

# Phénomènes Ordre – Désordre dans les Nanoparticules de CoPt - Etudes Quantitatives par Microscopie Electronique -

D. Alloyeau<sup>a,b,\*</sup>, C. Ricolleau<sup>a</sup>, C. Langlois<sup>a</sup>, Y. Le Bouar<sup>b</sup>, A. Loiseau<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Matériaux et Phénomènes Quantiques (Univ. Paris 7 - CNRS), 2 place Jussieu, 75251 Paris

<sup>b</sup>Laboratoire d'Etude des Microstructures (ONERA - CNRS), B.P. 72, 92322 Châtillon Cedex

---

**Résumé** - Les nanoparticules magnétiques, de part leurs remarquables propriétés, sont l'une des solutions envisagées pour augmenter la densité de stockage de l'information. Le présent travail porte sur l'étude des effets de taille sur les propriétés thermodynamiques des nanoparticules de CoPt. A l'état massif, l'alliage équiatomique CoPt présente une transition de phase à 825°C, entre une phase quadratique ordonnée ( $L1_0$ ) qui possède une forte anisotropie magnétique et une phase cubique faces centrées (CFC) désordonnée à haute température [1]. Grâce au contrôle de la croissance des nanoparticules de CoPt synthétisées par ablation par laser pulsé (PLD), nous avons réalisé une étude quantitative des phénomènes d'ordre – désordre par Microscopie Electronique à Transmission (MET).

---

## 1. Synthèse de nanoparticules de taille, composition et structure contrôlées par PLD

Les nanoparticules de CoPt ont été élaborées par ablation par laser pulsé, en utilisant un laser excimer KrF ( $\lambda=248$  nm) dans un bâti ultra vide. Cette approche originale est basée sur la déposition alternée des atomes de cobalt et de platine depuis une phase vapeur obtenue par l'interaction d'un pulse laser avec la cible métallique correspondante. Cette technique permet d'avoir un contrôle fin des paramètres comme la taille, la forme, la densité, l'environnement local et la structure des particules formées. Ainsi, on acquiert une meilleure compréhension des propriétés physiques des nanoparticules.

Pour caractériser la structure et la forme de ces objets nanométriques nous avons utilisé la MET conventionnelle, la diffraction électronique quantitative et l'imagerie haute résolution. L'analyse EDX (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy*) a permis de déterminer la composition relative des alliages. Nous avons démontré que cette dernière varie de façon linéaire en fonction du paramètre cristallin, mesuré en diffraction électronique, suivant la loi de Vegard. Ce résultat nous a permis d'optimiser les conditions de synthèse de façon à obtenir des nanoparticules de composition ciblée et mesurable avec une précision de 2%.

Les propriétés thermodynamiques de nanoparticules d'environ 15 nm ont été étudiées au cours de recuits *in situ* dans un microscope. Les nanoparticules, après leur synthèse, sont dans une phase CFC hors équilibre comparée au diagramme de phase du CoPt à l'état massif. Ensuite, au dessus de 600°C les particules adoptent une structure  $L1_0$  ordonnée, alors qu'on retrouve la structure CFC désordonnée pour dès que la température est supérieure à celle de transition de phase (825°C). Les mécanismes de coalescence, qui font évoluer la morphologie de nanoparticules vers des agrégats de plus en plus gros, sont observés à partir de 710°C. Ces expériences nous ont éclairci sur la relation entre la température et les phénomènes cinétiques que sont la mise en ordre et la coalescence des particules. Nous avons pu ainsi optimiser les paramètres expérimentaux de synthèse afin d'élaborer des particules ordonnées ( $L1_0$ ) de taille calibrée sans recuit post-synthèse (Fig. 1) [2].

