

Structure et Déformations dans les nanoparticules Pt-Ag : un effet d'alliage ou de ségrégation ?

J. Pirat¹, C. Andreazza-Vignolle¹, P. Andreazza¹, C. Mottef², A. Lemoine^{1,3}, Y. Garreau³, A. Coat²

¹ Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures, Univ. Orléans, 1bis rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2, France.

² Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, Campus de Luminy, Marseille, France.

³ Synchrotron Soleil, L'Orme de Merisiers, Saint Aubin, 91192 Gif-sur-Yvette, France.

L'intérêt porté aux nano-objets, notamment les nanoalliages, est dû aux nombreuses propriétés physico-chimiques qui en découlent, elles-mêmes dues aux effets de réduction de taille des objets qui seraient trop simpliste de résumer au seul effet de surface. En effet, un autre effet apparaît, c'est celui de la quantité finie d'atomes qui en font des objets très différents du massif et de la surface infinie. Ces caractéristiques modifient en premier lieu la structure atomique et chimique des nanoalliages : l'arrangement des atomes, mais également les déformations internes induites par cette échelle nanométrique.

L'étude à l'échelle macroscopique de l'alliage Pt-Ag montre un diagramme de phase¹ intéressant mais complexe notamment à basse température : alliage ordonné uniquement à l'équiconcentration AgPt, une immiscibilité presque totale du côté riche en Pt mais partielle à forte concentration en Ag. Concernant le nanoalliage Pt-Ag, la réduction de taille peut modifier la stabilité des alliages ordonnés, ou induire une ségrégation entre les deux éléments pour former une particule de type cœur-coquille, janus-like... Trois forces principales permettent de prédire la nature d'une structure (alliage, ségrégation, etc) : la différence de taille et d'énergie de surface entre les deux éléments et aussi l'énergie de mélange entre les différents atomes. Dans le cas de Pt-Ag, des calculs basé sur la méthode Monte Carlo², prenant en compte ces forces motrices, ont tendances à prédire une ségrégation cœur(Pt)-coquille(Ag), en compétition avec un effet de mélange selon la composition. Notre objectif fut donc de déterminer expérimentalement, si la phase d'alliage du massif est stable à l'échelle de quelques nanomètres et si l'état de déformation d'une telle particule favorise ou non sa stabilité.

Les nanoalliages Pt-Ag sont préparés en co-dépôt sous ultravide par évaporation des deux éléments. Celui-ci subit ensuite un traitement thermique de manière à obtenir des nanoparticules proche de leur état d'équilibre. La structure et la morphologie du système ont pu être observées *ex situ* par microscopie électronique à haute résolution spatiale et chimique notamment en mode HAADF montrant une phase d'alliage L11 (alternance de plans Ag puis Pt dans la direction [111]) avec une déformation rhomboédrique très marqué, mais aussi une ségrégation cœur-coquille pour certaines particules comme prédit par les études théoriques. La croissance et la mise en ordre ont également été suivies *in situ* en ultra vide et en temps réel sur la ligne de lumière SIXS du synchrotron SOLEIL par diffusion X en incidence rasante.

1. M H. F. Sluiter, et al, *Ab initio calculation of the phase stability in Au-Pd and Ag-Pt alloys*, Phys. Rev. B, 73, 174204, 2006

2. K. Yun et al, *Monte Carlo simulations of the structure of Pt-based bimetallic nanoparticles*, Acta materiala 60,12, 4908-4916, 2012