

UNIVERSITE DE LA MEDITERRANEE (AIX-MARSEILLE II)
FACULTE DES SCIENCES DE LUMINY
163 Avenue de Luminy, 13288 Marseille Cedex 9

THESE

Présentée par

Maxence Marsault

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LA MEDITERRANEE

Spécialité : Science des matériaux

**Réseaux réguliers d'agrégats mono et bimétalliques sur
des substrats d'alumine nanostructurée**

Soutenue le 5 février 2010

devant le jury composé de :

Mr. C. Becker (Président)
Mme. S. Rousset (Rapporteur)
Mr. U. Heiz (Rapporteur)
Mr. C. Henry (Directeur de thèse)
Mr. G. Sitja (Tuteur)

Thèse préparée au
Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille
CINaM-CNRS, Campus de Luminy, Case 913, 13288 Marseille Cedex 9

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement Claude Henry directeur du laboratoire CINaM, pour avoir dirigé et encadré ces travaux de thèse. Je souhaite saluer la confiance qu'il m'a portée tout au long de ces trois années de thèse. Il m'a permis de participer à de nombreux meeting en tant que conférencier.

Je tiens à remercier également Conrad Becker d'avoir présidé mon jury de thèse, Sylvie Rousset et Ulrich Heiz pour avoir accepté d'être rapporteurs du manuscrit de thèse.

Ecrire les remerciements est pour moi un moment très particulier qui me permet de revivre en parcourant avec un autre regard ces trois années passées. Mes pensées se portent tout naturellement vers Guido Hamm. Bien qu'il ne soit plus présent au sein de notre équipe, je tiens par ces quelques lignes à le remercier pour m'avoir transmis au court de mon stage de Master 2, son savoir sur le STM et sur le film d'alumine. J'ai un grand plaisir à exprimer ma sympathie à toute l'équipe « Agrégats ». Je pense à Georges Sitja, tuteur de ma thèse mais surtout ami. Je le remercie pour son soutien, sa disponibilité mais surtout pour ces grandes qualités humaines. J'ai un grand plaisir à me souvenir de nos longues conversations. Je souhaite maintenant remercier toute les personnes du laboratoire CINaM, tout particulièrement Michel Dayez (Michounet) pour sa disponibilité, son aide dans la réalisation de ces travaux et sa bonne humeur, Christine Mottet pour sa gentillesse et sa disponibilité, Daniel Ferry voisin de salle de manip et à ses heures perdues sauveteur d'échantillons tombés dans la manip, Frédéric Leroy partenaire de manip GISAXS, Francis Quintric, Fabien Rosier, Maxime Bertoglio, Jean-Pierre Astier, Alain Ranguis, Marion, Martiane, Sion et bien d'autres.

Enfin, je terminerai ces remerciements par des pensées les plus chaleureuses envers mes amis de longue date Fabien et Seif, ma famille, mes parents Marie-José et Guy, mes frères Damien et Florian et ma moitié, la femme qui partage ma vie, Magali. Je les remercie du fond de mon cœur pour leurs soutiens au quotidien, pour le courage qu'ils m'ont donné dans les moments difficiles. Je les remercie pour tout ce qu'ils m'ont apporté et qu'ils continuent à m'apporter.

Table des matières

Introduction générale.....	4
1. Généralités sur la croissance organisée et les films d'oxyde	7
1.1 Introduction sur la croissance.....	7
1.2 Organisation des agrégats sur les surfaces	8
1.2.1 Généralités.....	8
1.2.2 Effet de la température sur la croissance auto-organisée	12
1.3 Les surfaces d'alumine nanostructurée	14
1.3.1 Généralités	14
1.3.1.1 Les films ultraminces d'oxyde	14
1.3.1.2 Film d'alumine sur Ni ₃ Al(111)	14
1.3.2 Substrat Ni ₃ Al(111).....	15
1.3.3 Structure du film Al ₂ O ₃ /Ni ₃ Al(111)	16
1.3.3.1 Propriétés électroniques	17
1.3.3.2 Structure du film en STM et AFM	18
1.4 Croissance d'agrégats sur Al ₂ O ₃ /Ni ₃ Al(111)	21
1.4.1 Généralités	21
1.4.2 Mesures des tailles et des hauteurs des particules en STM.....	23
1.4.2.1 Mesure de la taille latérale	23
1.4.2.2 Mesure de la hauteur	24
1.5 Conclusion.....	26

2. Méthodes et dispositifs expérimentaux	27
2.1 La microscopie à effet tunnel	27
2.1.1 Le principe de la microscopie à effet tunnel	27
2.1.2 Application à la topographie	28
2.1.3 Evaluation du courant tunnel : Modèle de Tersoff et Hamann	29
2.2 Bâti expérimental	31
2.2.1 L'enceinte ultravide de préparation	31
2.2.2 L'enceinte ultravide de caractérisation STM	32
2.2.3 Fabrication des pointes-sondes	34
2.2.4 L'électronique de régulation et d'acquisition	36
2.3 Préparation des échantillons	37
3. Croissance auto-organisée de particules de Pd sur Al₂O₃/Ni₃Al(111)	39
3.1 Etude de la croissance de Pd sur Al ₂ O ₃ /Ni ₃ Al(111)	39
3.1.1 Dépôt à 320 K	39
3.1.2 Elaboration de réseaux réguliers de nanoparticules de palladium : contrôle de leur taille moyenne	42
3.1.2.1 Influence du taux de recouvrement sur la nucléation et la croissance du palladium	42
3.1.2.2 Coalescence statique ou dynamique des agrégats de palladium	46
3.1.2.3 Croissance couche par couche des agrégats de Pd	47
3.2 Stabilité thermique d'un réseau de nanoparticules de palladium	48
3.2.1 Etude réalisée pour un dépôt de 0,15 MC de Pd	48
3.2.2 Modèle de la sphère tronquée	50
3.2.2.1 Sans perte de matière après un recuit à 1000 K	52
3.2.2.2 Avec perte de matière après un recuit à 1000 K	53
3.2.2.3 Discussion	53
3.2.3 Phénomène de diffusion des atomes de palladium	54
3.2.3.1 Dépôt de 0,15MC de Pd recuit à 670 K	54
3.2.3.2 Dépôt de 1MC de Pd recuit à 670 K	57
3.2.3.3 Discussion	57
3.3 Conclusion	58

4. Etude de la nucléation et de la croissance de particules de Au sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$.	61
4.1 Etude de la croissance de Au sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$	61
4.2 Stabilité thermique	63
4.3 Conclusion.....	66
5. Elaboration de réseaux réguliers de particules bimétalliques AuPd sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$.	67
5.1 Etude de la croissance de Au sur un réseau organisé de nanoparticules de Pd sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$	67
5.1.1 Croissance de Au sur Pd.....	67
5.1.2 Elaboration de réseaux réguliers de nanoparticules bimétalliques AuPd	69
5.1.2.1 Contrôle de la composition chimique et de la taille des nanoparticules AuPd.....	69
5.1.2.2 Effet de taille ou de composition sur la diminution de la densité de nanoparticules AuPd	72
5.2 Etude de la stabilité thermique d'un réseau organisé de particules bimétalliques AuPd	73
5.2.1 Discussion	75
5.3 Etude de la croissance de Pd sur un film pré-recouvert par des particules de Au sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$	76
5.4 Conclusion	79
Conclusion et perspectives	81
Références bibliographiques	85

Introduction générale

Depuis la définition du concept de la catalyse introduite en 1835 par Jöns Jacob Berzelius [1], la catalyse occupe de nos jours une place importante dans différents domaines industriels, surtout la catalyse hétérogène qui joue un rôle prépondérant dans plusieurs secteurs comme le raffinage du pétrole brut, la synthèse organique, la dépollution, etc.

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique, sans être altérée. En catalyse hétérogène, les catalyseurs sont généralement solides et les réactifs gazeux. La réaction a lieu à l'interface entre le solide et le gaz.

En ce qui concerne de la catalyse hétérogène par des métaux, les catalyseurs modernes sont généralement composés de plusieurs éléments dont leur proportion est choisie de sorte à optimiser la réaction chimique et par conséquent son activité (vitesse de réaction), sa sélectivité (obtention d'un seul produit). Cette optimisation est principalement basée sur des méthodes empiriques. En fait, même si le principe de la catalyse hétérogène est connu, actuellement il n'est pas possible de décrire précisément les mécanismes qui prennent place durant la réaction catalytique. En effet, la complexité des catalyseurs réels (particules métalliques de tailles nanométriques supportées par des poudres d'oxyde) utilisés dans l'industrie pour catalyser des réactions dont les réactifs sont à l'état gazeux rend difficile leur caractérisation. Par conséquent, beaucoup de paramètres importants dans la compréhension de la réaction catalytique restent inconnus comme la morphologie de la surface, des particules, etc.

Pour contourner cette difficulté des études sur des réactions simples ont été entreprises sur des « catalyseurs modèles ». Introduit durant la fin des années 60, les « catalyseurs modèles » sont élaborés à partir de surfaces étendues de monocristaux de matériaux catalytiques (ex : métaux de transition comme Pt ou Pd), préparés le plus souvent sous

ultravide [2]. Ils peuvent être complètement caractérisés par de nombreuses techniques de science des surfaces permettant de connaître en détail leur structure atomique, leurs propriétés électroniques et leurs propriétés catalytiques. C'est en ce sens que le mécanisme de certaines réactions catalytiques comme l'oxydation du CO [3], la synthèse du méthanol [4] ou de l'ammoniac [5] ont pu être comprises et élucidées (le récent prix Nobel de chimie attribué en 2007 à G. Ertl est en grande partie dû à sa contribution majeure dans deux de ces réactions).

Cependant plusieurs interrogations restent en suspend : ces mécanismes étudiés sous ultravide peuvent-ils être étendus à des conditions réelles de catalyse fonctionnant à pression atmosphérique ou haute pression (ex : la synthèse de l'ammoniac se fait à 200 bar). Ce problème est généralement appelé « pressure gap », il peut être maintenant abordé grâce aux techniques de caractérisation in-situ sous pression [6]. De plus, qu'y a-t-il de commun entre les particules métalliques supportées par des oxydes utilisés dans l'industrie et les monocristaux métalliques?

Effectivement, les monocristaux métalliques ne permettent pas de mettre en évidence le rôle de deux paramètres importants des catalyseurs réels : la taille finie des particules métalliques et la présence du support (un oxyde le plus souvent). Les particules métalliques possèdent des propriétés spécifiques (morphologie, structure électronique, etc.) qui peuvent modifier considérablement leurs réactivités. De plus, la présence du support joue un rôle important sur la diffusion des réactifs. Ces nouvelles limitations appelées « material gap » ont été contournées par l'élaboration d'un nouveau type de catalyseur modèle : le « catalyseur modèle supporté ». Il est constitué, la plupart du temps, d'agrégats métalliques de taille nanométrique supportés par une surface plane d'oxyde, qui peut être un cristal massif ou un film mince recouvrant un métal. Le plus souvent, les particules métalliques sont élaborées par dépôt atomique sous ultravide sur une surface propre et doivent avoir une dispersion de taille aussi faible que possible afin de connaître précisément l'effet de ce paramètre sur la réactivité [7-10]. Ainsi, pour illustrer l'importance de la taille des particules sur la réaction catalytique on peut évoquer le cas surprenant de l'or. En effet, inerte à l'état massif, l'or possède une réactivité étonnante lorsqu'il est finement dispersé sur une surface d'oxyde. Les travaux de M. Haruta sur l'oxydation du CO par Au/TiO₂ [11] montrent que l'activité de l'or augmente fortement lorsque la taille des particules diminue pour atteindre un maximum vers 3 nm. Les effets de taille observés peuvent avoir différentes origines comme la morphologie des particules, leurs propriétés électroniques, etc.

Sur des surfaces d'oxyde les processus de nucléation et de croissance des particules métalliques sont généralement gouvernés par les défauts de la surface. Il est donc assez

difficile d'avoir une taille et une distribution spatiale uniformes des particules sur la surface, à cause de la répartition aléatoire des défauts. Pour éviter ces problèmes, il est possible d'utiliser un réseau périodique de défauts comme gabarit pour obtenir une taille et une distribution spatiale des particules métalliques les plus uniformes possibles [12].

Récemment, il a été montré qu'un film ultramince d'alumine obtenu par oxydation à haute température d'un monocristal de $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ forme un réseau périodique de défauts de paramètre de 4,1 nm qui peut être utilisé comme gabarit pour la croissance de réseaux réguliers de particules métalliques avec une distribution de taille étroite [13].

La plus grande partie de ce travail de thèse a été consacrée à l'élaboration de réseaux organisés de nanoparticules mono et bi-métalliques sur des films ultraminces d'alumine nanostructurée. La nanostructure naturelle du film d'alumine nous a permis de contrôler indépendamment la taille, la composition chimique et la distribution spatiale des particules. Par ailleurs, une attention toute particulière a été portée sur l'étude de la stabilité thermique de ces réseaux afin de pouvoir les utiliser par la suite comme catalyseurs modèles.

Dans le premier chapitre, je présenterai une vue d'ensemble des différentes méthodes permettant d'organiser des particules sur des surfaces. Une étude détaillée sera apportée sur la croissance auto-organisée de nanoparticules sur un réseau de défauts en fonction de la température de croissance. Enfin, je discuterai des différents systèmes de films d'oxyde, ceci me permettra d'introduire le substrat utilisé durant ce travail de thèse.

Dans le chapitre 2, je décrirai les outils expérimentaux utilisés au cours de ces travaux ainsi que la méthode de préparation des échantillons.

Les chapitres 3 et 4 seront consacrés à l'étude de la nucléation et de la croissance de particules de palladium et d'or sur un film ultramince d'alumine nanostructurée. On verra que dans le cas du palladium on peut contrôler, grâce à l'auto-organisation des particules, la taille moyenne des agrégats.

Pour finir, le dernier chapitre mettra en évidence la possibilité d'élaborer des réseaux organisés de nanoparticules exclusivement bimétalliques AuPd, tout en contrôlant précisément leur taille et leur composition chimique.

