la fraction de l'intensité du rayonnement de fluorescence effectivement mesurée
- $I_{incoh}(s)$ l'intensité du rayonnement de diffusion incohérente
- $A''(s)$ le facteur d'absorption de l'échantillon pour le rayonnement de fluorescence de longueur d'onde λ'' ($\lambda'' > \lambda' > \lambda$)
- $Y(s)$ la fraction de l'intensité incohérente effectivement mesurée.

Polarisation. Le rayonnement reçu par l'échantillon est partiellement polarisé lors du processus de diffusion. La modification de l'intensité qui en résulte s'écrit :

$$P = (1 + \cos^2(2\theta))/2 \quad (\text{A.2})$$

où 2θ est l'angle de diffusion.

Si le montage comporte de plus une monochromatisation par diffraction, la correction de polarisation s'écrit alors :

$$P = \frac{1 + \cos^2(2\alpha) \cdot \cos^2(2\theta)}{1 + \cos^2(2\alpha)} \quad (\text{A.3})$$

où 2α est l'angle de diffraction du faisceau par le cristal monochromateur.

Absorption. Le facteur d'absorption combine un terme variant proportionnellement au volume d'échantillon effectivement irradié par le faisceau et le terme d'absorption proprement dit. La détermination de la fonction A nécessite l'intégration de l'absorption du rayonnement par la substance pour tous les trajets possibles dans l'échantillon. L'évaluation de cette intégrale dépend de la géométrie du dispositif expérimental. Trois montages courants de l'échantillon ont été envisagés [187] :

Mesure en transmission L'échantillon est une lame à faces parallèles interceptant tout le faisceau disposée en position bissectrice de l'angle formé par le faisceau incident et la direction de mesure (mode dit $\theta - 2\theta$) (figure A.1 a). Le facteur A possède alors une forme analytique simple :

$$A(\theta) = e \cdot \exp(-\mu e / \cos \theta) / \cos \theta \quad (\text{A.4})$$

où e est l'épaisseur de la lame et μ le coefficient d'absorption linéaire de la substance. Ce coefficient est calculé au moyen de la relation :

$$\mu = \rho \sum_{i=1}^M g_i (\mu/\rho)_i \quad (\text{A.5})$$

où

- ρ est la densité de la substance
- M , le nombre d'espèces atomiques la constituant
- g_i la fraction massique de l'espèce i
- $(\mu/\rho)_i$, le coefficient d'atténuation de l'espèce i .

Le montage en transmission est particulièrement indiqué pour des échantillons modérément absorbants ($\mu \cdot e \leq 1$) et dont la tenue mécanique autorise un montage sans support.

Mesure en réflexion L'échantillon est une lame à faces parallèles interceptant tout le faisceau et dont la normale à la surface est en position bissectrice de l'angle formé par le faisceau incident et la direction de mesure (figure A.1 b). Le facteur A s'écrit alors :

$$A(\theta) = \frac{[1 - \exp(-2\mu \cdot e / \sin \theta)]}{2\mu} \quad (\text{A.6})$$

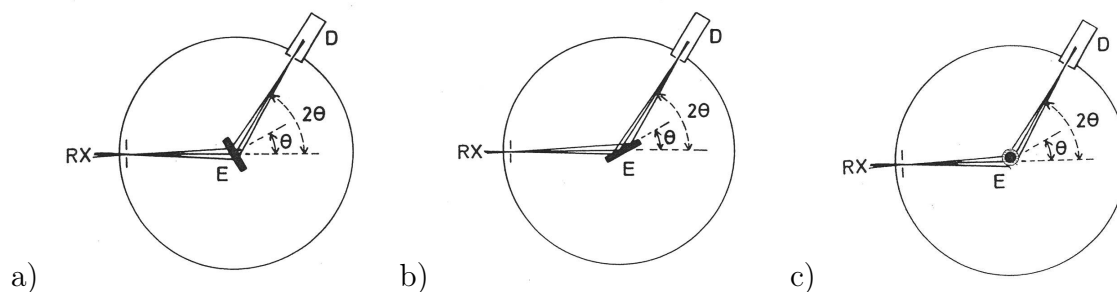


FIG. A.1 – Disposition de l'échantillon pour une mesure a) en transmission, b) en réflexion, c) d'un échantillon cylindrique.

Le facteur A défini pour la réflexion est pratiquement indépendant de l'épaisseur de l'échantillon ainsi que de l'angle de mesure pour des produits $\mu.e > 1$ ce qui fait de la réflexion le montage de choix pour les échantillons fortement absorbants. La double absorption par la substance permet de plus de limiter la contribution du substrat dans le cas d'échantillons inséparables de leur support.

Échantillon cylindrique L'échantillon est un cylindre entièrement baigné par le faisceau dont l'axe est confondu avec l'axe 2θ et perpendiculaire à la direction du faisceau (figure A.1 c). Des valeurs numériques du facteur A pour différentes valeurs du produit $\mu.r$ où r est le rayon du cylindre sont disponibles dans les tables internationales de cristallographie [188]. 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. L'échantillon doit alors est confiné à l'intérieur d'une enceinte permettant la mesure, par exemple un tube capillaire en verre de Lindemann.

Diffusion multiple. Au cours de la traversée de l'échantillon, une fraction du faisceau subit une première diffusion. L'intensité résultante est à son tour à l'origine d'une nouvelle diffusion, le processus allant se répétant. En pratique, il suffit d'envisager les deux premières diffusions, les termes suivants étant négligeables. La correction se ramène à l'évaluation du rapport R_{21} de l'intensité de double diffusion sur l'intensité de simple diffusion. L'expression analytique rigoureuse de R_{21} est disponible pour les trois montages envisagés [189, 190].

L'écriture du rapport R_{21} est particulièrement lourde. Il ressort toutefois que la correction de diffusion multiple ne prend une valeur importante que dans le cas d'échantillon de forte épaisseur et de faible coefficient μ . L'échantillon cylindrique est alors le montage le plus approprié pour maintenir la diffusion multiple à une valeur modérée.

Fluorescence. Quand le rayonnement incident possède au moins l'énergie nécessaire à l'éjection d'un électron d'un niveau K ou L d'un des éléments présents dans l'échantillon, un rayonnement de fluorescence X est émis, dont la longueur d'onde λ' est supérieure à celle du rayonnement incident.

Le caractère perturbant de ce rayonnement est très variable suivant la composition de l'échantillon, le type du montage et les caractéristiques du système de détection. La quantité à retrancher de l'intensité produite par l'échantillon $I_{ech}(s)$ s'écrit en fait

$$\alpha A'(s) \cdot I_{fluo}$$

où :

- I_{fluo} est l'intensité indépendante de s émise par l'échantillon irradié,
- α est le taux de fluorescence non-rejeté par le systèmes de détection
- $A'(s)$ est le facteur d'absorption de l'échantillon pour le rayonnement de longueur d'onde λ'

Le facteur A' se distingue du facteur A détaillé précédemment par le changement du coefficient μ en μ' au cours du trajet dans l'échantillon. Un calcul validé par l'expérience fait toutefois apparaître que pour le cas courant d'un écart faible entre μ et μ' , les relations établies pour le rayonnement cohérent de longueur d'onde λ restent valables pour le rayonnement de fluorescence de longueur d'onde λ' .

Diffusion incohérente. Lorsque $\sin \theta / \lambda$ croît de 0 à sa valeur maximum $1/\lambda$, il y a simultanément décroissance de la diffusion cohérente et croissance de la diffusion incohérente suivant une loi de la forme :

$$I_{incoh}(s) = Z_i - f_i^2(s)/Z_i \quad (\text{A.7})$$

où Z_i est le numéro atomique de l'espèce i . Des valeurs précises de $f_i(s)$ et de $I_{incoh}(s)$ sont disponibles dans les tables [188, 191].

Pratiquement, la quantité à retrancher s'écrit $Y(s) \sum I_{incoh}(s) \cdot A''(s)$, $I_{incoh}(s)$ étant la somme des contributions de tous les atomes constituant la molécule. La dépendance en s de la fraction de diffusion incohérente Y provient de la variation continue de la fréquence ν' du rayonnement incohérent avec l'angle θ . Cette variation s'écrit :

$$\frac{\nu'}{\nu} = 1 / \left[1 + \frac{h}{mc} \frac{(1 - \cos(2\theta))}{\lambda} \right] \quad (\text{A.8})$$

où h est la constante de Planck, m la masse de l'électron et c la vitesse de la lumière.

Le facteur A'' appelle les mêmes remarques que le facteur A' . L'écart entre μ et μ'' étant très faible, on peut généralement appliquer la même correction aux diffusions cohérente et incohérente.

Normalisation. Le but de cette opération est de rendre comparables les valeurs de l'intensité diffusée par l'échantillon et celles de l'intensité qui serait diffusée par une unité de composition d'une substance dont on connaît à ce stade la composition mais non l'architecture moléculaire. Les méthodes employées pour cela reposent sur une comparaison plus ou moins sophistiquée de l'intensité indépendante calculée avec l'intensité expérimentale préalablement corrigée. La plus simple consiste à calculer une valeur moyenne du rapport de ces deux intensités au delà d'une valeur 'suffisante' de s . Étant donné la convergence plus rapide de $i(s)$,

$$I_{cor}(s)/I_{indep}(s) \rightarrow K \text{ quand } s \rightarrow s_{max}$$

K étant la constante de normalisation recherchée.

Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode de Norman et Krogh-Moe [192, 193] et dont la formule est la suivante :

$$K = \int_{s_{max}}^0 s^2 M(s) I_{indep}(s) ds - 2\pi\rho_0 / \int_{s_{max}}^0 s^2 M(s) I_c(s) ds \quad (\text{A.9})$$

Fonction de Distribution Radiale. La FDR est obtenue par transformée de Fourier de l'intensité de diffusion $i(s)$ selon l'équation :

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi\rho_0 r^2 + \frac{2r}{\pi} + \int_0^\infty s.i(s). \sin(r.s).ds \quad (\text{A.10})$$

Cependant cette équation fait apparaître une impossibilité pratique : faire varier s de zéro jusqu'au voisinage de l'infini. En effet, s prend ses valeurs entre 0 et $4\pi/\lambda$, la longueur d'onde étant la plus souvent fixe et de l'ordre de l'angstrom. De plus, l'intensité diffusée à très petit angle est faussée par la présence du puits servant à arrêter le faisceau direct. L'intégration n'est donc possible qu'entre une borne inférieure strictement positive s_{min} et une borne supérieure finie s_{max} . Or cette restriction dégrade fortement la FDR. On y remédie au-dessus de s_{max} en amortissant la fonction $i(s)$ à l'aide d'un facteur de convergence par exemple du type $\exp^{-bs^2}$. Au-dessous de s_{min} les valeurs de $i(s)$ sont extrapolées par un binôme de la forme $as + bs^3$. Les coefficients a et b sont déterminés par un calcul de moindres carrés utilisant les premières mesures de la fonction $i(S)$.

La transformée de Fourier effectivement utilisée pour les études présentées dans ce mémoire s'écrit :

$$F(r) = 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2r}{\pi} \int_{s_{min}}^{s_{max}} s.i'(s).M(s).\exp^{-bs^2}. \sin(r.s).ds \quad (\text{A.11})$$

où

- $\rho(r)$ est la fonction de densité atomique radiale
- ρ_0 est la densité moyenne de l'échantillon

- $i'(s)$ est l'intensité réduite obtenue par extrapolation jusqu'à 0
- $M(s)$ une fonction de modification contribuant à diminuer la largeur des pics

$$M(s) = \frac{[\sum_{i=1}^N f_i(s)]^2}{[\sum_{i=1}^N f_i(0)]^2} \quad (\text{A.12})$$

Afin de comparer des transformées de Fourier obtenues dans les mêmes conditions, il est préférable de n'évaluer la fonction de Debye pour un modèle théorique qu'entre s_{min} et s_{max} , les valeurs comprises entre 0 et s_{min} étant obtenues également par extrapolation.

A.2 Traitement des données de laboratoire WAXS.

La mesure de WAXS sur l'appareil de laboratoire donne des points de mesures équidistants de s . Afin de réduire correctement les données, un capillaire de même diamètre que celui de l'échantillon et contenant le stabilisant seul (polymère ou ligand) est mesuré dans des conditions identiques (figure A.2). Il est ensuite entré dans la chaîne de traitement des données.

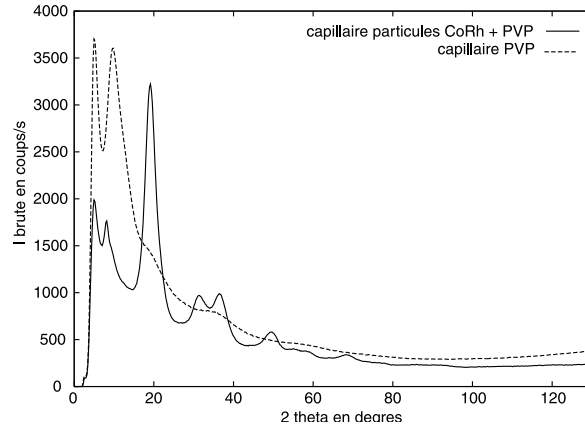


FIG. A.2 – Intensité brute mesurée en fonction de l'angle pour un échantillon de Co_1Rh_1 dans la PVP, et mesure sur un capillaire de PVP seule. (Les deux mesures sont réalisées avec un filtre)

Dans le cas du cobalt un signal de fluorescence apparaît. Celle-ci est assez bien corrigée en utilisant un filtre en aluminium de 0,5 mm d'épaisseur.

La réduction se fait entièrement avec le programme Reduwaxs développé au laboratoire. Il permet de corriger l'intensité expérimentale de la diffusion de l'air, du capillaire, du polymère ou du ligand, et de faire la correction d'absorption et de fluorescence.

Le calcul rigoureux du facteur d'absorption pose un problème dans la mesure où l'on ne connaît pas la densité de la poudre. On l'évalue donc de manière empirique. Ce programme

prend en compte automatiquement la correction de polarisation par calcul en chaque point de l'équation A.3. Il permet également de contrôler la qualité des corrections effectuées à l'aide de la fonction écrite ci-dessous qui est proche d'un facteur de structure. Pour des corrections exactes cette fonction est supposée osciller autour de l'intensité indépendante dans la zone des grands angles.

$$I_{mes}(\theta)/P(\theta).I_{indep}(\theta).A(\theta) \approx K$$

avec :

- K un facteur de normalisation, par définition constant,
- $A(\theta)$ le facteur d'absorption de l'échantillon pour le rayonnement incident de longueur d'onde λ , il ne dépend que du produit μr ,
- $P(\theta)$ le facteur de polarisation, indépendant de l'échantillon,
- I_{mes} l'intensité mesurée
- I_{indep} l'intensité indépendante caractéristique de l'échantillon, elle ne dépend que de l'échantillon.

Ainsi une bonne correction des données se traduit par une oscillation de cette fonction test autour d'une droite. Cette façon de procéder permet donc de lever le problème lié à la connaissance exacte du produit $\mu * r$. En effet, par une série de simulations nous pouvons tester un ensemble de coefficients d'absorption, jusqu'à ce que la fonction test en valide un. Notons que cette fonction permet ainsi d'atteindre la constante de normalisation. La figure A.3 montre la fonction test d'un échantillon de Co_1Rh_1 après avoir rentré les corrections suivantes : taux de capillaire de polymère = 1, $\mu * r = 0,6$.

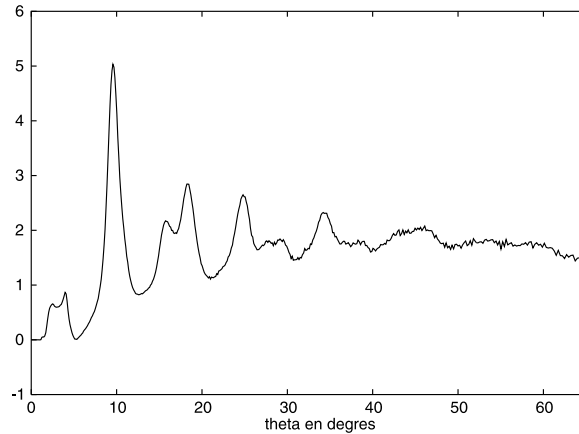


FIG. A.3 – Fonction test de la mesure sur l'échantillon de Co_1Rh_1 dans la PVP.

Cette fonction étant valable, le programme calcule ensuite l'intensité réduite en prenant en compte la composition chimique du système. Les contributions générées par les

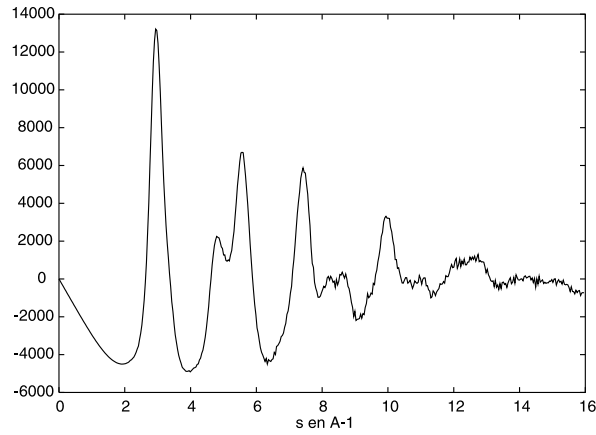


FIG. A.4 – Intensité réduite normalisée des particules de Co_1Rh_1 dans la PVP.

