

# Synthèse de nanoparticules cœur-coquilles

## Etude par HRTEM et EFTEM

C. Langlois<sup>a,b\*</sup>, T. Oikawa<sup>c</sup>, P. Bayle-Guillemaud<sup>d</sup>, C. Ricolleau<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire 'Matériaux et Phénomènes Quantiques', Université Paris 7, 4 rue Elsa Morante, 75013 Paris

<sup>b</sup> Laboratoire de Physique du Solide, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris

<sup>c</sup> JEOL Ltd, 1-2 Musashino 3-Chome, Akishima, 196-8558 Tokyo, JAPAN

<sup>d</sup>DRFMC-CEA, 38000 Grenoble

**Résumé** – Cette étude porte sur l'élaboration sous ultra-vide de nanostructures bimétalliques cœur-coquilles, dont les propriétés physiques peuvent être ajustées principalement par le contrôle de la taille du cœur et de l'épaisseur de la coquille. L'imagerie haute résolution (HRTEM) et l'imagerie filtrée en énergie (EFTEM) ont permis d'identifier les paramètres structuraux expliquant la formation préférentielle de l'arrangement cœur-coquille. Nous avons montré que ce sont les morphologies particulières propres aux métaux nobles pour des tailles de particules en dessous de 10 nm, qui favorisent la croissance régulière de la coquille d'argent autour du cœur de cuivre.

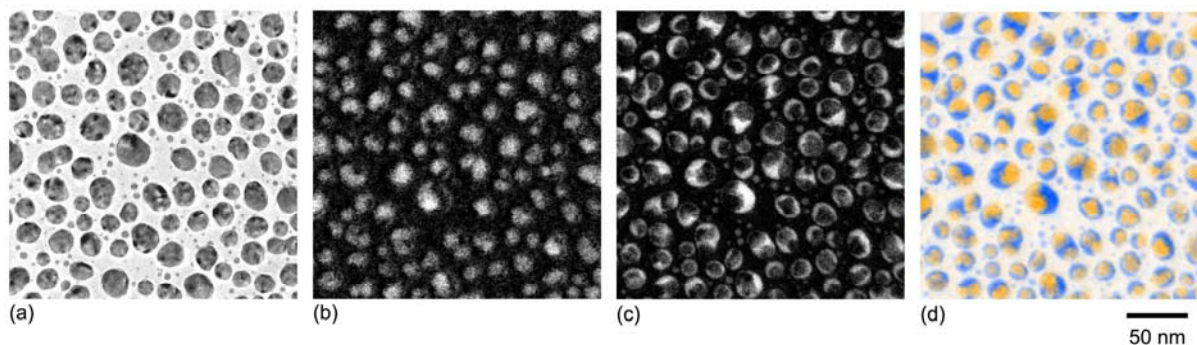
### 1. Introduction

Les systèmes bimétalliques nanostructurés, sous forme biphasée ou alliée, offrent une vaste gamme de propriétés nouvelles, étendant ainsi potentiellement les applications déjà nombreuses des nanoparticules monométalliques. En particulier, les nanostructures cœur-coquilles présentent des propriétés accordables en fonction principalement des deux métaux choisis, de la taille du cœur, de l'épaisseur de la coquille et du couplage structural liant le cœur et la coquille. Il devient possible alors de modifier et de contrôler par exemple les résonances plasmons de telles particules

Nous présentons dans cette étude la synthèse de nanoparticules CuAg (cœur de cuivre et coquille d'argent) par évaporation thermique séquentielle sous ultra-vide, directement sur le film de carbone d'une grille de microscopie électronique en transmission. L'imagerie haute résolution ainsi que l'imagerie filtrée en énergie nous ont permis de caractériser le système de manière quantitative, et par conséquent d'optimiser les paramètres de la croissance pour favoriser la formation de nanostructures cœur-coquilles.

### 2. Synthèse des nanoparticules cœur-coquilles CuAg

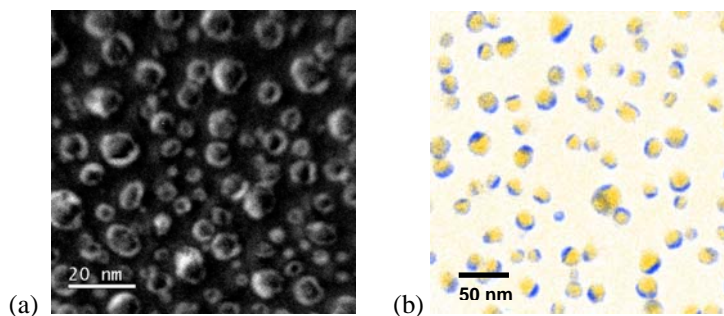
Dans un premier temps, les épaisseurs nominales de dépôts (épaisseurs équivalentes si un film continu se formait) ont été de 6 nm de cuivre et 3 nm d'argent (6@3), déposées sur un substrat de carbone amorphe chauffé à 400°C. Le processus opératoire consiste à évaporer tout d'abord le cuivre, ce qui permet la croissance des nanoparticules à la surface du substrat, et ensuite l'argent qui va diffuser à la surface et nucléer préférentiellement sur les nanoparticules de cuivre déjà formées. L'imagerie par filtrage en énergie des électrons nous a permis de dresser des cartographies chimiques des nanoparticules, comme celles présentées Figure 1.