Chapitre 1

Généralités sur la croissance organisée et les films d'oxyde

1.1 Introduction sur la croissance

D'un point de vue cinétique la croissance d'un matériau sur une surface peut être abordée en considérant les mécanismes physiques et/ou chimiques (diffusion, désorption, etc.) que peut subir les atomes lorsqu'ils sont déposés. On considère ici une croissance homogène, c'est-à-dire que tous les sites atomiques de la surface sont identiques. Les atomes arrivants sur la surface par dépôt peuvent subir différents événements, lesquels sont illustrés sur la figure 1.1, comme la diffusion, l'incorporation dans un agrégat déjà formé sur la surface, la formation d'un germe, la désorption, etc. Les mécanismes de diffusion des adatoms sur la surface permettent de définir un libre parcours moyen (distance moyenne parcourue avant désorption ou incorporation dans un germe).

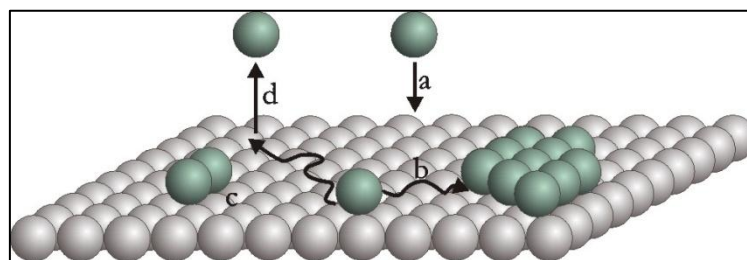


Figure 1.1: Processus de croissance, a) dépôt, b) croissance d'un îlot, c) formation d'un germe, d) désorption.

La quantité d'atomes arrivant sur la surface est décrite par le flux F exprimé en MC.s^{-1} . Les atomes adsorbés diffusent, c'est-à-dire qu'ils passent d'un site atomique à un autre. On peut exprimer la longueur de diffusion des adatoms sur la surface à partir du coefficient de diffusion [12] :

$$D = a_0^2 \frac{\nu_0}{4} \exp\left(\frac{-E_d}{k_b T}\right)$$

Où k_b est la constante de Boltzmann, T la température, ν_0 la fréquence d'essais, E_d l'énergie nécessaire à l'adatom pour passer d'un site atomique à un autre et a_0 la distance entre 2 sites d'adsorption voisins.

Pendant la diffusion un adatom peut rencontrer un autre adatom. Le germe ainsi formé peut être instable, auquel cas l'adatom continue de diffuser, ou stable pour être le germe d'un agrégat (nucléation puis croissance). On peut définir ainsi une taille critique pour la formation d'un germe, c'est-à-dire le nombre minimal d'atome nécessaire pour stabiliser le germe (i^*). Cette taille n'est pas fixe mais varie suivant la température.

Sur les surfaces homogènes, la nucléation et la croissance des particules sont aléatoires et la dispersion de taille large. On peut estimer que la distance typique entre deux particules varie selon le libre parcours moyen des adatoms sur la surface. Cette grandeur est proportionnelle à D/F . Ainsi l'augmentation du flux à température constante ou la diminution de la température à flux constant, entraînent l'augmentation de la densité de particules.

1.2 Organisation des agrégats sur les surfaces

1.2.1 Généralités

L'élaboration d'un « catalyseur modèle supporté » n'est pas simple et nécessite de contrôler différents paramètres. D'une part, à l'échelle centimétrique en réalisant un réseau de particules étendu sur toute la surface de l'échantillon et d'autre part, à l'échelle nanométrique : taille uniforme des particules, densité de particules élevée, réseau organisé, etc.

Dans ce paragraphe nous discuterons des différentes méthodes qui permettent d'organiser ou d'auto-organiser des particules sur des surfaces.

L'auto-organisation des particules peut être produite spontanément sur la surface grâce aux propriétés intrinsèques (physiques et chimiques) du système. Ainsi pour contrôler la nucléation et la croissance de nanoparticules métalliques supportées, il est possible d'utiliser

les défauts de la surface [14]. Ces défauts pourront servir comme centres de nucléation préférentiels. De ce fait, si la surface possède un réseau organisé de défauts (gabarit), la croissance des nanoparticules peut être également organisée si les conditions de croissance (température et flux) sont choisies de telle sorte que la longueur de diffusion des adatoms soit plus grande que la distance entre deux défauts plus proche voisins, on parle alors d'auto-organisation. Les surfaces peuvent posséder naturellement des défauts organisés en réseaux à 1 ou 2 dimensions, comme les surfaces vicinales [15], les reconstructions de surface [16], etc.

La nano-structuration des particules par auto-organisation a déjà été observée de nombreuses fois sur des surfaces métalliques [12]. Dans la littérature on trouve de nombreuses surfaces présentant naturellement un réseau organisé de défauts. Par exemple, la surface Au(111) possède une structure dite en « chevron » [17,18]. Cette reconstruction ($\sqrt{3} \times 22$) de la surface (111) forme un réseau régulier de sites atomiques spécifiques (le coude de la reconstruction) qui peuvent être utilisés comme sites de nucléation préférentiels. La figure 1.2 montre une image STM d'un dépôt de cobalt sur la surface d'or (111). Au début de la croissance, quelques atomes de cobalt se substituent aux atomes d'or situés au niveau de la dislocation de surface (coude de la reconstruction). Pour une quantité de matière suffisamment importante les germes de cobalt croissent et forment un réseau organisé de particules.

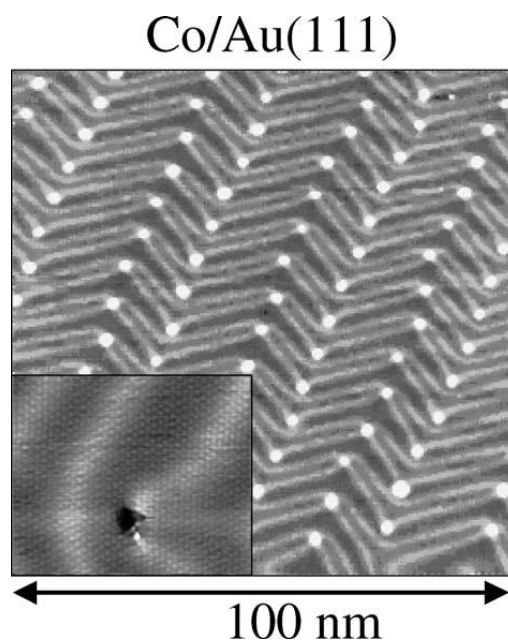


Figure 1.2: Image STM d'un dépôt 0,1 MC de cobalt sur la surface de Au(111). En insert : résolution atomique d'un dépôt de 0,005 MC de cobalt sur la surface de Au(111) [17].

Toutefois, d'autres approches permettent de nanostructurer la surface. C'est le cas pour la croissance de films métalliques, où la différence de paramètre de maille entre le substrat et le film conduit dans de nombreux cas à la formation d'un réseau régulier de dislocations. Un exemple qui a été étudié en détail est le système Ag/Ag(2MC)/Pt(111) [19]. En raison du désaccord paramétrique entre l'argent et le platine, la croissance des 2 couches d'argent sur la surface (111) du platine donne lieu après un recuit à 800 K, à la formation d'un réseau de dislocations. Le dépôt d'atomes d'argent sur ce substrat à basse température (100 K et 130 K) résulte en une croissance organisée des particules (figure 1.3 b). Dans ce cas, la température permet de confiner les adatoms d'argent dans les cellules triangulaires délimitées par les lignes de fautes d'empilement (figure 1.3 a). On verra dans le paragraphe 1.2.2 l'importance de la température sur la croissance des particules.

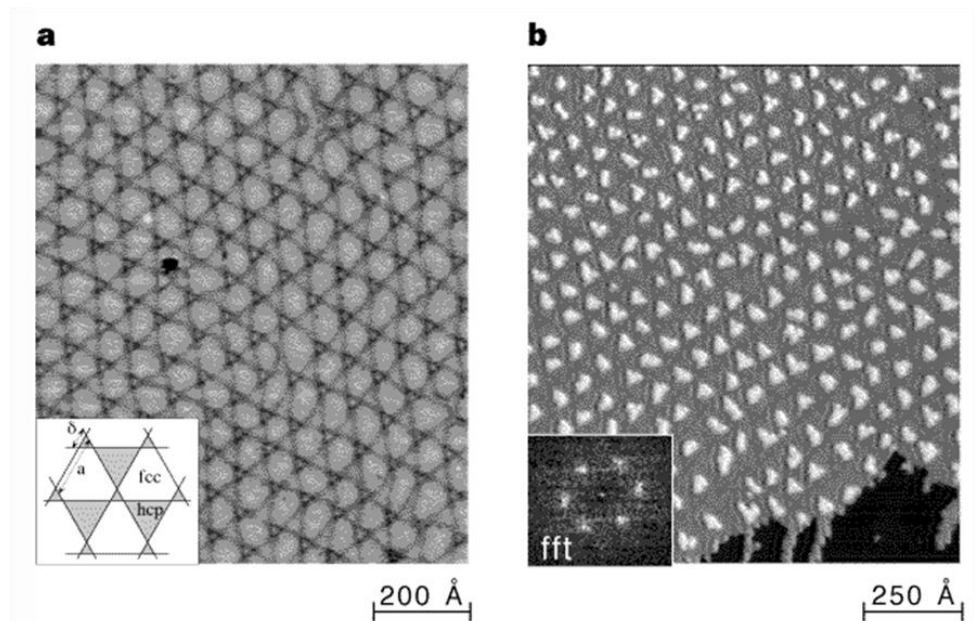


Figure 1.3: a) Image STM d'un réseau organisé de dislocations formé par la seconde couche d'Ag sur Pt (111). b) Image STM d'un dépôt d'Ag à $T = 110$ K sur Ag(2MC)/Pt(111) [19].

Cependant, ces réseaux bien organisés de défauts, formés « naturellement » par le support, fixent la densité de particules.

Une alternative permettant de contourner ce problème est l'utilisation d'autres méthodes pouvant modifier la morphologie de la surface utilisée par des procédés physique ou chimique ou encore assembler directement des objets de taille nanométriques par manipulation (STM).

Ainsi plusieurs groupes ont déjà élaboré des catalyseurs modèles en utilisant le procédé de lithographie électronique [20,21]. Toutefois, cette méthode possède plusieurs

inconvenients, comme la taille des particules (≥ 10 nanomètres) élaborées et la lenteur du procédé qui est séquentiel. Malgré tout, la vitesse de ce procédé peut être considérablement augmentée par l'utilisation d'une nouvelle technique appelée « nano-imprint » [22]. Dans cette méthode qui est un procédé « parallèle », un timbre est fabriqué par nanolithographie électronique et pressé contre un wafer recouvert par une résine photo-sensible; puis le procédé classique de « lift off » est appliqué. La vitesse est par conséquent augmentée par la réutilisation du timbre, mais la taille des particules reste la même que dans le procédé de lithographie électronique. Un problème essentiel pour toutes les méthodes utilisant les techniques de fabrication de la microélectronique concerne la contamination des particules métalliques. Il est très difficile de les nettoyer pour régénérer leur activité catalytique.

La nano fabrication par une pointe de STM (Scanning Tunneling Microscope) ou d'AFM (Atomic Force Microscope) offre la possibilité de manipuler des objets bien plus petits, inférieurs à 10 nanomètres (figure 1.4) [23].

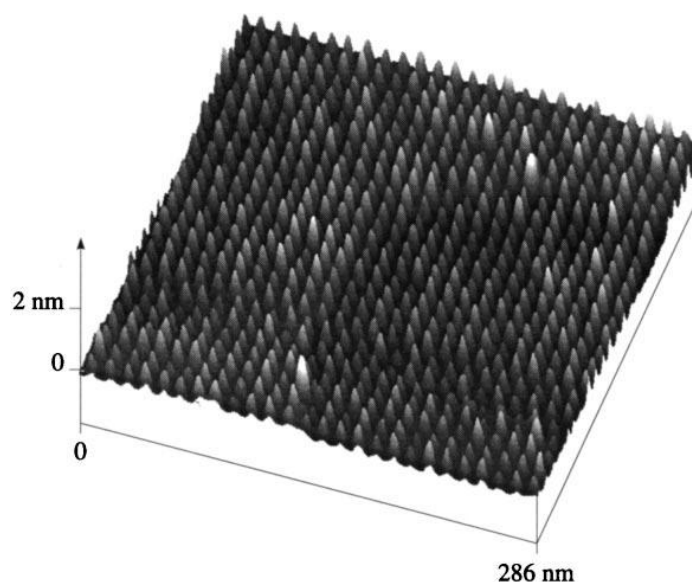


Figure 1.4: Image STM d'un réseau de particules de Cu sur Au(111) obtenues par électrochimie avec une pointe STM dans une solution de 0,05 M H_2SO_4 + 1 mM CuSO_4 . Les particules de Cu sont générées par 104 impulsions de tension sur le z-piezo, pendant que la pointe scanne la surface [23].

Malheureusement, cette méthode a l'inconvénient d'être très lente (50 particules par seconde dans le cas présenté sur la figure 1.4) et ne peut en pratique être utilisée pour élaborer des réseaux organisés de particules étendus sur une surface au moins millimétrique.

Un nouveau procédé de nano lithographie peu cher et rapide est la lithographie colloïdale [24, 25]. Dans cette méthode une goutte de colloïde composée par des sphères de polystyrène d'un diamètre allant de 100 nm à $3\mu\text{m}$ est déposée sur une surface plane. Pendant

l'évaporation du solvant, les sphères s'auto-organisent spontanément en un réseau hexagonal. Ce réseau est par la suite utilisé comme masque durant l'évaporation de métal. Après avoir retiré les sphères colloïdales, un réseau hexagonal de particules triangulaires est obtenu. Cette méthode est cependant limitée par la taille des particules obtenues (≥ 20 nanomètres), qui pourra, dans le futur, être considérablement diminuée par l'utilisation de colloïdes beaucoup plus petits.

Les membranes d' Al_2O_3 nanoporeuses utilisées comme masque permettent aussi d'organiser des particules sur des surfaces [26,27]. Malheureusement, la taille importante des particules (≥ 20 nm) ne permet pas actuellement d'utiliser ce procédé pour élaborer des catalyseurs modèles.

1.2.2 Effet de la température sur la croissance auto-organisée

Un point qui a été peu abordé mais qui a une importance primordiale dans la croissance auto-organisée des particules est l'effet de la température de croissance. En effet, pour utiliser les défauts de la surface comme sites préférentiels de nucléation, il est important de contrôler la cinétique des atomes déposés. L'énergie d'adsorption des atomes sur le défaut, le flux et la température de l'échantillon jouent un rôle capital. Cette dernière a un impact direct sur la mobilité des adatoms et donc la possibilité qu'ils aient d'atteindre le défaut.