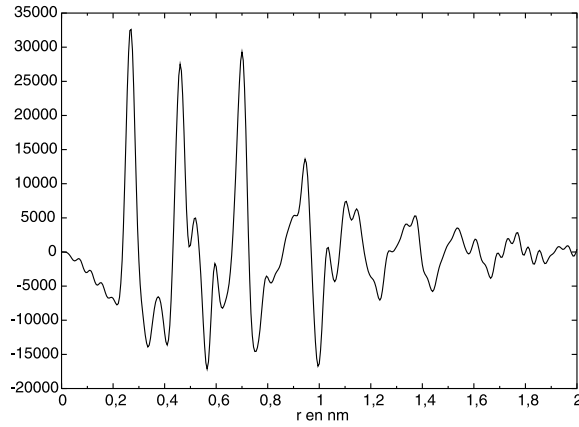


FIG. A.5 – FDR expérimentale des particules de Co_1Rh_1 dans la PVP.

autres composés (polymère, air, capillaire vide) ayant été soustraites, on ne tient compte ici que du cobalt ($Z = 27$ et $N = 1$) et du rhodium ($Z = 45$ et $N = 1$).

L'intensité réduite obtenue doit ensuite être extrapolée dans la région des très petits angles afin d'éliminer les premiers points de mesure faux aux très petits angles (voir plus haut). L'intensité réduite après extrapolation est représentée sur la figure A.4.

La transformée de Fourier de cette intensité réduite est représentée sur la figure A.5. Tous les systèmes étudiés ont été traités de cette manière.

Le calcul des FDR théoriques s'est effectué à l'aide du programme LAXS [194] qui prend en compte les coordonnées atomiques, la composition et un facteur de désordre thermique.

Annexe B

Simulations numériques

B.1 Méthode des liaisons fortes

La contribution d'un atome au site i à l'énergie de bande totale s'écrit :

$$E_b^i = \int_{-\infty}^{E_F} E n_i(E) dE \quad (\text{B.1})$$

où E_F est le niveau de Fermi et $n_i(E)$ la densité d'état locale au site i .

Hamiltonien en liaisons fortes. Pour simplifier considérons l'hamiltonien à un électron des N atomes du système. Si T est le terme d'énergie cinétique et V_i le potentiel atomique centré sur l'atome i , l'hamiltonien s'écrit :

$$H = T + \sum_{i=1}^N V_i \quad (\text{B.2})$$

Les orbitales atomiques d'un site i ($i=1, \dots, N$) sont notées $|i\lambda\rangle$ où λ est l'indice de dégénérescence de l'orbitale ($\lambda = 1, \dots, l$). Le recouvrement des orbitales étant supposé petit, celles-ci forment une base que nous prendrons orthonormée et complète, de telle sorte que :

$$\langle i\lambda | j\mu \rangle = \delta_{ij} \delta_{\lambda\mu}$$

Dans cette base, les éléments de matrice de l'hamiltonien peuvent s'écrire en particulier, pour le calcul, l'atome j :

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \langle i\lambda | T + \sum_k V_k | j\mu \rangle = \langle i\lambda | T + V_j | j\mu \rangle + \langle i\lambda | \sum_{k \neq j} V_k | j\mu \rangle$$

Sachant que chaque orbitale atomique obéit nécessairement à l'équation de Schrödinger pour un atome isolé et dans la mesure où V_j est assimilable au potentiel d'un atome libre, on a :

$$(T + V_j) | j\mu \rangle = \varepsilon_{j\mu} | j\mu \rangle$$

où $\varepsilon_{j\mu}$ est l'énergie du niveau atomique de l'atome j pour l'orbitale μ . On obtient donc :

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \varepsilon_{j\mu} \delta_{ij} \delta_{\lambda\mu} + \sum_{k \neq j} \langle i\lambda | V_k | j\mu \rangle$$

On peut remarquer que le second terme est constitué d'intégrales à deux ou trois centres : ces dernières sont habituellement négligées devant celles à deux centres qui, quant à elles, peuvent se limiter aux plus proches voisins, du fait que les orbitales ne sont pas trop délocalisées (par hypothèse). Ainsi parmi les éléments $\langle i\lambda | V_k | j\mu \rangle$, on ne conserve que ceux où $k = i$.

Les éléments de matrice intra-atomique sont donc donnés par :

$$H_{ii}^{\lambda\mu} = \varepsilon_{i\lambda} \delta_{\lambda\mu} + \langle i\lambda | \sum_{k \neq i} V_k | i\mu \rangle$$

Le second terme, connu sous le nom d'intégrale de champ cristallin, est généralement négligé devant le premier.

Les éléments de matrice interatomiques sont donnés par :

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \langle i\lambda | V_i | j\mu \rangle = \beta_{ij}^{\lambda\mu}$$

Ces intégrales, appelées intégrales de saut ou de transfert, s'interprètent bien physiquement dans la mesure où elles permettent aux électrons de "sauter" de site en site et d'une orbitale à l'autre dans le solide, responsables ainsi de la formation de la bande à partir des niveaux atomiques discrets. Elles s'expriment en fonction du vecteur $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ et d'un certain nombre d'intégrales indépendantes tabulées par Slater et Koster [195]. En particulier elles décroissent exponentiellement avec la distance $\vec{r}_{ij}$.

L'hamiltonien en liaisons fortes prend donc la forme suivante :

$$H = \sum_{i,\lambda} |i\lambda\rangle \varepsilon_{i\lambda} \langle i\lambda| + \sum_{\substack{i,j \neq i, \\ \lambda,\mu \neq \lambda}} |i\lambda\rangle \beta_{ij}^{\lambda\mu} \langle j\mu|$$

où les sites i et j sont proches voisins.

Densité d'états électroniques par la méthode des moments. La méthode classique pour déterminer la structure de bande et notamment la densité d'états est de résoudre l'équation de Schrödinger en écrivant les états propres $|m\rangle$ de l'hamiltonien comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques :

$$|m\rangle = \sum_{i\lambda} C_{i\lambda} |i\lambda\rangle \text{ avec } H|m\rangle = E_m|m\rangle$$

Pour N sites atomiques et l orbitales il y a donc Nl états, ce qui nous conduit à diagonaliser une matrice $Nl \times Nl$.

Dans le cas d'un système fini comme un agrégat, ou comportant une surface, l'application du théorème de Bloch n'est pas possible car il n'y a pas de conditions périodiques. Il est plus intéressant alors de passer par le formalisme des liaisons fortes qui permet de caractériser la densité d'états dans l'espace direct, sans avoir à diagonaliser l'hamiltonien.

La version normalisée à 1 de la densité d'état s'écrit :

$$n(E) = \frac{1}{Nl} \sum_m \delta(E - E_m) \quad (\text{B.3})$$

En définissant l'opérateur $\delta(E.Id - H)|m\rangle = \delta(E - E_m)|m\rangle$, où Id est la matrice identité, on peut introduire l'opérateur densité d'états :

$$\hat{n} = \frac{1}{Nl} \delta(E.Id - H)$$

La densité d'états s'exprime alors comme la trace de cet opérateur :

$$n(E) = \frac{1}{Nl} \text{Tr}[\delta(E.Id - H)]$$

La trace est définie sur l'ensemble des états électroniques de l'espace de Hilbert pour une base quelconque, par exemple la base des orbitales atomiques $|i\lambda\rangle$.

Les informations concernant l'allure de la densité d'états $n(E)$ sont contenues dans ses moments d'ordre p définis par :

$$\mu_p = \int_{-\infty}^{+\infty} E^p n(E) dE$$

Les premiers moments se calculent facilement et ont une signification mathématique :

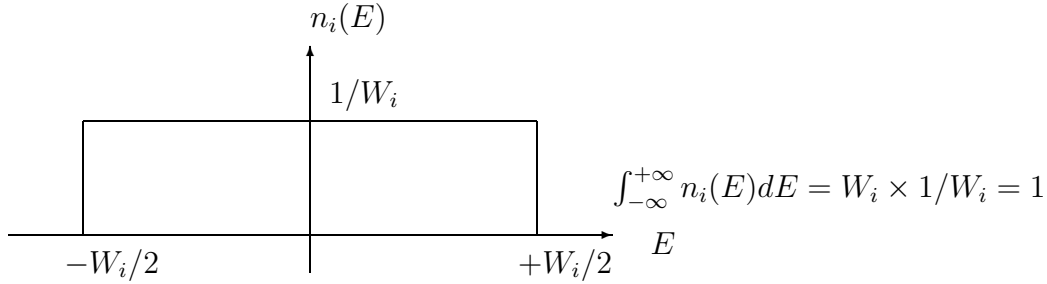
- le moment d'ordre 0 représente le nombre total d'états disponibles (ici normé à 1)
- celui d'ordre 1 donne l'énergie moyenne de la bande (moyenne des différentes valeurs d'énergie possibles pondérées par leur probabilité d'occupation),
- le deuxième est lié à la largeur moyenne de la bande,
- le troisième renseigne sur son asymétrie,
- le quatrième caractérise son étalement ...

Plus le nombre de moments introduits dans le calcul est élevé, meilleure est l'approximation de $n(E)$.

B.2 Approximation du second moment

L'approximation du second moment consiste à caractériser la densité d'états en se limitant aux moments d'ordre inférieur ou égal à 2. On représente alors la densité d'états par une fonction rectangle ou gaussienne normalisée de même centre et de même largeur que $n(E)$.

Considérons dorénavant les orbitales d ($l=10$), et prenons le cas, pour un site i , d'une forme rectangulaire pour $n(E)$ centrée en ε_i choisie comme origine des énergies et normalisée à 1.



