



	Experiment title: EFFET DE TAILLE SUR LA STRUCTURE D'AGREGATS SUPPORTES Co-Pt	Experiment number: 32.03 633
Beamline: BM32	Date of experiment: from: 07/09/05 to: 13/09/05	Date of report: 28/09/05 <i>Received at ESRF:</i>
Shifts: 18	Local contact(s): H. Tolentino, M. De Santis	
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): P. Andreazza, N. Bouet (PhD student), J. Penuelas (Master student) CRMD CNRS-Université d'Orléans – 45071 Orléans		

French CRG Report:

En plus de leur intérêt dans le domaine du stockage magnétique d'informations, le système Co-Pt est particulièrement intéressant car à la différence d'autres alliages du type Rh-Pt par exemple, ces deux éléments ont une tendance à l'ordre avec l'existence de 3 phases ordonnées : CoPt tétragonale $L1_0$ et Co_3Pt et $CoPt_3$ cfc $L1_2$, avec une gamme très large de coexistence avec des solutions solides cubiques désordonnées. En agrégats, ces structures ont des probabilités de formation qui sont très dépendantes de la taille, de la forme d'équilibre (icosaèdre ou cuboctaèdre/wulff tronqué) et de la température. Mais aucune mesure expérimentale n'avait encore été réalisée in situ sur des clusters de CoPt dont la formation n'a été régie que par des considérations thermodynamiques ou cinétiques et non pas par l'influence du support, de l'atmosphère ou de la matrice.

Notre but était donc de s'affranchir de l'influence de l'oxygène ou des effets de matrice, et de déterminer les effets réels de frustration géométrique et de taille finie des agrégats bimétalliques sur leur structure. Nous avons donc **suivi *in situ* en ultra-vide l'évolution de la morphologie et de la structure d'agrégats bimétalliques Co-Pt supportés sur a-C/SiO₂ dans une gamme de composition plutôt riche en Pt : Co₂₅Pt₇₅ et Co₅₀.Pt₅₀, pendant la croissance ou le recuit.**

Pour cela, nous avons couplé pendant l'évolution (croissance ou recuit) des mesures en temps réel de diffraction des rayons X en incidence rasante pour obtenir l'organisation atomique (structure) et des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante pour la morphologie des agrégats (taille, densité, forme). La mise en œuvre simultanée des deux techniques n'est pas aisée et demande une optimisation lourde des réglages d'alignements mais est riche en informations.

Nous présentons dans ce rapport, très préliminaire, les premières conclusions concernant ces expériences. Nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'évolution en recuit de 300°C à 630°C et en croissance en température à 500°C des compositions Co₅₀.Pt₅₀ avec une bonne précision sur la composition (grâce à une étape préliminaire de calibration des sources avant faisceau). Une première analyse des résultats montre une évolution très différente en terme de taille et de densité de clusters en recuit ou en croissance.

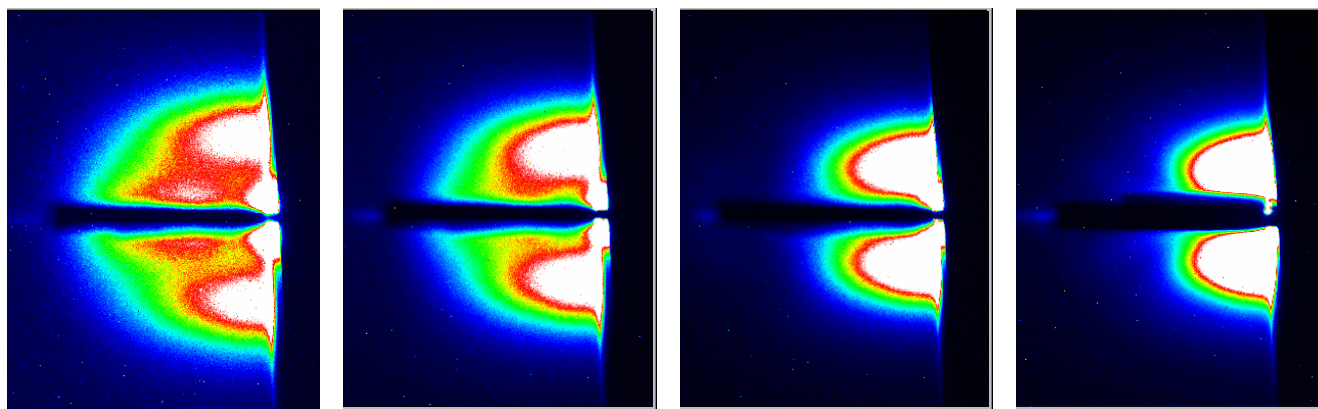


Fig.1 :