C'est en ce sens que des travaux ont été réalisés sur l'étude de la croissance de particules en fonction de la température du substrat. La combinaison de techniques expérimentales (dépôt à basse température et caractérisation STM) et de méthodes de simulation numérique (KMC : Kinetic Monte-Carlo) ont pu mettre en évidence l'impact direct de la température de croissance sur l'efficacité de l'utilisation du gabarit. On observe par exemple pour la croissance du cobalt sur Au(788) [28] que dans une gamme de température large (65-300 K) les particules de cobalt germent préférentiellement sur des sites spécifiques de la surface.

Dans notre équipe G. Sitja et C. Henry ont simulé la croissance à 3D de particules de palladium sur un support d'alumine nanostructurée en utilisant la technique de Monte-Carlo cinétique (KMC) [29]. La simulation présentée sur la figure 1.5, illustre clairement l'importance de la température de croissance sur l'efficacité du gabarit (réseau de défauts).

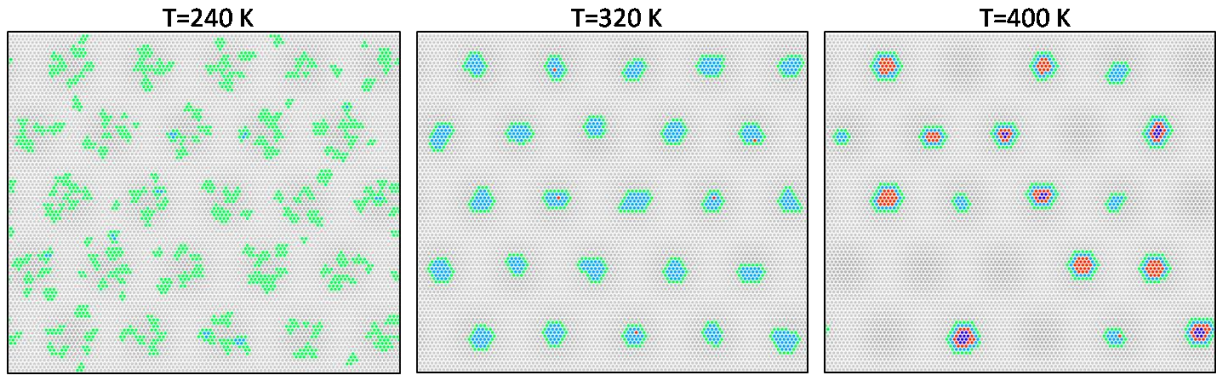


Figure 1.5: Simulation Monte-Carlo cinétique de la croissance du palladium sur un film d'alumine nanostructurée (réseau de défauts hexagonal de pas 4,1 nm) pour trois températures différentes. Le recouvrement en Pd est de 0,1 monocouche [29].

On observe pour une certaine gamme de température que la croissance des particules se fait exclusivement sur le gabarit, avec un taux d'occupation de 100 %. A plus haute température, la densité de particules diminue car les adatoms localisés sur les défauts peuvent sortir de leur site et diffuser sur la surface vers un site déjà occupé. On constate malgré tout que toutes les particules sont localisées sur le gabarit. A basse température, la longueur de diffusion des adatoms étant plus petite que la distance entre deux défauts, deux adatoms peuvent se rencontrer avant d'atteindre le défaut. Par conséquent, la densité de particules augmente avec la diminution de la température mettant ainsi en évidence une nucléation à la fois hétérogène (gabarit) et homogène (sur des sites réguliers de la surface).

La figure 1.6 illustre en détail l'importance de la température de l'échantillon pendant la croissance des particules. On peut voir que pour une gamme de température comprise entre 230 K et 300 K, tous les défauts et seulement eux, sont occupés par des particules (plateau).

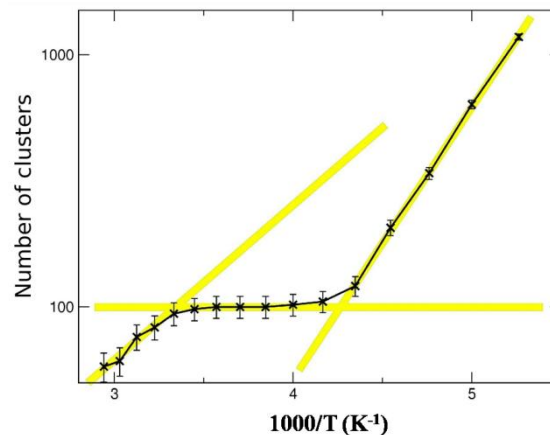


Figure 1.6: Courbe d'Arrhenius de la densité de particules à saturation en fonction de la température du substrat. La ligne horizontale correspond à une nucléation exclusivement sur défauts avec un taux d'occupation de 100 % [29].

1.3 Les surfaces d'alumine nanostructurée

1.3.1 Généralités

Les systèmes de films ultraminces d'oxydes supportés par un métal ont depuis quelques années suscités beaucoup d'intérêt. Effectivement, ces surfaces sont particulièrement intéressantes pour leurs utilisations dans des systèmes nécessitant un substrat inerte ou isolant. Elles sont d'ailleurs souvent employées comme substrats pour la préparation de catalyseurs modèles supportés, lesquels peuvent être complètement étudiés et caractérisés par des techniques de physique des surfaces nécessitant des échantillons conducteurs (STM, spectroscopie électronique, etc.) du fait de leur très faible épaisseur.

1.3.1.1 Les films ultraminces d'oxyde

Dans la littérature on trouve de nombreux systèmes permettant d'élaborer des films ultraminces d'oxyde comme silice/Mo(112) [30], les films de MgO [31], $\text{TiO}_2/\text{Pt}(111)$ [32] où la phase z' - TiO_x peut être utilisé comme gabarit pour la croissance de particules d'or ou encore les films ultraminces de Al_2O_3 [33, 34].

L'avantage majeur d'un film d'alumine est qu'il peut être élaboré rapidement par oxydation à haute température d'un monocristal d'alliage de type Ni-Al comme NiAl(110) [33] ou $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ [34]. A haute température, la ségrégation importante d'atomes d'aluminium en surface entraîne pendant l'oxydation la formation d'un film ultramine d'alumine hautement ordonné.

1.3.1.2 Film d'alumine sur $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

Découvert en 1990 par U. Bardi et al. [35] le film d'alumine supporté par $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ a été par la suite souvent utilisé comme substrat pour la croissance d'une grande variété de métaux [13]. En effet, préparé à haute température (1000 K), le film d'alumine montre en STM deux nanostructures [36] qui peuvent être utilisées comme gabarit permettant de contrôler la nucléation et la croissance de métaux [13,36].

1.3.2 Substrat Ni₃Al(111)

Le monocristal de Ni₃Al cristallise en une structure de type Cu₃Au dont les atomes ont un arrangement de type cubique à faces centrées : atomes d'aluminium situés aux sommets du cube et les atomes de nickel au centre de chacune des faces (figure 1.7) [37].

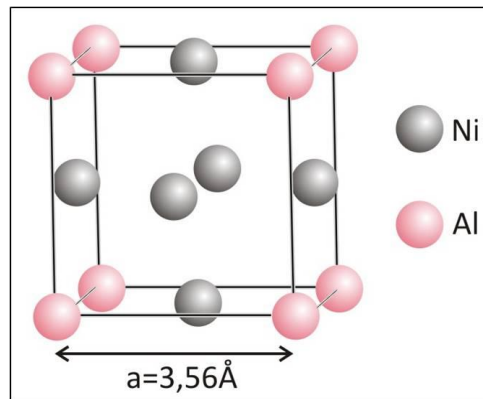


Figure 1.7: Structure cristalline d'un monocristal de Ni₃Al de paramètre de maille : $a = 3,56 \text{ \AA}$.

Les plans (111) du volume possèdent une composition stœchiométrique formée par trois atomes de nickel et un atome d'aluminium par cellule unitaire, empilés suivant la séquence ABCABC... Le cliché de diffraction d'électrons lents (LEED : Low-energy electron diffraction) de la surface (111) du monocristal de Ni₃Al et sa structure correspondante sont présentés sur la figure 1.8. Chaque atome d'aluminium est entouré par des atomes de nickel formant sur la couche supérieure une superstructure (2×2) d'aluminium de paramètre de maille de $5,04 \text{ \AA}$.

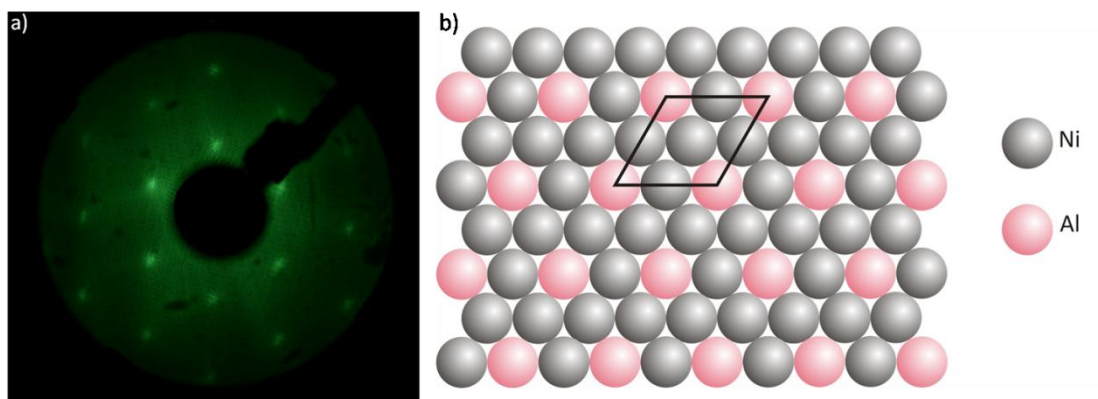


Figure 1.8: a) Cliché LEED de la surface (111) d'un monocristal de Ni₃Al ($E = 90 \text{ eV}$). b) Modèle atomique de la surface (111) d'un monocristal de Ni₃Al.

L'analyse en STM de la face (111) montre que la surface est plane avec des marches orientées le long de la direction $\langle 111 \rangle$ (hauteur typique $\sim 2 - 5 \text{ \AA}$, largeur des terrasses : $10 - 60 \text{ nm}$). La résolution atomique, dont l'image est présentée sur la figure 1.9, révèle un réseau hexagonal de corrugation $0,4 \text{ \AA}$ et de distance interatomique de $4,9 \text{ \AA}$ [38]. Cette distance correspond à la distance des deux atomes d'aluminium plus proches voisins de la surface (111) de Ni_3Al .

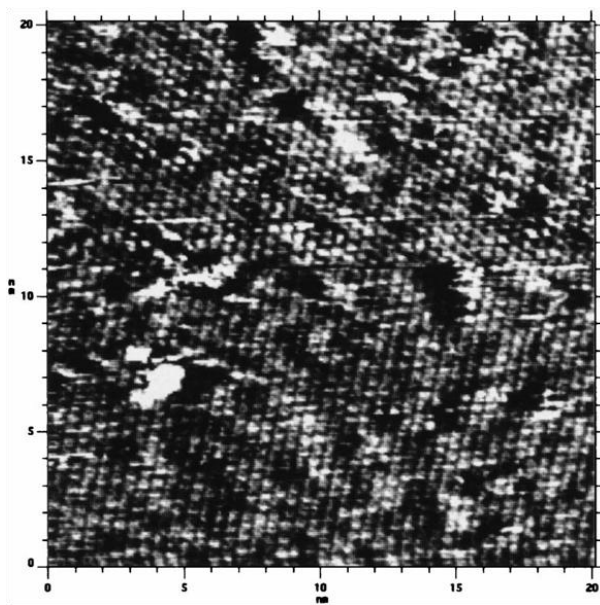


Figure 1.9: Résolution atomique de la surface (111) d'un monocristal de Ni_3Al (taille $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$) [38].

1.3.3 Structure du film $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Ni}_3\text{Al}(111)$

Durant ces dix dernières années le film ultramince d'alumine sur $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ a été beaucoup étudié à cause de ces nanostructures qui peuvent être potentiellement utilisées comme gabarit. Un film ultramince d'alumine peut être élaboré par oxydation (pression d'oxygène de $5 \times 10^{-8} \text{ Torr}$) à haute température (1000 K) d'un monocristal de Ni_3Al . A cette température, le film d'alumine constitué par deux couches Al-O croît d'abord sur le bord des marches [39] et possède deux nanostructures régulières étendues sur toute sa surface [36]. L'épaisseur du film d'alumine fut déterminée précisément par des techniques de diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD : Grazing Incidence X-ray Diffraction) effectuées à Grenoble. Le film se compose de couches successives de Al-O-Al-O d'épaisseur totale $5,19 \text{ \AA}$ [40].

Les travaux de S. Degen et al. [41] ont permis, grâce à des expériences combinant STM à très basse température et SPA-LEED (Spot Profile Analysis-Low Energy Electron Diffraction), de déterminer précisément différents paramètres du film d'alumine comme le

paramètre de maille des nanostructures (dot structure : 4,1 nm et network structure : 2,4 nm) ainsi que leurs relations géométriques avec le substrat.

1.3.3.1 Propriétés électroniques

Les images STM du film ultramince d'alumine élaboré par oxydation à 1000 K de la surface (111) d'un monocristal de Ni_3Al montrent deux nanostructures qui dépendent fortement de la tension de polarisation. En effet, à 2,1 V on observe un réseau hexagonal de points brillants de paramètre de maille de 4,1 nm appelé dans la littérature dot structure [36]. Cette nanostructure possède deux domaines décalés l'un par rapport à l'autre de 24° . A partir de 3 V, une autre nanostructure hexagonale de paramètre de maille de 2,4 nm (network structure) est visible [36]. L'image STM présentée sur la figure 1.10 montre ces structures. Pendant le balayage de la surface la tension de polarisation pointe-échantillon a été changée brutalement pour mettre en évidence la dot structure et la network structure du film d'alumine. On distingue la relation de $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ qui existe entre ces deux nanostructures [42].