Le second moment de cette densité d'états s'écrit :

$$\mu_2^i = \int_{-W_i/2}^{+W_i/2} \frac{1}{W_i} E^2 dE = \frac{1}{12} W_i^2 \quad (\text{B.4})$$

Par ailleurs, l'expression de ce même moment en fonction des intégrales de saut est :

$$\mu_2^i = \frac{1}{10} \sum_{j\mu} (\beta_{ij}^{\lambda\mu})^2 \quad (\text{B.5})$$

on en tire donc par identification :

$$\frac{1}{W_i} = n_i(E) = \sqrt{\frac{12}{10} \sum_{j\mu} (\beta_{ij}^{\lambda\mu})^2}^{-1} \quad (\text{B.6})$$

Sachant que le nombre N_d d'électrons par atome dans le métal est donné par :

$$N_d = 10 \int_{-\infty}^{E_F} n_i(E) dE$$

on peut calculer l'énergie de Fermi puis l'énergie de bande au site i :

$$E_b^i = \int_{-\infty}^{E_F} E n_i(E) dE = -N_d \frac{W_i}{2} \left(1 - \frac{N_d}{10}\right) \quad (\text{B.7})$$

Pour simplifier on ne tient compte que de la décroissance principale des intégrales de saut avec la distance r_{ij} qui est exponentielle, on pose donc :

$$\beta_{ij}^{\lambda\mu} = \beta_0^{\lambda\mu} e^{-q(\frac{r_{ij}}{r_0}-1)}$$

où r_0 est la distance d'équilibre dans le volume entre atomes premiers voisins.

En regroupant toutes les constantes dans un paramètre ξ^2 on arrive à l'expression de l'énergie de bande au site i :

$$E_b^i = - \sqrt{\sum_j \xi^2 e^{-2q(\frac{r_{ij}}{r_0}-1)}} \quad (\text{B.8})$$

Cette énergie de bande constitue le terme attractif du potentiel utilisé en liaisons fortes dans l'approximation au second moment.

Annexe C

Les mesures de magnétisme

C.1 Rappels de magnétisme

C.1.1 Propriétés du métal massif

Un corps ferromagnétique a un moment magnétique spontané, c'est-à-dire un moment magnétique même en l'absence de champ magnétique appliqué. L'origine du magnétisme dans les métaux ferromagnétiques peut être décrite selon la théorie des bandes. Le fer, le cobalt et le nickel sont des métaux de transition ferromagnétiques. Lorsque la température augmente, l'agitation thermique contrarie la force électrostatique qui aligne les spins entre eux (l'interaction d'échange), le ferromagnétisme disparaît à une température seuil appelée température de Curie. Au-dessus de cette température le matériau est paramagnétique. Les matériaux ferromagnétiques sont divisés en domaines magnétiques d'orientations différentes pour diminuer leur énergie. Plusieurs phénomènes d'anisotropie peuvent orienter l'aimantation selon une direction privilégiée dans le matériau, ce sont notamment l'anisotropie magnétocristalline, l'anisotropie de forme, de contrainte, d'échange.

C.1.2 Propriétés de nanoparticules

Il existe une taille critique en dessous de laquelle la particule ferromagnétique ne peut plus être divisée en plusieurs domaines magnétiques. Cette taille critique a été estimée par Kittel [196] et d'autres chercheurs [197], elle est de l'ordre de 30 nm pour une particule sphérique d'un métal ferromagnétique.

Dans le cas de nanoparticules, l'anisotropie de surface joue un rôle d'importance croissante, de plus la réduction de coordination diminue la largeur de bande ce qui modifie profondément les propriétés magnétiques comme nous l'avons vu dans le premier cha-

pitre. C. P. Bean et J. D. Livingstone [198] ont montré que le comportement de particules monodomaines d'anisotropie négligeable peut être décrit d'une façon analogue à celle d'atomes paramagnétiques. En effet on peut considérer le moment magnétique d'une telle particule de volume V comme un supermoment magnétique μ résultant du couplage ferromagnétique de tous les moments magnétiques atomiques de la particule. Ce moment est donné par $\mu = M_0 V$ où M_0 est l'aimantation à saturation par unité de volume. De ce fait le paramagnétisme de grains ferromagnétiques monodomaines est appelé *superparamagnétisme*.

Le comportement magnétique d'une assemblée de particules monodomaines sans interaction, chacune possédant un moment magnétique μ , est simple à décrire dans le cas de particules d'anisotropie négligeable : à l'équilibre thermodynamique, la statistique de Boltzmann décrit bien la distribution d'orientation des moments magnétiques suivant le champ et permet d'établir la loi de Langevin liant l'aimantation M d'un ensemble de N particules de moment μ au champ H et à la température T :

$$M = N\mu[\coth(\mu H/k_B T) - k_B T/\mu H] \quad (\text{C.1})$$

k_B est la constante de Boltzmann.

A partir de cette expression, on peut effectuer les deux approximations suivantes :

1. En champ faible, soit $\mu H/k_B T \ll 1$, l'équation C.1 devient :

$$M = N\mu \frac{\mu H}{3k_B T} \quad (\text{C.2})$$

En champ faible, la susceptibilité $\chi^{-1} = (M/H)^{-1} \propto T$ doit donc suivre une variation linéaire passant par l'origine. Ce comportement est analogue à une loi de Curie dont la constante C répond à l'expression :

$$C = N\mu \frac{\mu}{3k_B} \quad (\text{C.3})$$

S'il y a des interactions entre les particules, la courbe de $\chi^{-1} = f(T)$ ne passe pas par l'origine. On obtient alors une loi de type Curie-Weiss :

$$M = \frac{CH}{T - \theta} \quad (\text{C.4})$$

Où θ est la constante de Weiss et C la constante définie ci-dessus.

2. A champ fort, lorsqu'on est proche de la saturation ($\mu H/k_B T \gg 1$), l'équation C.1 prend la forme suivante :

$$M = N\mu[1 - \frac{k_B T}{\mu H}] \quad (\text{C.5})$$

A la saturation, $M = N\mu$.

Temps de relaxation. Considérons maintenant une particule avec une anisotropie uniaxiale. Pour une orientation quelconque du champ magnétique par rapport à l'axe d'anisotropie, l'énergie d'anisotropie est donnée par :

$$E = K_{eff}V \sin^2 \theta \quad (C.6)$$

- K_{eff} constante d'anisotropie donnée par unité de volume
- V volume de la particule
- θ angle entre le moment de la particule et son axe de symétrie.

A $T = 0K$, le moment magnétique de la particule s'oriente suivant la direction de facile aimantation. Pour passer de l'une des directions de facile aimantation (parallèle ou antiparallèle) à l'autre, une énergie équivalente à l'énergie d'anisotropie maximale notée E_a ($E_a = K_{eff}V$) doit être fournie. Compte tenu de la taille de la particule, E_a est très faible et peut être d'un ordre de grandeur comparable à l'énergie thermique. Sa valeur exacte dépend des types d'anisotropie mis en jeu et varie en fonction du champ appliqué.

A une température donnée et en l'absence de champ magnétique, il existe une probabilité non nulle pour que le moment magnétique d'une particule uniaxiale relaxe entre les deux positions d'équilibre (parallèle et antiparallèle). Le temps caractéristique de ce mécanisme est appelé temps de relaxation, noté τ , et peut être décrit par une simple loi d'Arrhénius [199]

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_a}{k_B T} \quad (C.7)$$

où τ_0 est une constante estimée par environ 10^{-9} à 10^{-13} .

Comme le temps de relaxation varie en fonction de la température et du volume de la particule, il joue un rôle crucial dans la détermination des propriétés magnétiques des particules monodomaines. Notons que les résultats des mesures magnétiques effectués de telles assemblées de particules vont dépendre non seulement du temps de relaxation défini par l'équation C.7, mais aussi du temps caractéristique de l'instrument de mesure.

Température de blocage. Considérons un système de nanoparticules identiques de temps de relaxation τ sur lequel on effectue une mesure magnétique pendant le temps τ_m . Si $\tau_m \ll \tau$, le moment de la particule est bloqué pendant le temps de mesure et le comportement magnétique mesuré est analogue à celui du matériau massif. Si $\tau_m \gg \tau$, le moment de la particule peut fluctuer entre les deux directions de facile aimantation plusieurs fois pendant le temps de mesure, le système est alors dans l'état superparamagnétique. La température de transition entre l'état superparamagnétique et l'état bloqué est appelée température de blocage. En d'autres termes, la température de blocage est la température pour laquelle le temps de relaxation des particules τ est égal au temps de

mesure τ_m . Cette température est donnée par l'équation :

$$T_B = \frac{K_{eff}V}{k_B \ln[\tau_m/\tau_0]} \quad (C.8)$$

C.2 Les techniques de mesure

C.2.1 Mesures à bas champ ZFC/FC

Cette méthode renseigne sur le comportement magnétique des particules, sur leur distribution en taille et leur état de dispersion dans la matrice. Il s'agit pour cela de mesurer au SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) la variation de la susceptibilité magnétique de l'échantillon en fonction de la température.