Les mesures en GISAXS présentent systématiquement un lobe de corrélation (symétrique) caractéristique d'une distance moyenne uniforme entre les clusters sur toutes les mesures, avec une saturation très rapide dans les expériences de croissance à 500°C, alors que pour les expériences de croissance à température ambiante puis de recuit, l'évolution de la densité de clusters est plus lente et permet de suivre avec précision l'étape de nucléation jusqu'à la saturation (fig 1). L'étude des morphologies est en cours.

Pour des évolutions très rapides, notre souhait, dans le temps de faisceau impartis, de suivre simultanément la diffraction et le GISAXS a été un handicap qui a limité le nombre d'acquisitions notamment dans les premiers stades.

Mais les résultats les plus intéressants sont ceux liés aux mesures de diffraction qui montrent sans ambiguïté une différence de comportement structural. En effet, alors que en croissance en température, la structure de clusters est du type fcc (fig.2) avec certainement une morphologie du type cuboctaédre (à confirmer par l'analyse et la simulation des images 2D de GISAXS), par contre en croissance à l'ambiante et même après recuit, la structure est plutôt de type icosaédrique ou décaédrique (fig.3), car la forme des contributions très proche des intensités simulées pour ces deux structures (un affinement est en cours). Ces structures qui minimisent l'énergie de surface par la formation de facettes de type (111) sont plutôt stables pour des agrégats de petites tailles et ont rarement été rencontrées pour des agrégats d'alliages ou pour des agrégats supportés obtenus par dépôts d'atomes.

Une croissance dans une composition prévue $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ a également été réalisée, mais la calibration des sources n'étant pas optimisée pour cette composition, les résultats ne correspondent pas à cette composition mais à une composition plus riche en platine.

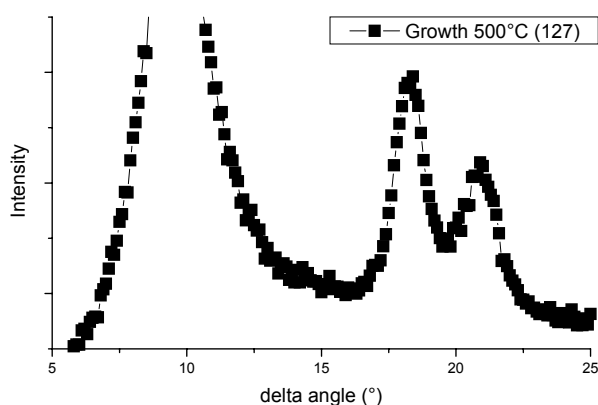


fig .2 :

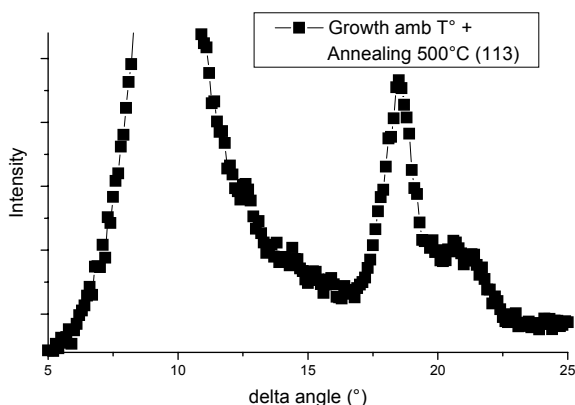


fig.3 :

Finalement, aucune transition structurale de la phase fcc désordonnées vers la phase L1_0 tétragonale CoPt n'a été mise en évidence en croissance en température à 500°C ou en recuit jusqu'à 630°C. En revanche, il apparaît clairement que pendant la croissance, la température de substrat modifie la structure, au moins, en favorisant la structure fcc à 500°C et la structure décaédrique ou icosaédrique à l'ambiante, en la conservant même après recuit. Les prédictions énergétiques montrent clairement que les structures icosaédriques sont incompatibles avec une mise en ordre de type tétragonale, ce qui n'est pas le cas pour des mises en ordre de type cubique L1_2 dans les compositions Co_3Pt et CoPt_3 (en projet).