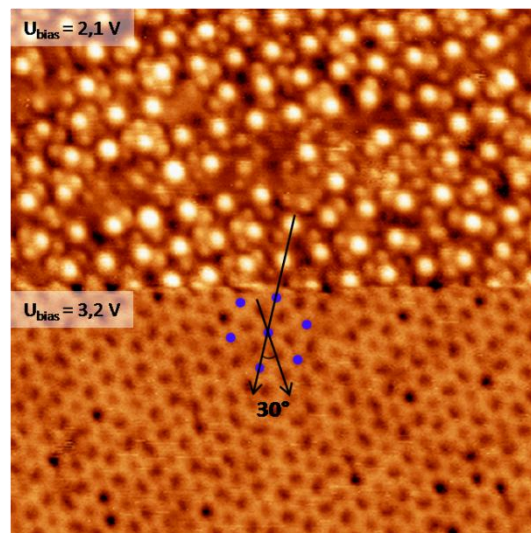


Figure 1.10: Image STM en mode courant constant montrant la dot structure ($U = 2,1 \text{ V}$) et la network structure ($U = 3,2 \text{ V}$) [42]. Taille de l'image $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$

Cette importante dépendance de la tension de polarisation sur la topographie du film d'oxyde a déjà été observée sur beaucoup d'autres systèmes et peut être attribuée à des états électroniques localisés dans la bande interdite de l'oxyde. En effet, des études de spectroscopie tunnel effectuées à 5 K (figure 1.11) proche de la bande de conduction du film d'alumine montrent que les points des deux nanostructures (A1 et B1) correspondent à deux états électroniques ($\approx 2,4 \text{ eV}$ et $\approx 2,8 \text{ eV}$) localisés dans la bande interdite du film

d'alumine [43].

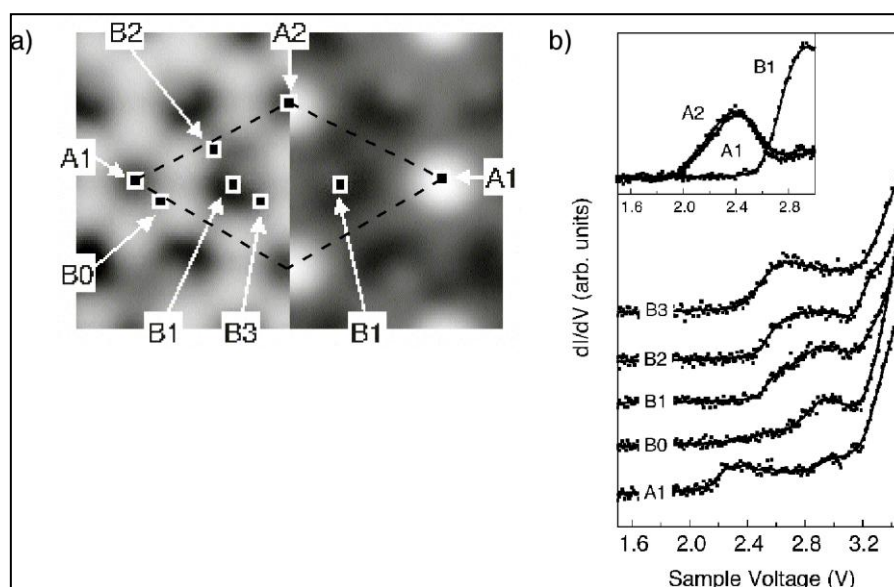


Figure 1.11: a) Image STM de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$. La cellule unitaire de la « dot structure » est représentée en pointillés. b) Spectres STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) enregistrés aux points indiqués sur l'image STM à 5 K [43].

1.3.3.2 Structure du film en STM et AFM

Comme nous l'avons vu précédemment, le film d'alumine possède deux nanostructures hexagonales imbriquées de paramètre de maille de 4,1 nm (dot structure) et 2,4 nm (network structure), lesquelles sont fortement liées à la présence d'états électroniques localisés dans la bande interdite du film d'alumine. De récentes études en STM obtenues par M. Schmid et al. [44] à l'échelle atomique suggèrent que les points formant la dot structure correspondraient à des lacunes d'oxygènes (trous) dans le film d'alumine (figure 1.12 a) [44]. Cependant, des mesures antérieures réalisées en AFM (figure 1.12 b) à l'échelle atomique sur la surface du film d'alumine ne confirment pas la présence de ces trous [45,46]. Ainsi la question sur l'origine de la nanostructure du film d'alumine reste ouverte.

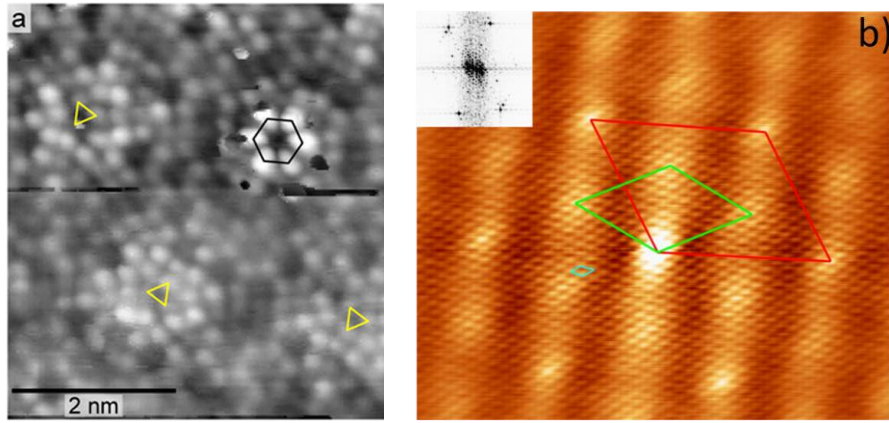


Figure 1.12: a) Image STM à l'échelle atomique de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$, où les sites des nœuds des nanostructures sont marqués par des triangles et l'hexagone correspond à la dot structure [44]. b) Auto-corrélation d'une image AFM à l'échelle atomique de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$, montrant les structures hexagonales de paramètre de maille de 4,14 nm, 2,39 nm et 0,293 nm [45].

Au sein de notre groupe G. Hamm et C. Barth ont étudié par microscopie à force atomique (AFM) sous ultravide et à température ambiante le film ultramince d'alumine [45]. D'après ces travaux, on observe l'apparition, sept heures après la préparation du film ultramince d'alumine, d'une nanostructure constituée par un ensemble hexagonal de six points noirs (site A) et par un point noir seul (site B). Cette structure pourrait être créée par l'interaction de la vapeur d'eau contenue dans le gaz résiduel de la chambre ultravide avec les sites réactifs constituant les nanostructures.

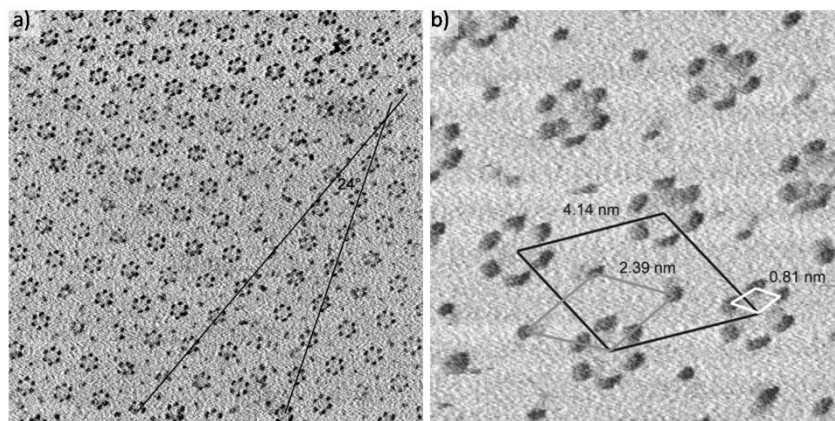


Figure 1.13: a) Image AFM de la surface de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$. Deux domaines décalés de 24° . ($46,2 \times 46,2 \text{ nm}^2$, $\Delta f = -67,0 \text{ Hz}$). b) Image AFM d'un domaine de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$. Trois structures hexagonales de paramètre de maille de 0,81 nm, 2,39 nm et 4,14 nm sont observées. ($11,7 \times 11,7 \text{ nm}^2$, $\Delta f = -76,1 \text{ Hz}$) [45].

Les deux plus grandes nanostructures de la figure 1.13 b correspondent aux deux nanostructures déjà observées en STM et communément appelées dot structure et network

structure. Ainsi l'observation des mêmes nanostructures par STM et AFM exclut un caractère purement électronique de ces sites et met en avant des propriétés chimiques différentes.

L'analyse à l'échelle atomique de la surface du film ultramince d'alumine montre (figure 1.12 b) que le film est terminé par un réseau hexagonal modulé, attribué à des atomes d'oxygène, de paramètre de maille de 0,293 nm. Les nœuds de cette modulation correspondent exactement aux sites observés sur la figure 1.1 3 b) qui forment deux surstructures hexagonales de paramètre de maille de 2,39 nm et 4,14 nm. Grâce aux observations par LEED concernant l'orientation du réseau atomique du film et celui du substrat [41], si on superpose un réseau hexagonal de paramètre de maille de 0,504 nanomètres (substrat) avec un réseau hexagonal de paramètre de maille de 0,293 nm décalé de 30° (film d'alumine), on peut voir sur la figure 1.14 qu'il y a coïncidence avec la nanostructure de $(\sqrt{67} \times \sqrt{67})R47,78^\circ$ par rapport au substrat correspondant à la dot structure (figure 1.14). Les autres points de la maille du réseau atomique du film ne coïncident pas avec les points du réseau du substrat. Remarquons aussi que par une rotation de 24° on retrouve la coïncidence avec les points du réseau de $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ ce qui explique la présence des deux domaines de la nanostructure de paramètre de maille de 4,1 nm (figure 1.1 3 a).

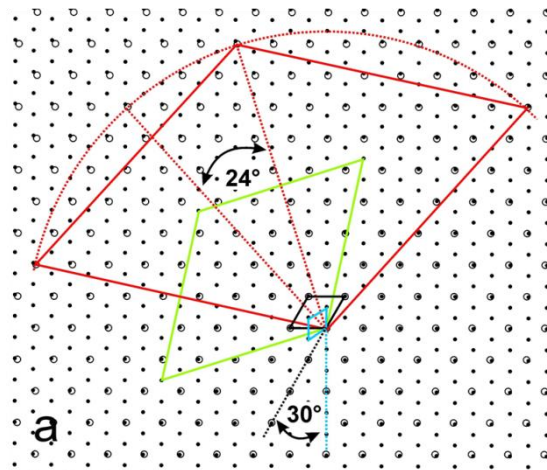


Figure 1.14: Modèle expliquant l'origine des nanostructures. Un réseau hexagonal de paramètre de maille de 0,293 nm (cellule unité (bleue)) est superposé à la structure de la surface (111) d'un monocristal $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ (cellule unité (noire)) après une rotation de 30°. Les mailles rouge et jaune correspondent aux nanostructures du film d'alumine « dot structure » et « network structure » [45].

1.4 Croissance d'agrégats sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

Par ses propriétés de gabarit naturel le film ultramine d'alumine sur $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ a connu beaucoup d'intérêt dans l'étude de la croissance de métaux. Dans ce paragraphe nous montrerons quelques exemples de croissance de métaux influencée par la nanostructure naturelle du film d'alumine.

1.4.1 Généralités

Il est intéressant de constater que la nucléation et la croissance de métaux, à température ambiante, peuvent être fortement influencées par les nanostructures du film d'alumine.

Dans la littérature on peut distinguer deux groupes de métaux : ceux germant uniquement sur les nœuds de la dot structure du film d'alumine (paramètre de maille 4,1 nm) comme le cuivre [47], l'or [13], l'argent [36] ou le palladium [48] et ceux germant sur les sites des deux nanostructures (paramètre de maille 2,4 nm) tels que le vanadium [47], le fer [51] ou le manganèse [36].

La figure 1.15 présente un dépôt d'argent à faible recouvrement sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ [36]. Grâce à des conditions d'imagerie bien déterminées, montrant à la fois les particules d'argent (flèche jaune) et les nanostructures du film d'alumine ($U = 2,1 \text{ V}$ et $U = 3,2 \text{ V}$), on voit que les particules d'argent sont localisées précisément et uniquement sur les nœuds de la dot structure.

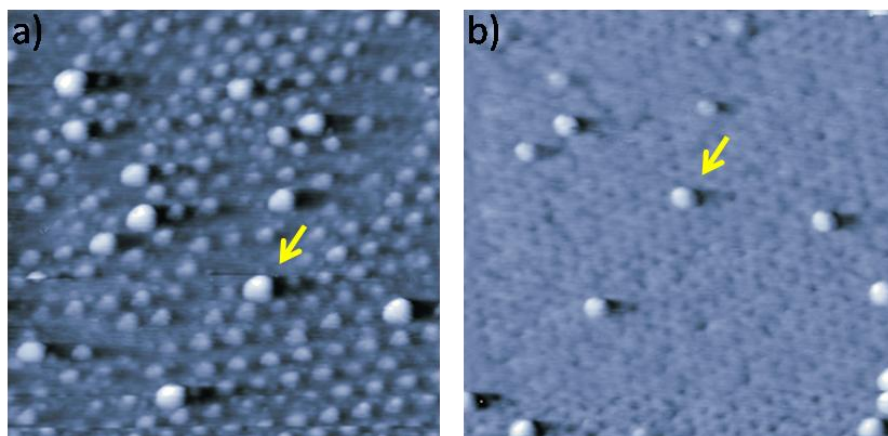


Figure 1.15: Images STM d'un dépôt d'argent sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ à 300 K. La flèche désigne la même particule d'argent à une tension de polarisation de : a) $U = 2,1 \text{ V}$ et b) $U = 3,2 \text{ V}$. Taille des images $60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ [36].

Dans ces conditions, les nœuds de la dot structure sont utilisés comme centre de nucléation permettant de contrôler la croissance des particules. Malheureusement, suivant la nature du métal déposé, les particules peuvent s'échapper des nœuds de la nanostructure et coalescer avec d'autres particules. Ainsi, seulement dans le cas du cuivre [47] et surtout du palladium [48] on observe même pour des recouvrements de matière importants une bonne organisation des particules sur la surface du film d'alumine.