La méthode consiste en un refroidissement de l'échantillon, en l'absence de champ extérieur, de la température ambiante à 5K (ZFC : Zero Field Cooling). Les moments magnétiques des particules vont alors être bloqués ($\tau_m \ll \tau$) sur leur direction de facile aimantation et orientés d'une façon aléatoire : l'aimantation de l'échantillon est nulle.

La mesure de la susceptibilité se fait en augmentant progressivement la température et en appliquant un champ faible (10 gauss). Théoriquement deux situations peuvent être rencontrées : une taille unique de particule et une distribution en taille. Dans le cas où les particules ont toutes la même taille la susceptibilité reste nulle jusqu'à une température seuil à laquelle on observe une valeur de susceptibilité maximale. Cette température est la *température de blocage* (T_B). Au-dessus de cette température les moments magnétiques des particules peuvent fluctuer entre les deux directions de facile aimantation pendant le temps de mesure ($\tau_m \gg \tau$). On est dans l'état superparamagnétique. La susceptibilité décroît selon une loi de Curie s'il n'y a pas d'interaction entre particules ou de Curie-Weiss dans le cas contraire (figure C.1 a).

Au-dessus de la température de blocage la courbe de susceptibilité mesurée en refroidissant sous champ (FC : Field Cooling) doit se superposer avec la courbe ZFC. En revanche, lorsqu'on passe en dessous de T_B la susceptibilité FC prend une valeur maximale constante car toutes les particules ont leur moment orienté dans le sens du champ.

Dans un système réel il existe une distribution des températures de blocage due à la distribution en taille des particules de l'échantillon. L'allure de la courbe va dépendre de la distribution en taille. Par exemple pour une distribution de type 'Log-Normale' centrée autour d'un diamètre moyen $d_m = 1,5$ nm et un écart type $\sigma = 0,18$ nm la courbe théorique adopte l'allure de la figure C.1 b).

La modélisation de la courbe ZFC/FC permet de remonter à la distribution en taille.

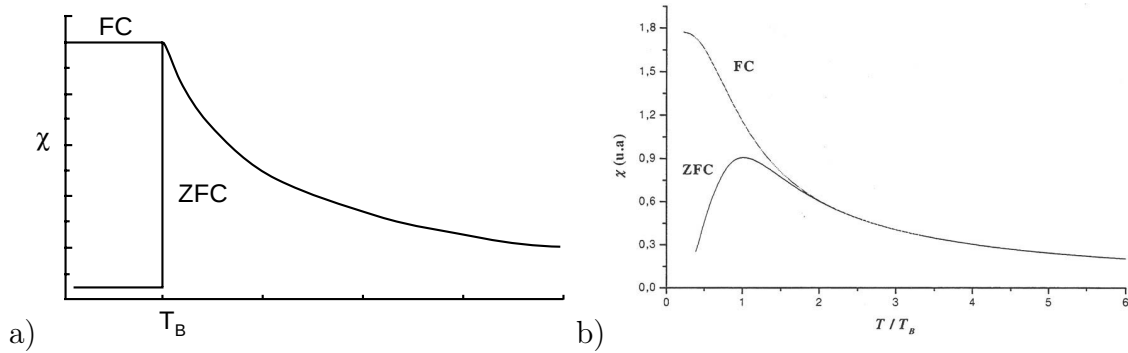


FIG. C.1 – a) Courbe ZFC-FC théorique d’une assemblée de particules de même taille. b) Courbe ZFC-FC d’une assemblée de particules dispersées en taille.

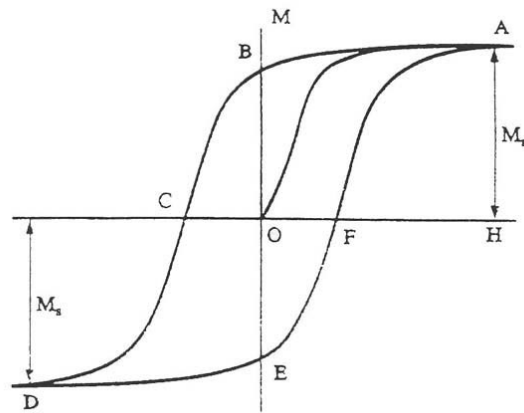


FIG. C.2 – Exemple d’un cycle d’hystérésis typique.

C.2.2 Variation de l’aimantation en fonction du champ (Cycle d’hystérésis)

En dessous de la température de blocage, le moment de la particule est bloqué pendant le temps de mesure, et le comportement magnétique mesuré est analogue à celui du matériau massif. L’application d’un champ magnétique H à un échantillon démagnétisé conduit à une augmentation de l’aimantation du point O au point A, état de saturation de l’aimantation (figure C.2).

Si on diminue le champ magnétique, l’aimantation ne suit pas un comportement réversible, mais elle diminue plus lentement pour atteindre un état rémanent (B). Si on applique un champ magnétique opposé, l’aimantation passera par le point C, puis sature une deuxième fois en D. Si on relâche le champ, l’aimantation va passer du point D à

E puis F et enfin A et sature à nouveau. En balayant le champ entre ces deux valeurs maximales opposées on obtient un cycle fermé : le cycle d'hystérésis.

Ce cycle définit trois grandeurs : l'aimantation à saturation M_S , l'aimantation rémanente M_r et le champ coercitif H_c qui caractérisent l'échantillon à étudier.

L'aimantation à saturation permet d'accéder à une valeur moyenne approchée du moment magnétique atomique, ce qui permet d'avoir une idée sur l'état d'oxydation des particules. A partir de la valeur du champ coercitif on peut calculer la constante effective d'anisotropie.

C.2.3 Le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD)

Dans un matériau magnétique, le dichroïsme magnétique circulaire est la différence d'absorption pour la lumière polarisée circulairement droite et gauche, lorsque un champ magnétique est appliqué parallèlement à la direction de propagation des photons incidents. L'utilisation des rayons X permet de se placer au seuil d'absorption d'un élément et ainsi de mesurer le signal XMCD de cet élément. Les règles de somme établies par B. T. Thole et P. Carra [200, 201] permettent de déterminer la valeur des moments magnétiques orbital et de spin en faisant quelques hypothèses (notamment sur le coefficient d'absorption).

Annexe D

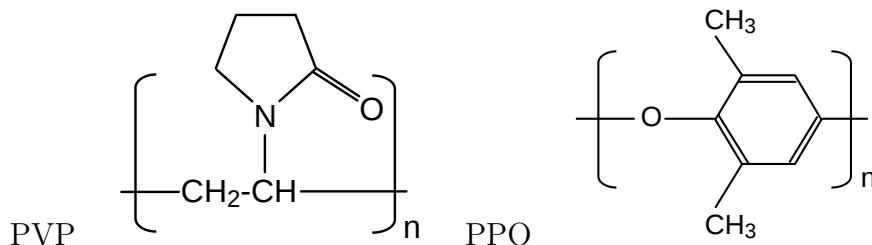
Abréviations et composés chimiques employés

Techniques de caractérisation

- MEHR : Microscopie électronique à haute résolution (ou HRTEM : High Resolution Transmission Electron Microscopy)
- MET : Microscopie électronique en transmission
- XRD : Diffraction des rayons X (X-ray Diffraction)
- WAXS : Diffusion des rayons X aux grands angles (Wide Angle X-ray Scattering)
- FDR : Fonction de distribution radiale
- EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure
- EELS : Spectroscopie par perte d'énergie des électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy)
- EFTEM : Imagerie par énergie filtrée (Energy Filtering Transmission Electron Microscopy)
- ZFC/FC : Zero field Cooling / Field Cooling
- SQUID : Superconducting QUantum Interference Device

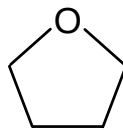
Composés chimiques

- PVP : Polyvinylpyrrolidone (polymère) $(C_6H_9NO)_n$
- PPO : poly(oxyde de 2,6-diméthyl 1,4-phénylène (polymère) $(C_8H_8O)_n$



THF : Tetrahydrofuranne (solvant)

C_4H_8O

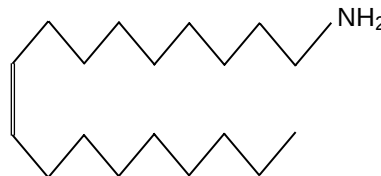


HDA : Hexadécylamine (ligand)