**Figure 1** – Image en champ clair et cartographies chimiques du dépôt de CuAg 6@3 – (a) image en champ clair, (b) cartographie au seuil du cuivre, (c) cartographie au seuil de l'argent et (d) montage en fausses couleurs : cuivre en jaune et argent en bleu.

Il apparaît clairement sur ces images que les nanoparticules cœur-coquilles sont les plus petites de la distribution de tailles qui est assez large. Nous avons alors élaboré un second système avec moins de matière déposée, tout en gardant constant le rapport des épaisseurs nominales entre le cuivre et l'argent (2@1), ainsi que la température du substrat. La distribution de particules obtenue est décalée vers les faibles tailles et nous avons montré que la proportion de nanoparticules cœur-coquilles s'accroît de manière significative (Figure 2a) [1].

\* Auteur à contacter : cyril.langlois@paris7.jussieu.fr – Tel : 01 40 79 58 10

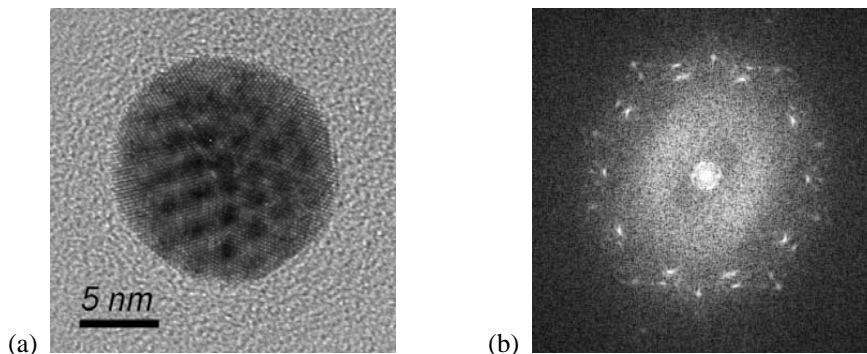


**Figure 2** – (a) Cartographie chimique au seuil de l'argent pour le système 2@1 élaboré à 400°C et (b) cartographie chimique (cuivre en jaune et argent en bleu) pour le système 2@1 – 500°C.

La tendance observée est confirmée sans ambiguïté à partir des observations menées toujours sur le système 2@1, mais élaboré avec une température de substrat de 500°C. Cette augmentation de la température du substrat lors du dépôt de cuivre a pour effet d'accroître la diffusion à la surface, et ainsi d'augmenter la taille des particules. La figure 2b présente une cartographie chimique du dépôt obtenu, où les configurations ségréguées de part et d'autre de la particule sont cette fois majoritaires, au détriment des structures cœur-coquilles.

### 3. Interprétation

Tout comme l'or et l'argent, le cuivre présente des transitions de morphologie en fonction de la taille des particules : icosaèdres en dessous de 5 nm (20 tétraèdres parfaits de structure CFC imbriqués de manière à former un polyèdre à 20 faces), décaèdres entre 5 et 10 nm (5 secteurs structurés CFC séparés par des macles avec défaut de fermeture) et sous des formes sans défauts (i.e. purement CFC) pour des tailles plus grandes [2]. La microscopie haute résolution nous a permis de confirmer ces transitions pour le cuivre pur et de corrélérer l'arrangement en cœur-coquille avec des tailles des cœurs de cuivre en dessous de 10 nm, correspondant au cuivre sous forme d'icosaèdres et de décaèdres. Ce sont les faces cristallines toutes identiques d'un icosaèdre et d'un décaèdre (faces (111)) qui expliquerait la formation préférentielle de cœur-coquilles pour ces morphologies particulières. Ainsi, la vitesse de croissance en épitaxie de la coquille d'argent est la même sur toutes ces faces, et conduit à la formation de nanoparticules avec une épaisseur de coquilles homogène. Les observations en haute résolution menées sur les nanoparticules les plus petites vont dans ce sens. Plusieurs cas de figure montrent que la croissance de la coquille suit parfaitement la morphologie du cœur de cuivre sous-jacent. La figure 3 montre un exemple d'une telle configuration.



**Figure 3** – (a) Nanoparticule icosaédrique cœur-coquille de CuAg et (b) spectre de puissance de (a).

### 4. Conclusion

Il ressort de notre étude que l'arrangement cœur-coquille est très fortement dépendant de la morphologie du cœur de cuivre déjà présent à la surface du substrat. L'étude se poursuit avec pour principale direction la confirmation de cette tendance par obtention de cartographies chimiques et d'images haute résolution sur particules uniques. Nous projetons d'utiliser les résultats et la méthodologie de cette étude pour développer des nanostructures cœur-coquilles magnétiques de CoAg. De la même manière que pour le système CuAg, la différence d'énergie de surface entre le cobalt et l'argent est telle que l'on s'attend à la formation de nanostructures cœur-coquilles.

### 5. Références

- [1] M. Cazayous, C. Langlois, T. Oikawa, C. Ricolleau, and A. Sacuto, *Cu-Ag core-shell nanoparticles: a direct correlation between micro Raman and electron microscopy*, Phys. Rev. B 73 (11), 113402 (2006)
- [2] C. Mottet, J. Goniakowsky, F. Baletto, R. Ferrando and G. Tréglia, *Modelling free and supported metallic nanoclusters: structure and dynamics*, Phase Trans. 77 (2004) 101-113