Il est intéressant de souligner que contrairement aux autres métaux, le vanadium semble mieux s'organiser lorsqu'il est déposé à plus haute température (550 K). La température a pour effet d'augmenter la mobilité des adatoms de vanadium déposés et d'homogénéiser la taille des particules (figure 1.16) [13]. De plus le réseau de particules obtenu possède un paramètre de maille de 2,4 nm, plus petit que celui obtenu pour le palladium. C'est-à-dire que les agrégats de vanadium germent sur les sites de la network structure.

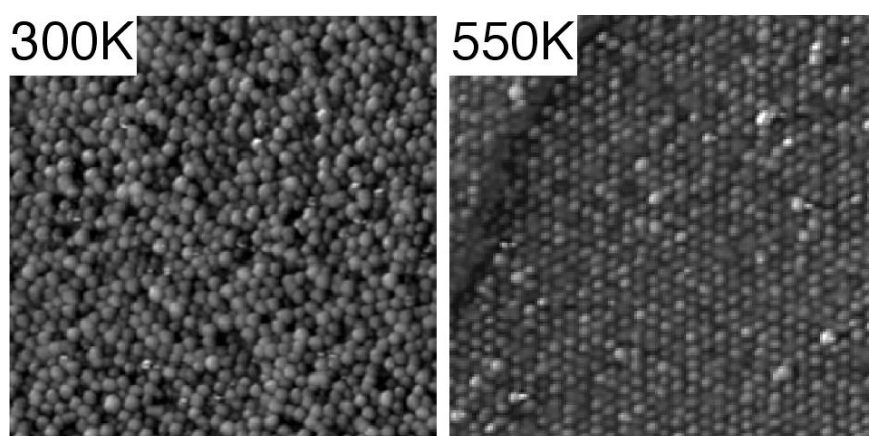


Figure 1.16: Images STM d'un dépôt de vanadium sur un film d'alumine à 300 K et à 550 K [13]. Taille des images 80 nm × 80 nm.

Pour résumer, la croissance de Ag, Au, Cu, Fe, Mn, Pd et V à température ambiante sur le film d'alumine montrent à faible recouvrement une nucléation préférentielle sur les sites des nanostructures du film d'alumine (dot structure ou network structure). Pour des recouvrements de matière plus importants la croissance des particules métalliques varie fortement suivant la nature du métal déposé. Seulement dans le cas du Pd ou du V on a la formation d'un réseau « parfaitement » organisé de particules de pas respectivement de 4,1 nm et 2,4 nm.

Pour tenter de comprendre le comportement des différents métaux déposés sur la surface du film d'alumine il est intéressant de revenir sur les observations AFM exposées précédemment [45]. Ces observations montrent que les sites de la dot structure et ceux de la

network structure possèdent une réactivité chimique différente. Les atomes d'oxygène situés sur les sites de la dot structure pourraient être plus réactifs que ceux localisés sur les sites de la network structure. Cette interprétation permettrait d'expliquer pourquoi les métaux les moins oxydables comme Au ou Pd germent préférentiellement sur les sites de la dot structure alors que ceux hautement oxydables comme V ou Mn germent sur les deux nanostructures.

1.4.2 Mesure des tailles et des hauteurs des particules en STM

Un des éléments essentiels dans l'étude et la compréhension de la catalyse hétérogène est la caractérisation des catalyseurs modèles supportés. En effet, la taille des particules métalliques joue un rôle prépondérant dans la catalyse hétérogène [7-10]. Ainsi, il est important de connaître précisément cette valeur afin de mettre en évidence ces effets sur la réaction catalytique étudiée. Malheureusement, si celle-ci est mesurée par STM, deux effets peuvent fausser cette mesure. Dans cette partie nous discuterons de ces deux effets.

1.4.2.1 Mesure de la taille latérale

En STM il est difficile de connaître précisément la largeur des particules de taille nanométrique en raison de l'importance à cette échelle de la convolution de la forme de la pointe avec celle de la particule [49,50].

La figure 1.17 illustre ce phénomène. Sur ce schéma on distingue en pointillé la trajectoire décrite par la pointe au dessus de la particule. On constate que contrairement à la hauteur (h) de la particule qui est correctement mesurée, la taille latérale (D) est plus grande que la taille latérale réelle de la particule (d). De plus, cette mesure (D) ne dépend pas seulement de la taille de la particule mais aussi de la morphologie de la pointe (en particulier de son rayon de courbure).

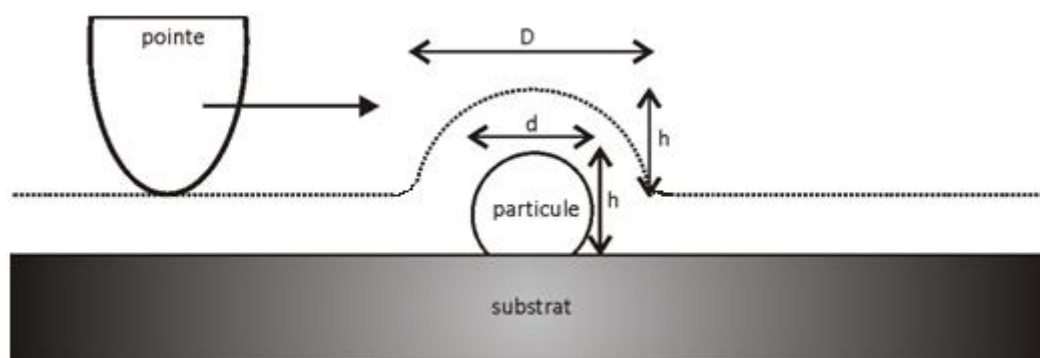


Figure 1.17: Schéma illustrant la trajectoire de la pointe STM au dessus d'une particule de taille nanométrique.

Ainsi une attention toute particulière doit être apportée sur l'exploitation des images STM. Cependant en conjuguant les données expérimentales (quantité de matière déposée) et les données acquises par STM (densité de particules, etc) on peut, en appliquant ces résultats à un modèle de forme (ex : modèle de la sphère tronquée), estimer la taille latérale des particules.

1.4.2.2 Mesure de la hauteur

Comme nous l'avons souligné dans le paragraphe 1.3.3.1, la tension de polarisation joue un rôle important sur la corrugation de la surface du film d'alumine, variant de 0,02 nm à plus de 0.2 nm. Cela affecte-t-il la hauteur des particules ?

Becker et al [48] ont étudié l'influence de la tension de polarisation sur la hauteur des particules de palladium mesurée en STM. La figure 1.18 présente une série d'images STM d'un dépôt de palladium enregistrées pour différentes tensions de polarisation sur une même zone de l'échantillon. Cette étude a été réalisée sur trois particules de hauteur différentes: 1, 2 et 4 couches atomiques (repérées sur les images STM par des cercles). Chacune des hauteurs en fonction de la tension de polarisation est représentée sur le graphique de la figure 1.19. Lorsque la tension de polarisation est comprise entre 0,7 V et 2 V la mesure de la hauteur des trois particules varie peu et reste proche d'un multiple de la hauteur atomique du palladium. Au delà de 2 V on constate que la hauteur apparente des particules diminue fortement et que la particule la plus petite (1 couche atomique) peut éventuellement disparaître (tension de polarisation > 3 V).

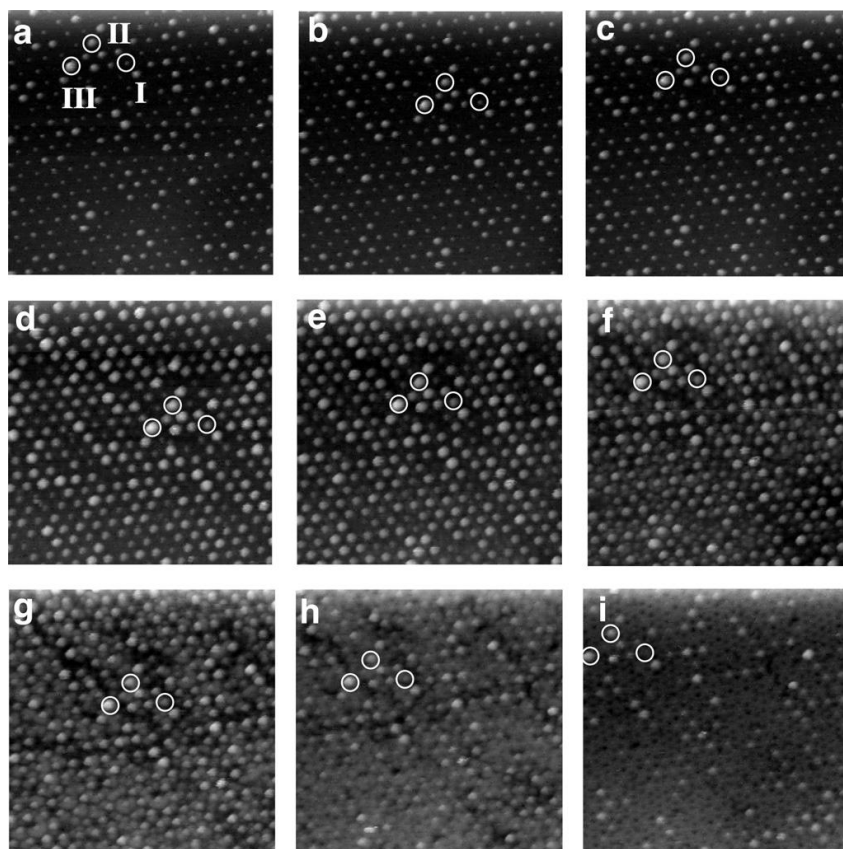


Figure 1.18: Images STM d'un dépôt de palladium sur un film d'alumine à différentes tension de polarisation. Taille des images : $72 \times 72 \text{ nm}^2$, tension de polarisation : a) 1,3 V, b) 1,5 V, c) 1,7 V, d) 1,9 V, e) 2,1 V, f) 2,3 V, g) 2,5 V, h) 2,7 V, i) 3,2 V [48].

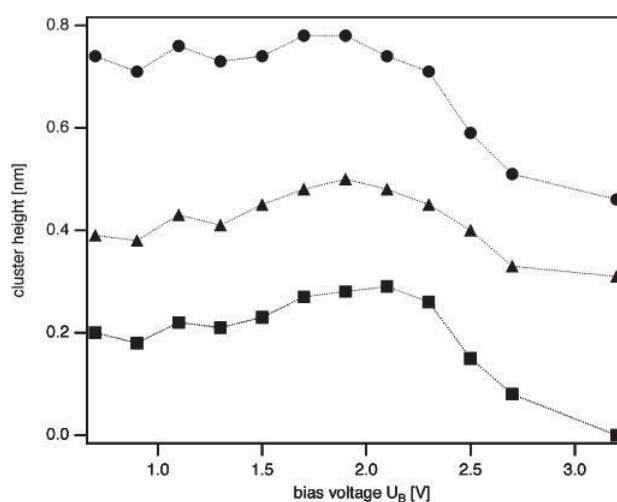


Figure 1.19: Variation de la hauteur de trois particules (■ une couche atomique, ▲ deux couches atomiques, ● quatre couches atomiques) en fonction de la tension de polarisation [48].

Cette forte dépendance de la hauteur des particules en fonction de la tension de polarisation pour des valeurs de tension supérieure à 2 V s'explique par la contribution non

négligeable des états électroniques du film d'alumine sur le courant tunnel, surtout pour les particules localisées sur la dot structure.

On peut supposer que pour une tension de polarisation positive mais inférieure à 2 V (dans la bande interdite de l'oxyde mais hors des états électroniques des nanostructures) les électrons vont passer par effet tunnel à travers le film d'alumine pour peupler les états électroniques du palladium et du $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$. Par conséquent, la mesure de la hauteur des particules dans cette gamme de tension semble être la plus réaliste.

C'est en ce sens que durant ces travaux de thèse nous avons choisi pour caractériser nos réseaux de particules (palladium et/ou or) une tension de polarisation inférieure à 2 V pour pouvoir exploiter et analyser au mieux nos données.

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu les propriétés remarquables d'un film ultramince d'alumine obtenu par oxydation à haute température d'un monocristal de $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$. En effet, ses nanostructures naturelles permettent, pour de faibles recouvrements de matière, de contrôler la nucléation et la croissance de particules. Pour de forts recouvrements de matière, seulement dans le cas du palladium et du vanadium on a la formation d'un réseau organisé de particules (paramètre de maille respectivement de 4,1 nm et 2,4 nm). De récentes études réalisées sur des dépôts de fer à basse température sur le film d'alumine, n'ont pas permis d'augmenter l'efficacité du gabarit sur la nucléation et la croissance du fer [51].

Cependant, la très bonne organisation des particules obtenue pour la croissance du palladium sur le film d'alumine offre de nouvelles possibilités dans l'élaboration de réseaux réguliers de particules bimétalliques. Récemment au sein de notre groupe G. Hamm et al. [52] ont montré qu'il est possible d'utiliser le réseau organisé de petits agrégats de palladium comme germes permettant de contrôler la croissance de l'or. De très bons résultats sont également observés pour des dépôts de fer sur des germes de palladium [44].

Néanmoins, plusieurs points restent à éclaircir. Est-il possible de contrôler précisément et indépendamment la taille et la composition chimique des particules obtenues par dépôts successifs d'atomes de palladium puis d'or sur le film d'alumine ? De plus ces réseaux de particules, caractérisés localement par STM, sont-ils étendus sur toute la surface de l'échantillon ? Ou encore sont-ils stables en température (recuit) ? C'est en ce sens qu'au sein de notre équipe nous avons débuté ces travaux pour pouvoir acquérir un maximum d'informations dans le but par la suite d'utiliser ces réseaux de particules comme « catalyseurs modèles ».

Chapitre 2

Méthodes et dispositifs expérimentaux

2.1 La microscopie à effet tunnel

Introduite par G. Binnig et H. Rohrer en 1982 [53], la microscopie à effet tunnel s'est imposée en quelques années comme un outil puissant dans l'étude de la structure atomique et des propriétés électroniques locales des surfaces. De plus, son aptitude à fonctionner sous vide, à l'air, en milieu liquide, à haute ou basse température, lui a ouvert de nombreux domaines d'application, allant de la physique à la biologie, en passant par la chimie.

Dans ce paragraphe quelques rappels seront présentés sur le principe physique de fonctionnement d'un tel microscope.

