

Colloque VIIA : Caractérisation couplée

Pascal ANDRÉAZZA¹, C. Andreazza-Vignolle¹, J. Penuelas¹, C. Mottet², H. Tolentino³, M. De Santis³

¹ Centre de Recherches sur la Matière Divisée, UMR 6619, CNRS - Université d'Orléans, 1bis rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2, France

² ICINaM, CNRS, Campus de Luminy, 13288 Marseille cedex 9, France

³ Institut Néel, CNRS - Université Joseph Fourier, 25 avenue des Martyrs - BP 166, 38042 Grenoble cedex 9, France

Transitions structurales de nanoparticules bimétalliques : une étude couplée entre diffusion aux petits angles et aux grands angles

L'élaboration d'agrégats d'atomes ou de nanoparticules de métaux de transition fait aujourd'hui l'objet de recherches actives tant d'un point de vue fondamental que des applications notamment dans les domaines de la catalyse, l'optique ou l'enregistrement magnétique. Ces particules sont des objets formés de quelques dizaines ou de quelques milliers d'atomes, de un à quelques nanomètres de diamètre. Dans cette gamme de tailles intermédiaires entre la molécule et la matière condensée, et où la portée des interactions est supérieure ou égale à la taille des objets, les nanoparticules peuvent présenter des géométries et des propriétés originales et uniques. D'un point de vue thermodynamique, l'arrangement des atomes peut différer de celui du solide et conduire à des structures de symétrie 5, telles que des icosaèdres ou des décaèdres, ou à un désordre structural à plus basse température que dans le massif. De plus dans le cas de systèmes bimétalliques, l'ajout d'un second métal complexifie la gamme de structures possibles (nanoalliages désordonnés ou ordonnés chimiquement, ségrégation de surface...). Cependant, en plus des effets de taille réduite, les caractéristiques morphologiques et structurales des nanoparticules sont profondément dépendantes de la méthode d'élaboration et des mécanismes cinétiques intervenant lors de leur formation. De plus, dû au grand rapport surface sur volume et à la grande réactivité de nombreux métaux de transition, le contact de telles particules avec leur environnement induit des modifications importantes de leur structure et de leurs propriétés.

Pour répondre à ces préoccupations et tenter de comprendre les mécanismes qui mènent à telle structure ou à telle autre, il est nécessaire d'utiliser des techniques d'investigation et des méthodes d'analyse adaptées à l'étude fine des nano-objets. Le couplage de techniques de diffusion des rayons X aux petits angles et aux grands angles en incidence rasante, GISAXS (Grazing incidence small-angle x-ray scattering) et GIXD (Grazing incidence x-ray diffraction), in situ et en temps réel permet d'accéder à un ensemble de caractéristiques (taille, morphologie et structure des nanoparticules) et à leur évolution pendant leur formation, tout en contrôlant leur environnement.

La diffusion aux petits angles révèle la mobilité d'atomes et de particules en terme d'évolution morphologique, alors que la diffusion aux grands angles mène à l'identification des structures. L'incidence rasante permet d'exalter la contribution des particules lorsqu'elles sont dispersées à la surface d'un substrat plan. Les analyses en ultravide (pour s'affranchir des effets d'environnement) et en temps réel, réalisées lors de la croissance et du recuit, ont montré des transitions morphologiques (icosaèdre/décaèdre) ou structurales (désordre/ordre ou ordre/désordre) en fonction de la température ou du mécanisme de croissance (croissance atome-par-atome ou

par coalescence) [1]. En particulier, l'exploitation des résultats de diffusion s'appuyant sur des simulations numériques de type Monte Carlo de structures de particules [2], permet de séparer les effets de mobilité d'atomes des effets de mobilité de particules dans les transitions structurales.

[1] J. Penuelas, P. Andreatza, C. Andreatza-Vignolle, H. C. N. Tolentino, M. De Santis, C. Mottet, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 115502.

[2] G. Rossi, R. Ferrando, C. Mottet, *Faraday Discuss.* 138 (2008) 193.