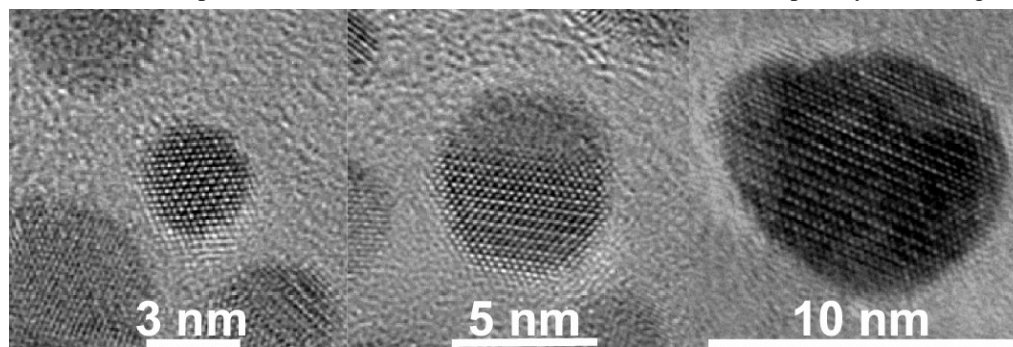


Figure 1 - Images haute résolution de nanoparticules de CoPt ordonnées  $L1_0$ , sans recuit post-synthèse, orientées selon la direction [110].

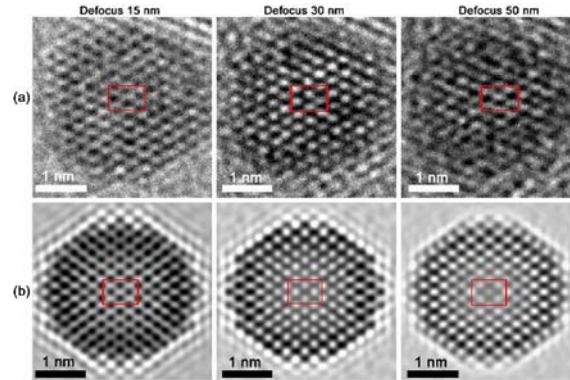
## 2. Effets de taille sur la mise en ordre

Afin d'observer des effets de taille sur les phénomènes d'ordre - désordre, nous avons recuit pendant une heure à 650°C, 700°C et 750°C, des échantillons de nanoparticules désordonnées ayant des tailles moyennes de deux et trois nanomètres. Nous avons tout d'abord constaté que les mécanismes de coalescence étaient très dépendants de la densité de particules sur le substrat. Lorsque celle-ci est faible, les particules étant alors plus isolées les unes des autres, les mécanismes de coalescence requièrent une température plus élevée ou un temps de traitement plus long. D'un point de vue structural, nous avons observé que les particules ayant conservé une taille inférieure à 2.9 nm ne s'ordonnaient pas au cours de ces traitements. Ce résultat est en accord avec les études théoriques et expérimentales que l'on peut trouver dans la littérature [3] et démontrent la diminution de la

---

\* Auteur à contacter : [alloyeau@onera.fr](mailto:alloyeau@onera.fr) – 01 46 73 48 90

température de mise en ordre lorsque la taille des particules décroît. De plus, les nanoparticules ayant la même taille dans le plan du substrat présentent des états structuraux différents. La microscopie électronique nous a permis d'apporter deux explications à ce phénomène. En utilisant des séries focales, nous avons montré que l'épaisseur des particules ordonnées (= 3 nm) était supérieure à celle des nanoparticules désordonnées (= 2 nm) (Fig. 2). Par ailleurs, des mesures EDX en mode nanosonde ont montré des inhomogénéités en concentration entre les particules dont la taille avait augmenté au cours du recuit et celles dont la taille a diminué. Ce gradient de concentration n'est pas présent sur les nanoparticules brut de fabrication et on a montré que les mécanismes de coalescence tendent à homogénéiser la concentration des particules. Ces inhomogénéités en concentration peuvent s'expliquer par une cinétique du mûrissement d'Oswald des nanoparticules différente pour le Platine et le Cobalt. Les phénomènes d'ordre - désordre dans une nanoparticule de CoPt lors d'un recuit sont fortement dépendants de l'évolution de sa morphologie 3D et de sa composition.