2.1.1 Le principe de la microscopie à effet tunnel

L'effet tunnel est un phénomène connu depuis l'apparition, dans les années 1920, de la mécanique quantique [54]. L'une des principales conséquences de la mécanique quantique est qu'une particule, alors décrite par une fonction d'onde, a une probabilité non nulle de traverser une barrière de potentiel supérieure à l'énergie de la particule, phénomène interdit en mécanique classique. Ainsi, le principe physique du microscope à effet tunnel ou STM (Scanning Tunneling Microscope) est né.

Comme son nom l'indique, l'effet fondamental sur lequel repose ce type de microscopie est l'effet tunnel. Lorsque deux systèmes conducteurs (ou semi-conducteurs) se trouvent séparés par de très faibles distances, les électrons, qui se trouvent dans des états occupés de l'échantillon (proche du niveau de Fermi), peuvent passer par effet tunnel dans les états vides de l'autre système conducteur en traversant la barrière de potentiel. Si une

différence de potentiel V est appliquée entre les deux systèmes (échantillon à étudier et pointe-sonde du microscope), un courant tunnel peut être mesuré, les états pleins de l'un se trouvent alors face aux états vides de l'autre. Il est important de noter que la probabilité T de traverser la barrière décroît exponentiellement avec la largeur d (i.e. : la distance pointe-échantillon) de la barrière (Figure 2.1), si V_0 est la hauteur de la barrière, la probabilité de transmission est donnée par :

$$T \propto e^{-2Kd} \text{ avec } K = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

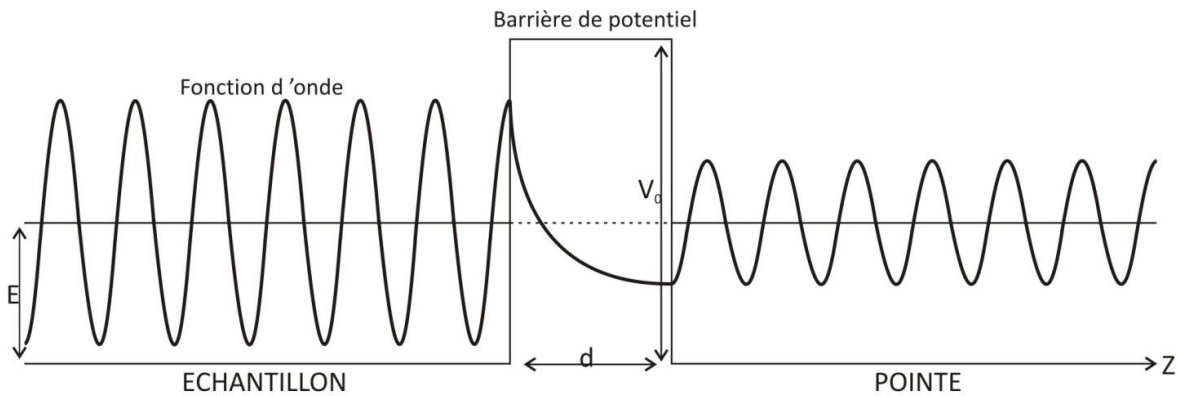


Figure 2.1 : Principe de l'effet tunnel.

C'est cette décroissance exponentielle qui permet d'obtenir une très haute résolution en Z sur le STM d'environ $1/100 \text{ \AA}$ puisqu'une faible variation de la distance implique une forte variation du courant tunnel ($I_{Tunnel} \propto T \propto e^{-2Kd}$) [55].

2.1.2 Application à la topographie

Une pointe-sonde se déplace à quelques angströms de la surface que l'on veut étudier. Le déplacement de la pointe se fait à l'aide de trois tubes en céramique piézo-électrique pouvant se déplacer dans les trois directions de l'espace. L'image de la surface est enregistrée par un balayage XY de la pointe. Le signal obtenu lors de ce balayage dépend du mode de fonctionnement choisi, il en existe deux présentés sur la figure 2.2.

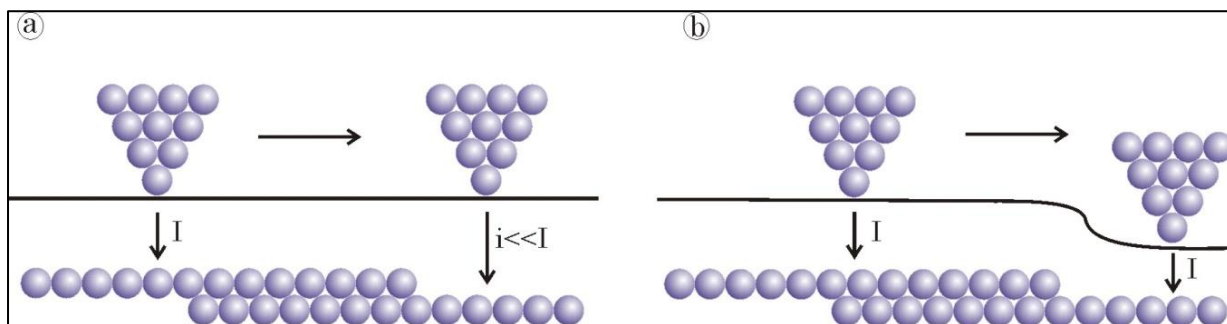


Figure 2.2: Illustration des deux modes de fonctionnement en STM : a) en mode hauteur constante, b) en mode courant constant.

Le premier mode de fonctionnement est le mode hauteur constante (Figure 2.2a). Ici, la pointe reste dans un plan durant le balayage. L'image obtenue représente alors l'intensité du courant tunnel en fonction de la position de la pointe sur la surface. Le second mode de fonctionnement est le mode courant constant (Figure 2.2b). En chaque point de l'image, le courant mesuré est amplifié et comparé à une référence choisie par l'utilisateur (de l'ordre de quelques pA à quelques nA suivant l'échantillon étudié). Le signal d'erreur est ensuite utilisé pour asservir la position en Z de la pointe. L'image finale obtenue représente les déplacements de la pointe nécessaires pour conserver le courant constant en fonction de sa position sur la surface. Elle se représente sous la forme d'une carte topographique utilisant une échelle de Z échantillonnée sur 512 points. C'est le mode courant constant qui est le plus couramment utilisé. En effet, le mode hauteur constante nécessite que la surface sondée soit très plate afin que la pointe n'accroche pas la surface. Par contre le mode courant constant permet de réduire de façon importante (mais pas totalement) les risques d'endommager la pointe. De plus, la dérive en Z n'est pas négligeable dans le mode hauteur constante. Tous les résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus en mode courant constant.

2.1.3 Evaluation du courant tunnel : Modèle de Tersoff et Hamann

A l'échelle atomique, une image STM ne représente pas la topographie exacte de l'échantillon observé, mais les variations locales de la densité d'état. Un modèle a été élaboré par Tersoff et Hamann [56] pour donner une expression réaliste du courant tunnel en tenant compte de la structure électronique de l'échantillon observé et de la pointe-sonde. En

modélisant la pointe par une sphère et une fonction d'onde de type s, le courant tunnel est donné par l'expression suivante:

$$I(r_0, V) = \frac{e^2 V}{h} \beta \int_{E_f + eV}^{E_f} dE \rho_s(\vec{r}, E) \rho_t(E - eV) T(E, V, z)$$

Avec :

$\rho_s(\vec{r}, E)$ la densité d'état locale (LDOS) de la surface à la verticale de la pointe.

$\rho_t(E - eV)$ la densité d'état (DOS) de la pointe.

$T(E, V, z)$ le coefficient de transmission au travers de la barrière tunnel.

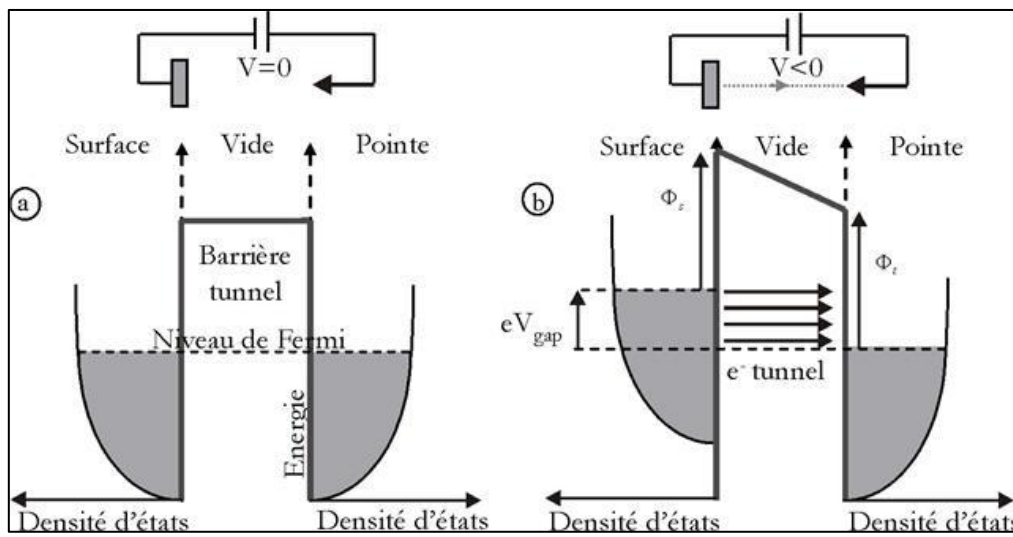


Figure 2.3 : a) Pas de tension, pas de courant. b) Courant tunnel avec une tension négative appliquée sur l'échantillon, les états vides de la pointe sont convolués par les états occupés de l'échantillon.

La figure 2.3 schématise la relation donnée par Tersoff et Hamann. On comprend alors que le courant tunnel est proportionnel à l'intégrale de la densité d'états locale de l'échantillon convoluée par celle de la pointe. Une tension (U_g) positive appliquée à l'échantillon donnera une cartographie des états vides de l'échantillon, alors qu'une tension négative donnera une cartographie des états pleins au voisinage du niveau de Fermi. L'interprétation des images STM est par conséquent délicate, puisque les corrugations mesurées et observées ne correspondent pas nécessairement à des variations topographiques, mais plutôt aux variations de la densité d'états locale de l'échantillon sondée par la pointe du microscope.

2.2 Bâti expérimental

Durant ce travail de thèse nous avons utilisé principalement un bâti ultravide dont les éléments et les appareillages seront décrits dans ce chapitre. La croissance du film ultra mince d'alumine ainsi que les agrégats métalliques supportés ont été caractérisés *in situ* par microscopie à effet tunnel.

Le bâti ultravide se compose de deux parties distinctes: une chambre dédiée principalement à la caractérisation des échantillons contenant un microscope à effet tunnel commercial (Omicron de type STM 1) fonctionnant à température ambiante et une enceinte de préparation du film ultramince d'alumine et de dépôts de palladium. L'ensemble est présenté sur la figure 2.4. L'électronique de commande du STM et le système d'acquisition des données ont été développés par notre équipe (M. Dayez, A. Humbert et en collaboration avec le laboratoire du CNR Pise, P. Baschieri, Italie).

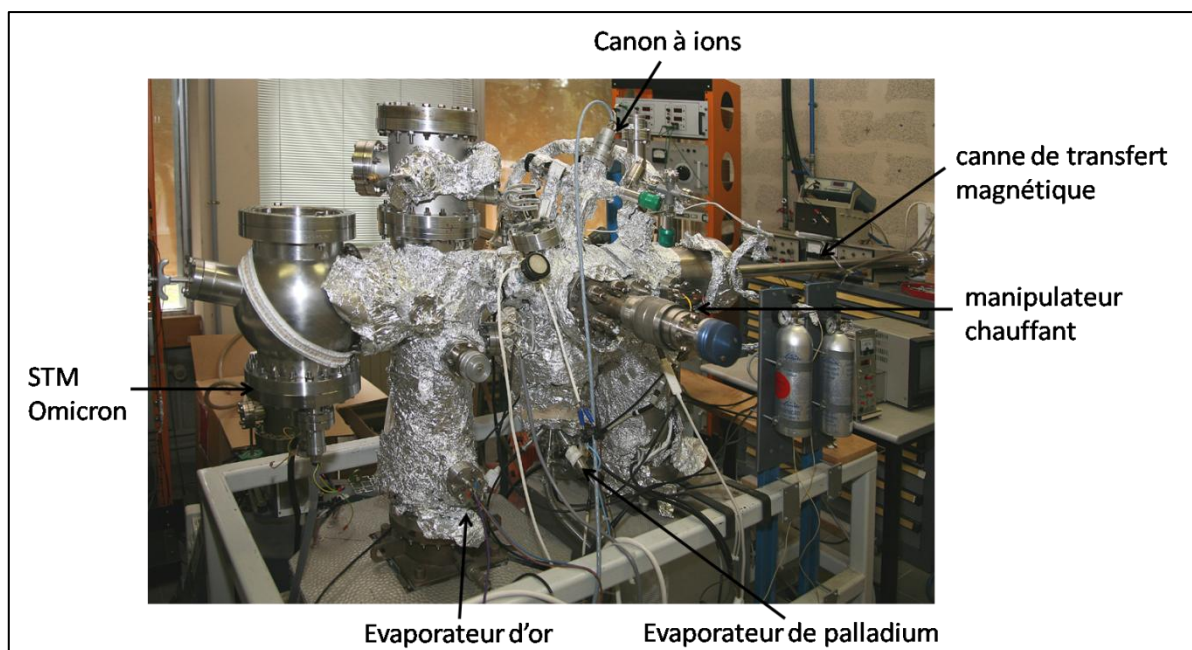


Figure 2.4 : Dispositif expérimental.

2.2.1 L'enceinte ultravide de préparation

L'enceinte de préparation est formée par deux cylindres en acier inoxydable de 150 mm de diamètre. Le cylindre vertical est supporté par une pompe ionique (Riber) de 200 l/s, munie d'un sublimateur de titane (vitesse de pompage 1000 l/s). Cette enceinte est équipée d'une canne de transfert magnétique, d'un manipulateur d'échantillons et de plusieurs hublots. Une jauge de mesure des pressions partielles permet de mesurer le niveau du vide (pression de base 5×10^{-10} Torr).

La surface du monocristal de $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ est préparée par bombardement d'ions Ar^+ et recuit à haute température par chauffage sous ultravide à l'aide d'un four à bombardement électronique conçu et réalisé dans notre laboratoire par C. Claeys. Le pompage durant le bombardement ionique est assuré par une pompe turbo-moléculaire de type Balzers (200 l/s), qui peut être isolée par une vanne à passage direct de 150 mm de diamètre. La température de l'échantillon est contrôlée par un pyromètre qui a été préalablement calibré. Le calibrage du pyromètre a été effectué en utilisant l'échantillon de Ni_3Al sur lequel était placé un thermocouple dans le but de mesurer précisément la température.