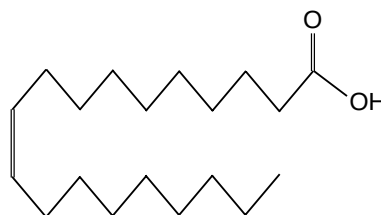
$C_{16}H_{35}N$



Oleylamine : $C_{18}H_{37}N$



Acide oléique $C_{18}H_{34}O_2$



dodecylamine $C_{12}H_{27}N$,



octadecylamine $C_{18}H_{39}N$,



octylamine $C_8H_{19}N$,



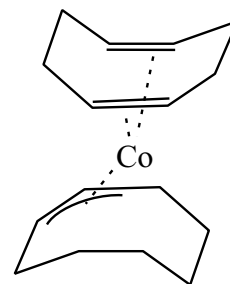
acide stéarique $C_{18}H_{36}O_2$,



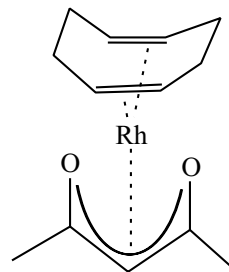
acide laurique $C_{12}H_{24}O_2$



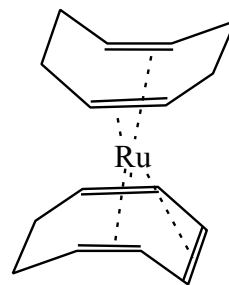
Précurseur : $Co(COD)cyclooctenyl$ ou $Co(\eta^4-C_8H_{12})(\eta^3-C_8H_{13})$: cobalt 1,5-cyclooctadiene cyclooctenyl. Très réactif en solution à température ambiante : il se décompose rapidement sous atmosphère de H_2 (pression 3 bars) à basse température ($T_{min}=0^\circ$). Il donne comme sous produit le cyclooctane (C_8H_{16})



Précurseur : $\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})$, $\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$: rhodium cyclooctadiène acétylacétonate. Seul, il ne se décompose dans le THF qu'au dessus de 70°C sous 3 bars de H_2 , en présence de Co, sa décomposition peut se faire à température ambiante. Il donne les sous produits : cyclooctane (C_8H_{16}) et 2,4-pentanediol ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$)



Précurseur : $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$ ou $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})$: ruthénium 1,5-cyclooctadiène 1,3,5-cyclooctatriène



Bibliographie

- [1] L. N. Lewis, *Chem. Rev.*, **93**, 2693 (1993).
- [2] G. Schmid, M. Harms, J. O. Malm, J. O. Bovin, H. Zandbergen, et W. T. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2046 (1993).
- [3] D. Zitoun *Synthèse et magnétisme de nanoparticules de cobalt/rhodium et cobalt/ruthénium* Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, (2003).
- [4] D. C. Douglass, A. J. Cox, J. P. Bucher, et L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. B*, **47**, 12874 (1993).
- [5] I. M. L. Billas, J. A. Becker, A. Châtelain, et W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 4067 (1993).
- [6] I. M. L. Billas, A. Châtelain, et W. A. de Heer, *Science*, **265**, 1682 (1994).
- [7] J. Osuna, D. de Caro, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J. M. Broto, et A. Fert, *J. Phys. Chem.*, **100**(35), 14571 (1996).
- [8] F. Liu, M. R. Pess, S. N. Khanna, et P. Jena, *Phys. Rev. B*, **39**, 6914 (1989).
- [9] B. V. Reddy, S. K. Nayak, S. N. Khanna, B. K. Rao, et P. Jena, *Phys. Rev. B*, **59**, 5214 (1999).
- [10] B. V. Reddy, S. K. Nayak, et B. I. Dunlap, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3323 (1993).
- [11] L. Wang et Q. Ge, *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 368 (2002).
- [12] R. Guirando-Lopez, D. Spanjaard, et M. C. Desjonquères, *Phys. Rev. B*, **57**, 6305 (1998).
- [13] R. Galicia, *Rev. Mex. Fis.*, **32**, 51 (1985).
- [14] D. C. Douglass, J. P. Bucher, et L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. B*, **45**, 6341 (1992).
- [15] A. J. Cox, J. G. Louderback, et L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 923 (1993).
- [16] A. J. Cox, J. G. Louderback, S. E. Apsel, et L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. B*, **49**, 12295 (1994).
- [17] T. Kachel, W. Gudat, C. Carbone, E. Vescovo, S. Blügel, U. Alkemper, et W. Eberhardt, *Phys. Rev. B*, **46**, 12888 (1992).

- [18] A. Rampe, D. Hartmann, W. Weber, S. Popovic, M. Reese, et G. Güntherodt, *Phys. Rev. B*, **51**, 3230 (1995).
- [19] O. Eriksson, R. Albers, et A. Boring, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1350 (1991).
- [20] M. J. Zhu, D. M. Bylander, et L. Kleinman, *Phys. Rev. B*, **43**, 4007 (1991).
- [21] S. Blügel, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 851 (1992).
- [22] Z. Q. Li, Y. Hashi, J. Z. Yu, K. Ohno, et Y. Kawazoe, *Magnetic Ultrathin Films and Multilayers and Surfaces Symposium*, page 535 (1995).
- [23] Z. Q. Li, Y. Hashi, J. Z. Yu, K. Ohno, et Y. Kawazoe, *J. Phys. : Cond. Matter*, **7**, 7367 (1995).
- [24] B. H. Verbeek, G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mydosh, C. van Dijk, et B. D. Rainford, *Phys. Rev. B*, **22**, 5426 (1980).
- [25] G. Moraitis, H. Dreyssé, et M. A. Khan, *Phys. Rev. B*, **54**, 7140 (1996).
- [26] G. R. Harp, S. S. P. Parkin, W. L. O'Brien, et B. P. Tonner, *J. Appl. Phys.*, **76**, 6471 (1994).
- [27] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, et A. Moser, *Science*, **287**(5460), 1989 (2000).
- [28] T. P. Martin, *Physics Reports*, **273**, 199 (1996).
- [29] B. K. Teo et N. J. A. Sloane, *Inorg. Chem.*, **25**, 2315 (1986).
- [30] B. Raoult, J. Farges, M. F. de Feraudy, et G. Torchet, *Phil. Mag. B*, **60**, 881 (1989).
- [31] A. L. Mackay, *Acta Cryst.*, **15**, 916 (1962).
- [32] S. Ino, *J. Phys. Soc. Japan*, **27**, 916 (1969).
- [33] C. L. Cleaveland et U. Landmann, *J. Chem. Phys.*, **94**, 11 (1991).
- [34] L. D. Marks, *Phil. Mag. A*, **49**, 81 (1984).
- [35] C. Barreteau, M. C. Desjonquères, et D. Spanjaard, *Eur. Phys. J. D*, **11**, 395 (2000).
- [36] L. D. Marks, *Ultramicroscopy*, **18**, 445 (1985).
- [37] T. P. Martin, T. Bergmann, H. Gohlich, et T. Lange, *Chem. Phys. Lett.*, **176**, 343 (1991).
- [38] S. J. Riley, *J. Non Cryst. Solids*, **205**, 781 (1996).
- [39] O. Echt, K. Sattler, et E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1121 (1981).
- [40] I. A. Harris, R. S. Kidwell, et J. A. Northby, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2390 (1984).
- [41] M. Pellarin, B. Baguenard, J. L. Vialle, J. Lermé, M. Broyer, J. Miller, et A. Perez, *Chem. Phys. Lett.*, **217**, 349 (1994).

- [42] T. P. Martin, T. Bergmann, H. Gohlich, et T. Lange, *Chem. Phys. Lett.*, **172**, 209 (1990).
- [43] L. D. Marks, *Rep. Prog. Phys.*, **57**, 603 (1994).
- [44] J. A. Ascencio, M. Pérez, et M. José-Yacaman, *Surf. Sci.*, **447**, 73 (2000).
- [45] R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, et R. G. Osifchin, *Science*, **273**, 1690 (1996).
- [46] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaff, M. Shafigullin, I. Vezmar, et R. L. Whetten, *Chem. Phys. Lett.*, **266**, 91 (1997).
- [47] C. L. Cleveland et al, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1873 (1997).
- [48] Q. Wang, M. D. Glossman, M. P. Iñiguez, et J. A. Alonso, *Phil. Mag. B.*, **69**, 1045 (1994).
- [49] J. P. K. Doye et D. J. Wales, *J. Chem. Soc. and Faraday Trans.*, **93**, 4233 (1997).
- [50] J. Pillardy et L. Piela, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11805 (1995).
- [51] J. P. K. Doye, D. J. Wales, et R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **103**, 4234 (1995).
- [52] J. P. K. Doye et D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.*, **247**, 339 (1995).
- [53] F. Dassenoy *Nanoparticules mono- et bi-métalliques à base de platine, cobalt et ruthénium. Etude structurale par microscopie électronique à haute résolution et diffusion des rayons X aux grands angles* Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, (1999).
- [54] B. K. Teo, A. Strizhev, R. Elber, et H. Zhang, *Inorg. Chem.*, **37**, 2482 (1998).
- [55] N. Marsot *Croissance et structure des couches minces magnétiques* Thèse de doctorat, Université d'Orsay, Paris XI, (1999).
- [56] R. W. G. Wyckoff, In *Crystal Structures*, Interscience publishers, 1965; Vol. 1; page 10; 2 ed.
- [57] fiche JCPDS n°15 0806.
- [58] C. G. Granqvist et R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.*, **47**, 2200 (1976).
- [59] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, et G. C. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.*, **76**, 6316 (1994).
- [60] J. Jiao, S. Seraphin, X. Wang, et J. C. Withers, *J. Appl. Phys.*, **80**, 103 (1996).
- [61] Y. Saito et M. Masuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5594 (1995).
- [62] O. Kitakami, H. Sati, Y. Shimada, F. Sato, et M. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **56**, 13849 (1997).
- [63] D. P. Dinega et M. G. Bawendi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1788 (1999).

