

Observation de l'ordre chimique dans des nanoparticules de CoPt, par microscopie électronique en transmission à haute résolution

Florent Tournus^{a,*}, Nils Blanc^a, Thierry Épicier^b, Véronique Dupuis^a

^a LPMC, UMR CNRS 5586, Université Lyon 1, Bât. L. Brillouin, 6 rue Ampère, 69622 Villeurbanne Cedex

^b MATEIS, UMR CNRS 5510, INSA de Lyon, Bât. B. Pascal, 7 av. J. Capelle, 69621 Villeurbanne Cedex

Résumé – Les agrégats de CoPt sont de bon candidats pour les applications de stockage magnétique haute densité, grâce à la très forte anisotropie magnétique attendue pour la phase L1₀ chimiquement ordonnée. La technique LECBD permet de synthétiser des agrégats de CoPt bien définis, d'une taille d'environ 2,5 nm, préformés en phase gazeuse et déposés en ultra-vide. La microscopie électronique en transmission à haute résolution se révèle être un outil de choix pour l'étude de ces nanoparticules : elle permet de déterminer leur structure et en particulier d'observer un contraste chimique, signature de la phase L1₀.

1. Introduction

Les alliages bimétalliques combinant des métaux 3d et 5d, comme par exemple le CoPt, sont de bons candidats pour l'obtention de nanoaimants stables à température ambiante [1], laissant entrevoir la possibilité de les utiliser pour le stockage magnétique à haute densité. La technique LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition) présente une alternative intéressante aux méthodes de synthèse chimiques de ce type de nanoparticules magnétiques [2, 3]. Ces nanoparticules font l'objet de nombreuses études à cause de la forte anisotropie magnétocristalline attendue pour la phase quadratique chimiquement ordonnée. Cette phase L1₀ de l'alliage CoPt, qui reste difficile à obtenir [4], permettrait ainsi de surmonter la limite superparamagnétique propre aux nanoparticules ferromagnétiques monodomains.

2. Étude par microscopie électronique en transmission : signature de l'ordre chimique

Dans le but de bien connaître leur structure avant de mesurer leurs propriétés, nous avons étudié des agrégats de CoPt par microscopie électronique en transmission (MET). La connaissance de la taille et de la forme des nanoparticules est d'une aide précieuse pour interpréter et comprendre des mesures magnétiques (XMCD ou SQUID) et structurales (XAS ou GISAXS). Nos observations ont révélé que les agrégats, d'un diamètre moyen de 2,5 nm, sont bien cristallisés, avec des formes bien définies laissant apparaître des facettes correspondant à des octaèdres tronqués habituellement obtenus dans le cas des cristaux fcc, faisant de ces nanoparticules des systèmes modèles pour l'étude des effets de surface.

Par ailleurs, il est essentiel de caractériser l'ordre chimique, finalement souvent peu connu, puisqu'il peut fortement modifier les propriétés physiques des nanoparticules. Alors que les agrégats après dépôts sont cristallisés dans la phase A1 chimiquement désordonnées, un contraste de type L1₀ a pu être observé avec des agrégats recuits sous vide. Pour savoir si l'apparition d'un contraste correspondant à des pics de diffraction d'intensité nulle dans le cas d'un cristal fcc est bien une preuve directe que les nanoparticules sont chimiquement ordonnées, il est nécessaire d'effectuer des simulations dynamiques d'images de microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR). Nous avons donc étudié l'effet de la mise en ordre chimique sur les images METHR, à l'aide du logiciel JEMS qui effectue des calculs dynamiques avec la méthode « multislice ». Les résultats montrent que pour des particules désordonnées, on ne peut pas voir de contraste de type L1₀ qui apparaîtrait comme un artefact. Dans le cas des particules ordonnées, le contraste chimique peut être observé uniquement si la particule est correctement orientée et pour des plages particulières de défocalisation. Les simulations sont en excellent accord avec les images METHR expérimentales (*cf.* figure 1), si bien qu'on peut affirmer que le contraste de type L1₀ observé prouve que les nanoparticules recuites sont chimiquement ordonnées. En revanche, même si la METHR représente une méthode univoque de détermination de l'ordre chimique de particules individuelles, particulièrement adaptée à de si petites tailles, la caractérisation d'assemblées de particules restera tributaire de la statistique d'observation (orientation des particules) et de la variabilité des caractéristiques cristallographiques des particules (taille, composition et ordre chimique).

Un contraste de type L1₀ a pu être observé pour différentes orientations cristallographiques et pour des particules de différentes tailles, jusqu'à des tailles de l'ordre de 2 nm de diamètre. Ce résultat peut-être confronté aux prédictions de modèles théoriques concernant la stabilité de la phase chimiquement ordonnée en fonction de la température et de la taille des nanoparticules.

Enfin, en perspective, nous montrerons des résultats récents concernant des dépôts d'agrégats de CoPt triés en masse (dispersion relative en taille inférieure à 10 %), à l'aide d'une nouvelle source à vaporisation laser équipée d'un déviateur électrostatique quadrupolaire. Nous montrerons également des résultats d'une étude sur l'effet des recuits pour des nanoparticules en matrice de carbone, en faisant apparaître les points forts de notre approche.

* Auteur à contacter : ftournus@lpmcn.univ-lyon1.fr – Tel : 04 72 43 19 96

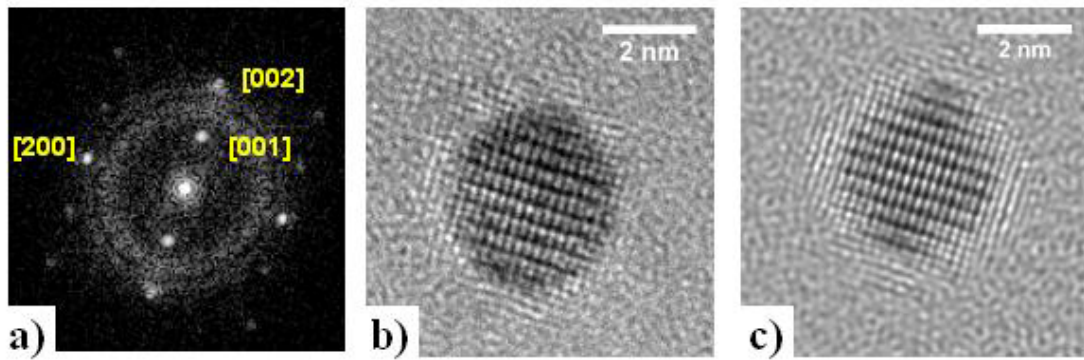


Figure 1 – Image METHR expérimentale d'un agrégat de CoPt déposé sur un film de carbone amorphe et recuit sous vide (b), avec la transformée de Fourier correspondant à l'image (a). Le pic [001] est la signature de l'ordre chimique dans la particule, correspondant à la phase $L1_0$. L'image METHR simulée (c) d'un agrégat parfaitement ordonné est en très bon accord avec l'image expérimentale.

3. Références

- [1] S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser, *Science* **287** (2000) 1989
- [2] V. Dupuis, L. Favre, S. Stanescu, J. Tuillon, E. Bernstein, A. Perez, *J. Phys. Cond. Mat.* **16** (2004) S2231
- [3] L. Favre, S. Stanescu, V. Dupuis, E. Bernstein, T. Épicier, P. Mélinon, A. Perez, *Applied Surface Science* **226** (2004) 265
- [4] A. Hannour, L. Bardotti, B. Prével, E. Bernstein, P. Mélinon, A. Perez, J. Gierak, E. Bourhis, D. Mailly, *Surface Science* **594** (2005) 1