L'élaboration du film ultramince d'alumine est effectuée directement après la préparation de la surface de $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$. Ce film est obtenu par oxydation à haute température de la surface propre du monocristal. L'introduction de l'oxygène durant cette procédure est assurée par une vanne à fuite de grande précision.

Les agrégats de palladium sont formés par condensation d'un jet calibré d'atomes sur la surface du film d'alumine. Le flux d'atomes de palladium est produit par une cellule de Knudsen commerciale (Omicron) dont l'électronique de commande et de régulation a été conçue et réalisée au laboratoire par M. Dayez. La cellule est chargée en palladium pur à 99.99%, déposé dans un creuset en graphite chauffé par bombardement électronique ($U = 1000\text{V}$, $I = 80\text{ mA}$). Une fraction (20%) des atomes de palladium évaporés est ionisée par le faisceau d'électrons. Cette fraction d'atomes ionisés, stable dans le temps, nous permet de connaître avec précision le flux d'atomes de palladium évaporés, par une mesure du courant d'ions produits en réalisant un étalonnage à l'aide d'une balance à quartz. Un cache pivotant, situé à l'extrémité de la cellule permet de fixer le temps de dépôt. Un dispositif de déviation des ions a été mis au point pour éviter la création de défauts par bombardement de la surface support.

L'enceinte de préparation des échantillons est raccordée à la chambre ultravide de caractérisation STM par l'intermédiaire d'une vanne à passage direct de diamètre 38 mm qui permet d'isoler l'enceinte STM et l'enceinte de préparation des échantillons. Ceci nous permet d'éviter toute contamination due à l'utilisation durant la préparation du film d'oxygène qui pourrait entraîner une oxydation des pointes STM.

2.2.2 L'enceinte ultravide de caractérisation STM

L'enceinte contenant le microscope à effet tunnel et la cellule d'évaporation d'or est constituée par un cylindre vertical de diamètre 150 mm en acier inoxydable supporté par une

pompe ionique (Riber) de 200 l/s, munie d'un sublimateur de titane de 1000 l/s. L'enceinte comprend plusieurs brides, ce qui nous permet de l'équiper d'une jauge de pression à ionisation et d'un évaporateur d'or.

Les agrégats d'or sont formés par condensation d'un jet calibré d'atomes sur la surface du film d'alumine. Le flux d'atomes d'or est produit par une cellule de Knudsen qui a été conçue et réalisée au laboratoire par C. Chapon. La cellule est chargée en or pur à 99,99%, déposé dans un creuset en alumine chauffé par rayonnement d'un filament de tungstène. Le flux d'atomes a été préalablement calibré par une balance à quartz en fonction de la température du creuset durant l'évaporation. La température d'évaporation est contrôlée par un thermocouple en contact direct avec le creuset.

Le microscope à effet tunnel utilisé au cours de ce travail est un appareil commercial (Omicron: STM 1) présenté sur la figure 2.5. Ses principales caractéristiques sont les suivantes:

La pointe-sonde est installée à l'extrémité d'un tripode constitué par trois tubes en céramique piézo-électrique assurant son déplacement suivant les trois directions de l'espace, X, Y, Z. La fenêtre maximale de balayage de la pointe-sonde est de $900 \times 900 \text{ nm}^2$. L'échantillon est positionné sur un moteur inertiel piézo-électrique pouvant se déplacer dans deux directions orthogonales sur une distance de quelques centimètres avec un pas ajustable de 500 nm à 2000 nm. L'approche « grossière » pointe-échantillon se fait manuellement à l'aide d'une télécommande agissant sur le moteur inertiel piézo-électrique. L'approche « fine » est réalisée automatiquement. Les vibrations basses fréquences (10-100 Hz), qui proviennent essentiellement du sol, sont éliminées à l'aide d'un dispositif comprenant quatre ressorts fixés à l'enceinte expérimentale par l'intermédiaire de joints viton et des aimants permanents disposés en cercle assurant un amortissement par courant de Foucault.

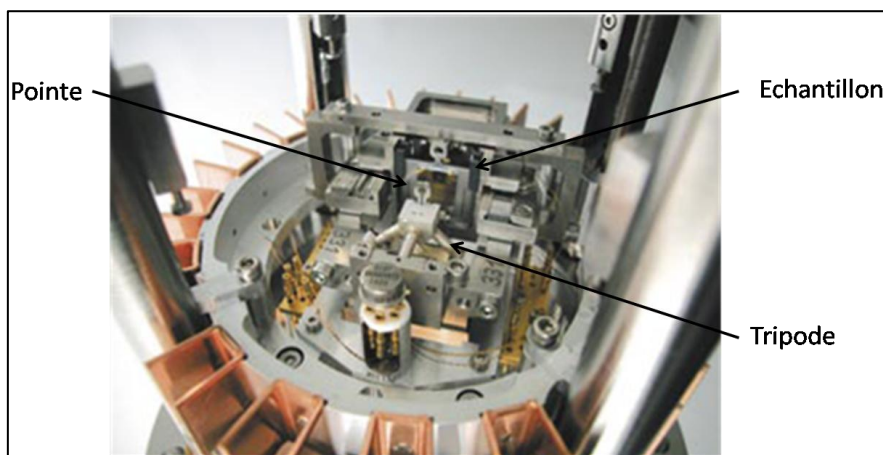


Figure 2.5: Microscope à effet tunnel Omicron (documentation Omicron).

Le microscope est installé dans une enceinte ultra vide de forme sphérique (figure 2.6) équipée de passages électriques nécessaires à son fonctionnement, d'un carrousel pour stocker des pointes-sondes et des échantillons, ainsi qu'un « woble-stick » (bras manipulateur) pour leur manipulation *in situ*. Cette enceinte possède à sa partie supérieure un hublot de diamètre 150 mm qui nous permet d'effectuer entre autre l'approche de la pointe-sonde à l'aide d'une loupe binoculaire. L'ensemble du dispositif expérimental ultravide qui vient d'être décrit est supporté par un châssis très rigide.

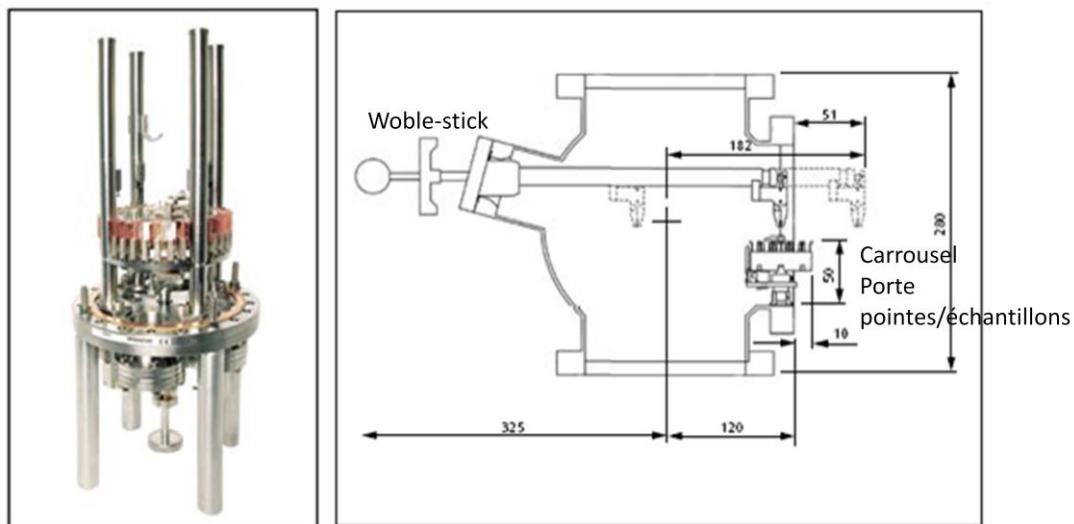


Figure 2.6: Vue d'ensemble du microscope à effet tunnel Omicron ainsi qu'un schéma illustrant l'enceinte ultravide de forme sphérique accueillant celui-ci (documentation Omicron).

2.2.3 Fabrication des pointes-sondes

La procédure utilisée pour l'élaboration des pointes-sondes est classique. Les pointes sont formées par attaque électrochimique d'un fil de tungstène polycristallin de 0.1 mm de diamètre. Ce fil est soudé par point à l'extrémité d'un porte-pointe Omicron, puis plongé dans une solution 2 N de NaOH. Il est ensuite appliqué un potentiel alternatif entre la pointe-sonde et une contre-électrode constituée par un cylindre en acier inoxydable (figure 2.7), de manière à obtenir un courant de 30 mA. L'attaque chimique est terminée lorsque le courant devient nul.

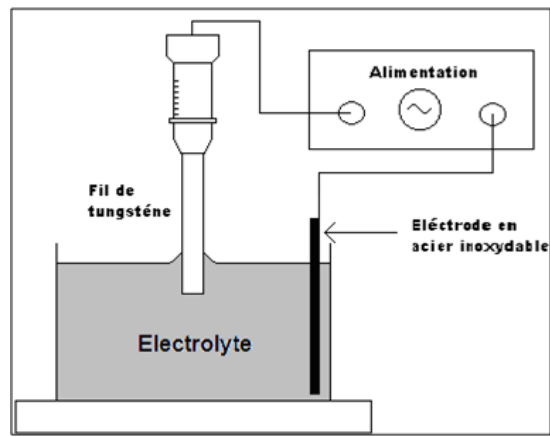


Figure 2.7: Principe d'élaboration des pointes sondes par attaque électrochimique d'un fil de tungstène. L'électrolyte utilisée est une solution de 2 N de NaOH.

Une observation au microscope électronique à balayage nous a permis de constater du bon fonctionnement de cette procédure d'élaboration (figure 2.8).

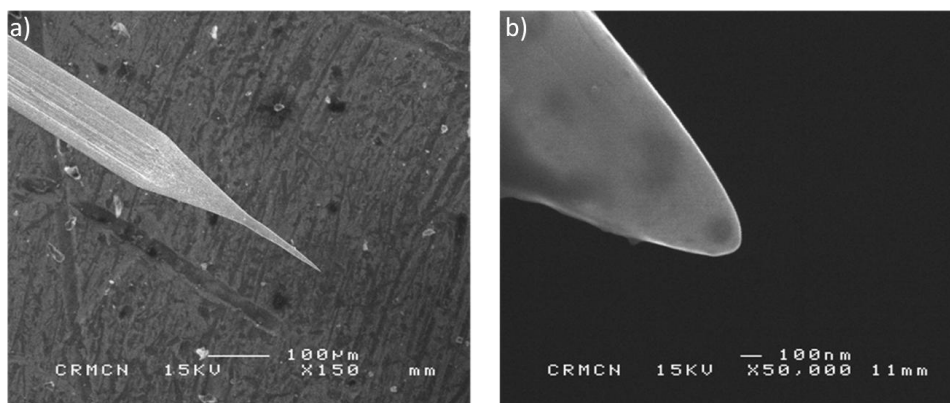


Figure 2.8: Images MEB d'une pointe sonde pour la microscopie à effet tunnel à un grossissement de 150 a) et à un grossissement de 50000 b) [57].

2.2.4 L'électronique de régulation et d'acquisition

Bien que le microscope à effet tunnel soit un appareil commercial, l'électronique de commande et d'acquisition a été entièrement conçue par notre équipe (figure 2.9).



Figure 2.9: Vue générale de l'équipement électronique de commande et d'acquisition du microscope à effet tunnel.

L'électronique de régulation de la distance pointe-échantillon nous permet de travailler à des courants de quelques picoampères avec le microscope Omicron. La figure 2.10 présente un schéma synoptique de cette électronique. Le potentiel V_s de l'échantillon est fixé par une source de tension continue, entre -10 V et + 10 V. Cette alimentation, développée au laboratoire, est très stable et son bruit est inférieur à 20 μ V (mesuré dans la gamme de fréquences 0-10 KHz). Il est possible de superposer à cette tension des signaux de forme variable (rampe, modulation sinusoïdale ou signaux plus complexes) pour réaliser une étude de spectroscopie. Le potentiel de la pointe est maintenu à une tension voisine de zéro par l'amplificateur courant-tension. Ce dernier est localisé très près de la pointe, à l'intérieur même de la chambre ultravide afin de limiter au maximum les capacités parasites susceptibles de limiter la bande passante du dispositif. Son gain est de 10^8 et sa bande passante de 15 KHz.