- [64] S. Sun et C. B. Murray, *J. Appl. Phys.*, **85**, 4325 (1999).
- [65] S. Sun, C. B. Murray, et H. Doyle, *Advanced Hard and Soft Magnetic Materials Symposium*, page 385 (1999).
- [66] V. F. Puentes, P. Alivisatos, et K. M. Krishnan, *Magnetic Storage Systems Beyond 2000 and Proceedings of the NATO Advanced Study Institute*, page 381 (2001).
- [67] V. F. Puentes et K. M. Krishnan, *IEEE Transactions on Magnetics*, **37**, 2210 (2001).
- [68] M. Giersig et M. Hilgendorff, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **32**, L111 (1999).
- [69] F. Dassenoy, M. J. Casanove, P. Lecante, M. Verelst, E. Snoeck, A. Mosset, T. O. Ely, C. Amiens, et B. Chaudret, *J. Chem. Phys.*, **112**, 8137 (2000).
- [70] S. Dennler, M. Fromen, F. Dassenoy, J. Morillo, P. Lecante, et M. J. Casanove *en cours*.
- [71] D. J. Wales, L. J. Munro, et J. P. K. Doye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **5**, 611 (1995).
- [72] V. A. Borodin et V. M. Manichev, *Phys. Rev. B*, **54**, 15747 (1996).
- [73] B. W. V. de Waal, *J. Non-Cryst. Solids*, **189**, 118 (1995).
- [74] fiche JCPDS n°05 0685.
- [75] H. Q. Sun, Y. Ren, Y. H. Luo, et G. W. Wang, *Physica B*, **293**, 260 (2001).
- [76] Y. Jinlong, D. Kaiming, X. Chuanyun, et W. Kelin, *Physica status solidi B*, **195**, 549 (1996).
- [77] Y. Jinlong, F. Toigo, et W. Kelin, *Phys. Rev. B*, **50**, 7915 (1994).
- [78] C. Barreteau, R. Guirando-Lopez, D. Spanjaard, M. C. Desjonquères, et A. M. Oles, *Phys. Rev. B*, **61**, 7781 (2000).
- [79] R. Choukroun, D. de Caro, B. Chaudret, P. Lecante, et E. Snoeck, *New J. Chem.*, **25**(4), 525–527 (2001).
- [80] C. H. Chien, E. Blaisten-Barojas, et M. R. Pederson, *J. Chem. Phys.*, **112**, 2301 (2000).
- [81] G. Rupprechter, K. Hayek, et H. Hofmeister, *Nanostructured Materials*, **9**, 311 (1997).
- [82] A. D. Logan, E. J. Braunschweig, A. K. Datye, et D. J. Smith, *Ultramicroscopy*, **31**, 132 (1989).
- [83] R. W. G. Wyckoff, In *Crystal Structures*, Interscience publishers, 1965 ; Vol. 1 ; page 11 ; 2 ed.
- [84] S. J. Pennycook, *J. of Microscopy*, **124**, 15 (1981).

-
- [85] X. Yan, H. Liu, et Y. Liew, *J. Mater. Chem.*, **11**, 3387 (2001).
- [86] S. Gao, J. Zhang, Y. F. Zhu, et C. M. Che, *New J. Chem.*, **24**, 739 (2000).
- [87] O. Vidoni, K. Philippot, C. Amiens, B. Chaudret, O. Balmes, J. O. Malm, J. O. Bovin, F. Senocq, et M. J. Casanove, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 3736 (1999).
- [88] C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, et M. J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7584 (2001).
- [89] F. Dassenoy, M.-J. Casanove, P. Lecante, C. Pan, K. Philippot, C. Amiens, et B. Chaudret, *Phys. Rev. B*, **63**(23), 5407 (2001).
- [90] B. Piveteau, M. C. Desjonquères, A. M. Oles, et D. Spanjaard, *Phys. Rev. B*, **53**, 9251 (1996).
- [91] D. R. Jennison et al, *J. Chem. Phys.*, **106**(5), 1856 (1997).
- [92] W. Koster et E. Horn, *Z. Metallkunde*, **43**, 444 (1952).
- [93] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Company Inc, New York Toronto London, 1958.
- [94] S. Oikawa, A. Shibata, S. Iwata, et S. Tsunashima, *J. Magn. Magn. Mat.*, **177-181**, 1273 (1998).
- [95] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, 1976.
- [96] <http://www.webelements.com/>.
- [97] L. Z. Mezey et J. Giber, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, 1569 (1982).
- [98] F. F. Abraham et C. R. Brundle, *J. Vacuum Sci. Technol.*, **18**, 506 (1981).
- [99] K. A. Ellison, P. R. Underhill, et W. W. Smeltzer, *Surf. Sci.*, **182**, 69 (1987).
- [100] fiche JCPDS n°85 1410.
- [101] fiche JCPDS n°34 0529.
- [102] C. J. Choi, X. L. Dong, et B. K. Kim, *Scripta Mater.*, **44**, 2225 (2001).
- [103] M. J. Casanove, P. Lecante, E. Snoeck, A. Mosset, et C. Roucau, *J. Phys. III France*, **7**, 505 (1997).
- [104] T. Uehori et al, *IEEE Transactions on Magnetism*, **14**, 852 (1978).
- [105] W. D. Corner, *J. Magn. Magn. Mat.*, **20**, 148 (1980).
- [106] J. H. Hsu, P. C. Kuo, et M. Y. Lin, *J. Appl. Phys.*, **69**, 4484 (1991).
- [107] Z. Chen, Q. Zhan, D. Xue, F. Li, X. Zhou, H. Kunkel, et G. Williams, *J. Phys. : Cond. Matter*, **14**, 613 (2002).
- [108] P. Villasenor-Gonzales, J. Dorantes-Davila, H. Dreyssé, et G. M. Pastor, *Phys. Rev. B*, **55**, 15084 (1997).

- [109] D. A. van Leeuwen, J. M. van Ruitenbeek, L. J. de Jongh, A. Ceriotti, G. Pacchioni, O. D. Häberlen, et N. Rösch, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1432 (1994).
- [110] R. H. Kodoma, C. L. Seaman, A. E. Berkowitz, et M. B. Maple, *J. Appl. Phys.*, **75**, 5639 (1994).
- [111] Y. W. Du, J. Wu, H. X. Lu, T. X. Wang, Z. Q. Qiu, H. Tang, et J. C. Walker, *J. Appl. Phys.*, **61**, 3314 (1987).
- [112] V. Dupuis, J. P. Perez, J. Tuaillon, V. Paillard, P. Mélinon, A. Perez, B. Barbara, L. Thomas, S. Fayeulle, et J. M. Gay, *J. Appl. Phys.*, **76**, 6676 (1994).
- [113] C. F. Kernizan, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, et G. C. Hadjipanayis, *Chem. Mater.*, **2**, 70 (1990).
- [114] Gandopadhyay et al, *Nanostruct. Mat.*, **1**, 77 (1992).
- [115] K. Kimoto et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2**, 702 (1963).
- [116] A. Tasaki et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **4**, 707 (1975).
- [117] V. P. Dravid, J. J. Host, M. H. Teng, B. Elliott, J. Hwang, D. L. Johnson, T. O. Mason, et J. R. Weertmann, *Nature*, **374**, 602 (1995).
- [118] J. M. Bonard, S. Seraphin, J. E. Wegrowe, J. Jiao, et A. Chatelain, *Chem. Phys. Lett.*, **343**, 251 (2001).
- [119] C. Estournès, T. Lutz, J. Happich, T. Quaranta, P. Wissler, et J. L. Guille, *J. Magn. Magn. Mat.*, **173**, 83 (1997).
- [120] K. Bridger, J. Watts, M. Tadros, G. Xiao, S. H. Liou, et C. L. Chien, *J. Appl. Phys.*, **61**, 3323 (1987).
- [121] Yokoi et al, *Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 1536 (1993).
- [122] Zang et al, *J. Mater Chem.*, **6**, 999 (1996).
- [123] C. Petit et M. P. Pileni, *J. Magn. Magn. Mat.*, **166**, 82 (1997).
- [124] M. T. Reetz et W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7401 (1994).
- [125] Becker et al, *J. Chem. Phys.*, **103**, 2520 (1995).
- [126] M. Rutnakornpituk, M. S. Thompson, L. A. Harris, K. E. Farmer, A. R. Esker, J. Riffle, J. Connolly, et T. G. S. Pierre, *Polymer*, **43**, 2337 (2002).
- [127] S. Ram, *Acta Mater.*, **49**, 2297 (2001).
- [128] M. P. Pileni, *New J. Chem.*, **19**, 693 (1998).
- [129] G. Schmid et al, *J. Soc. Chem. Commun.*, page 31 (1995).
- [130] M. Batzill, M. Sarstedt, et K. J. Snowdon, *Nanotechnology*, **9**(1), 20–29 (1998).