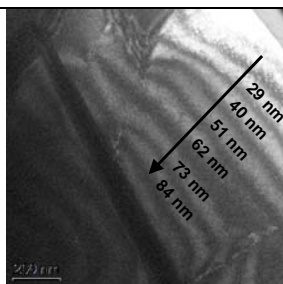


**Figure 2** - Série focale d'une nanoparticule désordonnée de 3 nm dans le plan d'observation, et de 2 nm d'épaisseur. (a) Série focale expérimentale ; (b) série focale calculée à partir d'une nanoparticule simulée.

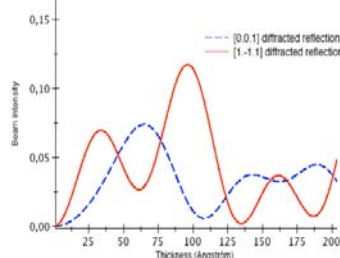
### 3. Etude quantitative du paramètre d'ordre

La morphologie à 3D des nanoparticules a été étudiée par tomographie électronique. Les particules ont une forme ellipsoïdale et facettée. Le rapport de leur hauteur sur leur diamètre moyen dans le plan du substrat diminue quand leur taille augmente. Les mesures de taille au cours de ces expériences de tomographie, corrélées aux résultats des séries focales et aux observations en section transverse, sont très efficaces pour déterminer l'épaisseur des particules. Cette valeur est un paramètre clef pour mesurer le paramètre d'ordre.

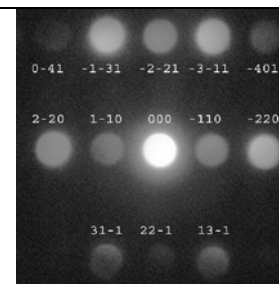
Nous travaillons actuellement sur la mesure quantitative du paramètre d'ordre. Nous avons mis au point une procédure sur un échantillon massif. La technique « weak beam », en géométrie à deux ondes a été utilisée pour mesurer le gradient d'épaisseur de l'échantillon (Fig. 3). Une diffraction, le plus proche des conditions d'axe de zone, est réalisée et les lignes de Kikuchi sont utilisées pour mesurer l'orientation du cristal avec une précision du dixième de degré. En corrélant des simulations de diffraction dynamique (Fig. 4) réalisées dans les mêmes conditions d'orientation que la diffraction expérimentale, nous avons montré qu'il est possible de déterminer précisément le paramètre d'ordre en comparant l'intensité des réflexions fondamentales et de surstructures. La corrélation, à 2% près, entre la valeur déterminée par diffraction électronique et celle déterminée par diffraction aux rayons X valide notre méthodologie de quantification et lui donne même une précision de mesure encore jamais atteinte par MET. Ce protocole expérimental est appliqué aux nanoparticules en utilisant une sonde électronique de taille nanométrique afin d'obtenir la diffraction d'une particule unique (Fig. 5). Ainsi, la mise à profit des développements de la microscopie quantitative nous permet de mesurer le paramètre d'ordre dans des objets de taille nanométrique.



**Figure 3** - Champs sombre réalisé sur un échantillon CoPt massif en conditions d'orientation g/4g. La flèche quantifie le gradient en épaisseur de la zone observée.



**Figure 4** - Simulation en théorie dynamique des profils d'intensité des réflexions diffractées 001 et 1-11 en fonction de l'épaisseur.



**Figure 5** - Diffraction électronique filtrée en énergie d'une particule de CoPt unique de structure  $L1_0$  orientée selon l'axe de zone [114].

- [1] Y. Le Bouar, A. Loiseau, A. Finel, Phys. Rev. B **68** (2003) 224203
- [2] D. Alloyeau, C. Langlois, C. Ricolleau, Y. Le Bouar, A. Loiseau, soumis à J. Applied Phys. (2006)
- [3] T. Miyazaki, O Kitakami, S Okamoto, Y. Shimada, Z. Akase, Y Murakami, D. Shindo, Y. K. Takahashi, K. Hono, Phys. Rev **72** (2005) 144419.