- [131] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, et T. P. Russell, *Science*, **290**(5499), 2126 (2000).
- [132] V. F. Puentes, K. M. Krishnan, et A. P. Alivisatos, *Science*, **291**, 2115 (2001).
- [133] X. Peng, L. Manna, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, et A. P. Alivisatos, *Nature*, **404**, 59 (2000).
- [134] X. Wu et Y. Tao, *Mat. Res. Bull.*, **37**, 2179 (2002).
- [135] N. Chen, W. Zhang, W. Yu, et Y. Qian, *Mat. Lett.*, **55**, 230 (2002).
- [136] K. Soulantica, A. Maisonnat, F. Senocq, M. C. Fromen, M. J. Casanove, et B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2984 (2001).
- [137] V. Repain, G. Baudot, H. Ellmer, et S. Rousset, *Mat. Sci. Eng. B*, **B96**(2), 178–187 (2002).
- [138] V. Repain, J. M. Berroir, S. Rousset, et J. Lecoœur, *Surf. Sci.*, **447**(1-3), L152–L156 (2000).
- [139] J. Lin, W. Zhou, et C. J. O'Connor, *Mat. Lett.*, **49**, 282 (2001).
- [140] C. J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell, et D. J. Schiffrin, *Nature*, **396**, 444 (1998).
- [141] M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3358 (2001).
- [142] M. P. Pileni, *Appl. Surf. Sc.*, **171**, 1 (2001).
- [143] B. Gates, D. Qin, et Y. Xia, *Adv. Mater.*, **11**, 466 (1999).
- [144] W. Shenton, D. Pum, U. B. Sleytr, et S. Mann, *Nature*, **389**, 585 (1997).
- [145] T. O. Ely, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Verelst, M. Respaud, et J. M. Broto, *Chem. Mater.*, **11**, 526 (1999).
- [146] D. de Caro, T. O. Ely, A. Mari, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J. M. Broto, et A. Fert, *Chem. Mater.*, **8**, 1987 (1996).
- [147] A. Duteil, R. Quéau, B. Chaudret, R. Mazel, C. Roucau, et J. S. Bradley, *Chem. Mater.*, **5**, 341 (1993).
- [148] F. Dassenoy, K. Philippot, T. O. Ely, C. Amiens, P. Lecante, E. Snoeck, A. Mosset, M. J. Casanove, et B. Chaudret, *New J. Chem.*, **22**, 703 (1998).
- [149] J. S. Bradley, E. W. Hill, S. Behal, C. Klein, B. Chaudret, et A. Duteil, *Chem. Mater.*, **4**, 1234 (1992).
- [150] T. O. Ely, C. Pan, C. Amiens, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M. J. Casanove, A. Mosset, M. Respaud, et J. M. Broto, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 695 (2000).
- [151] C. Pan, F. Dassenoy, M. J. Casanove, K. Philippot, C. Amiens, P. Lecante, A. Mosset, et B. Chaudret, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10098 (1999).

- [152] J. S. Bradley, E. W. Hill, C. Klein, B. Chaudret, et A. Duteil, *Chem. Mater.*, **5**, 254 (1993).
- [153] M. Respaud, J. M. Broto, L. Thomas, B. Barbara, H. Rakoto, M. Goiran, A. R. Fert, E. Snoeck, M. Verelst, P. Lecante, J. Osuna, T. O. Ely, C. Amiens, et B. Chaudret, *Mat. Sc. Forum*, **269**, 949 (1998).
- [154] C. T. Black, C. B. Murray, R. L. Sandstrom, et S. Sun, *Science*, **290**, 113 (2000).
- [155] J. P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, ed. Dunod, Paris, 1989.
- [156] P. Debye, *Ann. Physik*, **46**, 809 (1915).
- [157] Fit2d. A. P. Hammersley ; ESRF, BP 220, 38043 Grenoble, France.
- [158] programme 'absorb' basé sur les calculs de cromer, liberman et mcmaesters.
- [159] P. Bayle-Guillemaud, A. Barbier, et C. Mocuta, *Ultramicroscopy*, **88**, 99 (2001).
- [160] J. Thiele *Structure et propriétés magnétiques de couches minces de cobalt sur la face (111) du platine* Thèse de doctorat, Université Paris Sud, UFR scientifique d'Orsay, (1995).
- [161] E. A. Stern, *Comtemp. Phys.*, **19**, 289 (1978).
- [162] P. A. Lee, C. H. Citrin, P. Eisenberg, et B. M. Kinaid, *Rev. Mod. Phys.*, **53** (1981).
- [163] B. K. Teo et D. C. Joy, *Exafs spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1981.
- [164] E. A. Stern et S. M. Heald, *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol. 1B, E.E. Koch, North Holland Co., Amsterdam, New York, Oxford, 1983.
- [165] B. K. Teo et P. A. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 2815 (1979).
- [166] A. G. McKale, S. K. chan, B. W. Veal, A. P. Paulikas, et G. S. Kapp, *J. de Phys.*, **C-8**(47), 55 (1986).
- [167] A. G. McKale, G. S. Kapp, et S. K. Chan, *Phys. Rev. B*, **33**, 841 (1986).
- [168] S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, et M. J. Eller, *Phys. Rev. B*, **52**(4), 2995 (1995).
- [169] M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 322 (2001).
- [170] D. Zitoun, C. Amiens, B. Chaudret, M. C. Fromen, P. Lecante, M. J. Casanove, et M. Respaud, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6997 (2003).
- [171] D. Zitoun, M. Respaud, M. C. Fromen, M. J. Casanove, P. Lecante, C. Amiens, et B. Chaudret, *Phys. Rev. Lett.*, **89**(3), 037203-1 (2002).
- [172] J. Sanchez, J. L. Moran-Lopez, C. Leroux, et M. C. Cadeville, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **21**, L1091 (1988).

-
- [173] Vienna ab-initio simulation package. G. Kresse et J. Furthmüller ; Institut für Materialphysik, Universität Wien, Austria.
- [174] F. Cleri et V. Rosato, *Phys. Rev. B*, **48**, 22 (1993).
- [175] H. Sun, Y. Ren, et G. Wang, *Phys. Stat. Sol. B*, **225**, 301 (2001).
- [176] D. Tomanek, A. A. Aligia, et C. A. Balseiro, *Phys. Rev. B*, **32**, 5051 (1985).
- [177] J. Creuze *Des surfaces aux joints de grains : la ségrégation dans tous ses états* Thèse de doctorat, Université d'Orsay, Paris XI, (2000).
- [178] C. Mottet *Etude par simulation numérique d'agrégats libres mono- et bi-métalliques* Thèse de doctorat, Université Aix Marseille II, (1997).
- [179] S. Dennler, J. Morillo, et G. M. Pastor *soumis*.
- [180] D. Papageorgiou, I. Demetropoulos, et I. Lagaris, *Comput. Phys. Comm.*, **109**, 227 (1998).
- [181] Merlin optimization package, version 3.0.4 ; <http://nrt.cs.uoi.gr/merlin>.
- [182] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, et J. Kollar, *Surface Science*, **411**, 186 (1998).
- [183] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M. C. Fromen, M. J. Casanove, P. Renaud, et P. Zurcher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**(22), 4286 (2002).
- [184] E. Snoeck, R. E. Dunin-Borkowski, F. Dumestre, P. Renaud, C. amiens, B. Chaudret, et P. Zurcher, *Appl. Phys. Lett.*, **82**(1), 88 (2003).
- [185] F. Wang, H. Gu, et Z. Zhang, *Materials Research Bulletin*, **38**, 347 (2003).
- [186] A. R. Thölen, *Phil. Mag. A*, **53**(2), 259–276 (1986).
- [187] P. Lecante *Modélisation de l'ordre local dans des solides amorphes* Thèse d'état, Université Paul Sabatier, (1990).
- [188] D. T. C. et J. T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, 19.
- [189] G. Malet, C. Cabos, A. Escande, et P. Delord, *J. Appl. Cryst.*, **6**, 139 (1973).
- [190] G. D. Wignall, J. A. J. Jarvis, W. E. Munsil, et C. J. Pings, *J. Appl. Cryst.*, **7**, 366 (1974).
- [191] D. T. Cromer et J. B. Mann, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1892 (1967).
- [192] N. Norman, *Acta Cryst.*, **10**, 370 (1957).
- [193] Testlaxs (programme en fortran). P. Lecante ; CEMES/CNRS UPR 8011, Toulouse, France.
- [194] P. Lecante, A. Mosset, et J. Galy, *J. Appl. Cryst.*, **18**, 214 (1985).
- [195] J. C. Slater et G. F. Koster, *Phys. Rev.*, **94**, 1498 (1954).

- [196] C. Kittel, *Phys. Rev.*, **70**, 965 (1946).
- [197] W. F. Brown, *J. Appl. Phys.*, **29**, 470 (1958).
- [198] C. P. Bean et J. D. Livingstone, *J. Appl. Phys.*, **Supplement to vol.30**(4), 120S (1959).
- [199] M. Respaud, In *Thèse de Physique du solide, INSA de Toulouse*, 1997; chapter 1, page 35.
- [200] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, et G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1943 (1992).
- [201] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, et X. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 694 (1993).