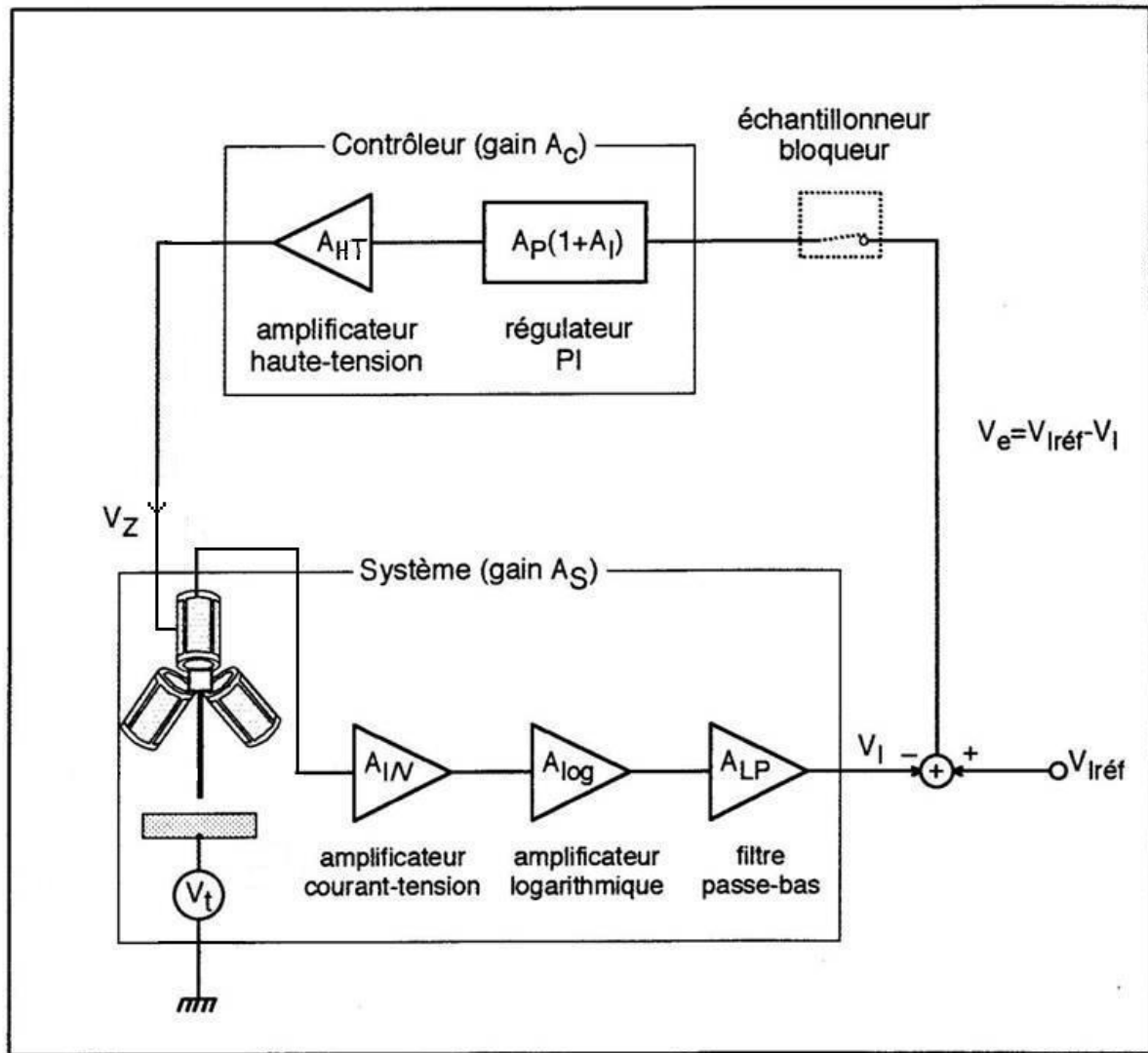


Figure 2.10: Schéma synoptique de la boucle d'asservissement de la distance sonde échantillon.

Le balayage X, Y de la sonde est commandé par un microprocesseur annexe autour duquel a été développé un module d'interface, capable de générer les rampes de balayages X et Y et de stocker une ligne de données. Le soin apporté à la conception et à la réalisation de ce système de balayage et d'acquisition des données a permis d'obtenir un système fiable dont l'influence sur la boucle de régulation analogique de la distance sonde-surface est négligeable.

2.3 Préparation des échantillons

L'échantillon utilisé durant cette thèse pour préparer le film d'alumine est un monocristal de Ni_3Al de 6 mm de diamètre et de 2,5 mm d'épaisseur orienté avec une précision de $0,5^\circ$ et poli mécaniquement par MaTeck (Allemagne). Le cristal est préparé par un cycle répété de bombardement d'ions Ar^+ (énergie: 1,5 keV, $I = 2 \mu A$) à température ambiante pendant 30 minutes et recuit à une température de 1100 K pendant 15 minutes.

L'élaboration du film ultramince d'alumine est effectuée directement après la préparation du monocristal de Ni_3Al . Le film est obtenu par oxydation à haute température de la surface (111) du monocristal de Ni_3Al . Sous une pression partielle en O_2 de 5×10^{-8} Torr, le cristal est chauffé à 1000 K pendant 20 minutes, ce qui correspond à une exposition de 60 Langmuir, puis recuit sans oxygène à 1050 K pendant 7 minutes pour équilibrer la surface. Cette méthode conduit à la formation d'un film d'oxyde d'alumine très organisé avec une faible concentration de défauts et une épaisseur donnée de 0,5 nm.

Chapitre 3

Croissance auto-organisée de nanoparticules de Pd sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

Pour étudier d'un point de vue fondamental les effets de la taille des nanoparticules métalliques en catalyse hétérogène, nous utilisons des catalyseurs modèles. Ils sont élaborés la plupart du temps sous ultravide par croissance d'agrégats métalliques sur la surface d'un monocristal d'oxyde. De tels systèmes doivent être caractérisés afin de connaître en détail l'environnement des agrégats, leur répartition spatiale sur la surface, leur taille...

C'est en ce sens que ce chapitre est naturellement divisé en deux grandes parties. Dans une première partie nous décrirons en détail la nucléation et la croissance de nanoparticules de palladium élaborées par condensation d'un jet d'atomes sur la surface d'un film ultramince d'alumine. Grâce au microscope à effet tunnel il est possible d'acquérir des informations topographiques et morphologiques sur ce type de catalyseur modèle. La deuxième partie sera consacrée à l'étude de la stabilité thermique de ces nanoparticules de palladium.

3.1 Étude de la croissance de Pd sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

3.1.1 Dépôt à 320 K

Au cours de ce travail nous avons effectué des études systématiques sur la nucléation et la croissance d'agrégats de palladium, supportés par un film ultramince d'alumine nanostructurée, à flux et température d'échantillon constants en fonction du taux de recouvrement. La température de l'échantillon avant dépôt a été mesurée par un thermocouple type K disposé sur une autre raquette et placée par contact direct derrière l'échantillon. Nous avons mesuré une température de $320 \text{ K} \pm 20 \text{ K}$ avant chaque dépôt. La figure 3.1 présente

une image STM d'un dépôt de palladium sur le film ultramince d'alumine. Les nanoparticules sont formées sur la surface du film lors du dépôt d'atomes de palladium. A cette température on observe la formation sur toute la surface du film analysée, d'un réseau hexagonal de nanoparticules de palladium de paramètre de maille de 4,1 nanomètres. Ce paramètre correspond exactement au paramètre de maille de la plus grande nanostructure du film d'alumine dot structure, suggérant que les nanoparticules de palladium croissent exclusivement sur les nœuds de cette nanostructure. De plus sur plusieurs images STM on observe aussi deux domaines décalés de 24° correspondant aux domaines de la nanostructure (chapitre 1).

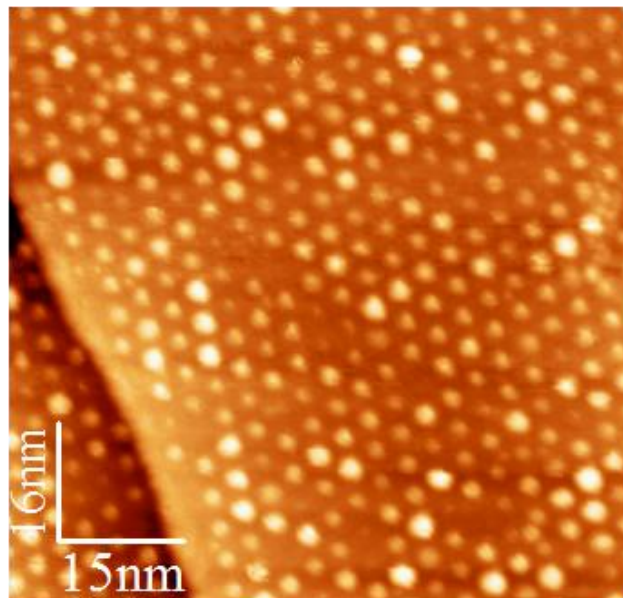


Figure 3.1: Image STM en mode courant constant ($I_t = 19$ pA, $U = 1,19$ V) d'un dépôt de 0.15 MC de Pd sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$.

Comme sur l'image STM présentée précédemment (figure 3.1), la tension de polarisation a été choisie de telle sorte que le film d'alumine apparaisse lisse sans nanostructure, il nous est donc difficile de mettre directement en évidence la localisation précise des nanoparticules sur la surface du film. Cependant, l'ajustement de la tension de polarisation du STM, dans le but d'observer à la fois les nanoparticules de palladium et la nanostructure du film d'alumine, nous a permis de vérifier cette information. Sur la figure 3.2 on montre une image STM acquise à une tension de polarisation de 3,2 V d'un dépôt à faible recouvrement de palladium. A cette tension d'échantillon, la nanostructure hexagonale de paramètre de maille de 2,4 nanomètres (network structure) du film d'alumine ainsi que les nanoparticules de palladium sont visibles. On remarque que les nanoparticules (points brillants sur l'image STM de la figure 3.2a) croissent exactement sur des sites sombres qui forment la network structure et sont précisément au centre d'un hexagone formé par les sites

de la network structure (figure 3.2 b). Nous avons montré dans le chapitre précédent (chapitre 1), que la relation qui relie les deux nanostructures du film d'alumine est de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. On peut donc conclure que les nanoparticules de palladium se localisent uniquement sur les nœuds de la dot structure.

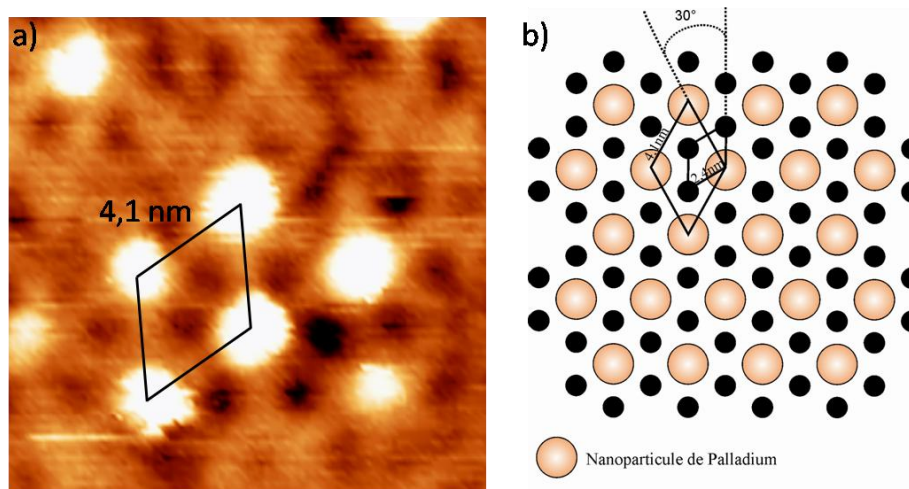


Figure 3.2: a) Image STM en mode courant constant ($I_t = 19$ pA, $U = 3,2$ V) d'un dépôt de Pd sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$. Taille de l'image $15 \times 15 \text{ nm}^2$. b) Schéma illustrant la localisation des nanoparticules de palladium sur la network structure.

La qualité de l'organisation de ce réseau hexagonal de nanoparticules peut être caractérisée par différents critères. Nous pouvons utiliser par exemple l'intensité des taches de diffraction dans la transformée de Fourier de l'image STM ou alors la distribution de taille des agrégats de palladium. La figure 3.3 présente ces informations. La transformée de Fourier montre des taches de diffraction très intenses allant jusqu'à l'ordre 3 dans les directions du réseau de nanoparticules témoignant d'un très bon ordre à grande échelle (limité par la taille des images STM). Du fait de la bonne organisation des nanoparticules la distribution de taille est par conséquent étroite avec une dispersion de taille de $\pm 13,5\%$.

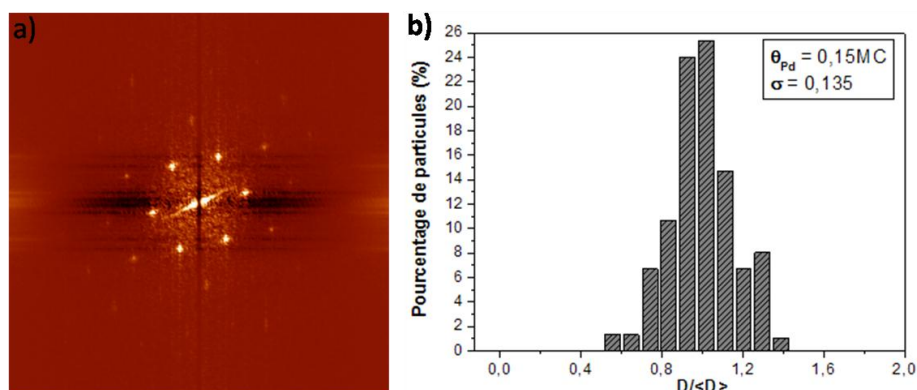


Figure 3.3: a) Transformée de Fourier de l'image STM présentée sur la figure 3.1. b) Distribution de taille normalisée d'un dépôt de 0,15 MC de Pd sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$. Statistique effectuée sur une population de plus de 300 agrégats où σ représente la $\frac{1}{2}$ largeur à mi-hauteur.

3.1.2 Elaboration de réseau régulier de nanoparticules de palladium : contrôle de leur taille moyenne

3.1.2.1 Influence du taux de recouvrement sur la nucléation et la croissance du palladium

Nous avons montré au paragraphe précédent qu'il était possible d'utiliser les nœuds de la dot structure du film d'alumine comme centres de nucléation pour contrôler la croissance de nanoparticules de palladium.

Intéressons nous maintenant à la croissance de ces nanoparticules de palladium en fonction de la quantité de matière déposée, dans le but d'élaborer des réseaux de nanoparticules de palladium très bien contrôlés en taille. Cette étude a été réalisée à flux de Pd ($5 \times 10^{12} \text{ atomes.seconde}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) et à une température d'échantillon (320 K) constants d'un dépôt à l'autre. La figure 3.4 présente une série d'images STM correspondant à différents taux de recouvrement de palladium sur le film ultramince d'alumine. On observe pour un dépôt à faible recouvrement, comme le montre la figure 3.4 a) une nucléation hétérogène importante sur les sites des nœuds de la dot structure du film d'alumine qui se traduit par une forte densité de particules sur la surface ($3 \times 10^{12} \text{ agrégats.cm}^{-2}$) correspondant à une occupation de l'ordre de 50% de ces sites. En effet, les atomes de palladium arrivant sur la surface du film, diffusent sur les terrasses pour être rapidement et exclusivement piégés par ces sites préférentiels de nucléation formant un réseau hexagonal de nanoparticules de paramètre de maille de 4,1 nm. Connaissant le flux d'atomes durant le dépôt de palladium et la densité de nanoparticules présente sur la surface on peut déterminer la taille moyenne des

nanoparticules. Pour un dépôt correspondant à 0,025 monocouche de palladium on forme des nanoparticules de taille moyenne de 12 atomes en supposant que chaque atome arrivant sur la surface participe à la formation d'une nanoparticule.

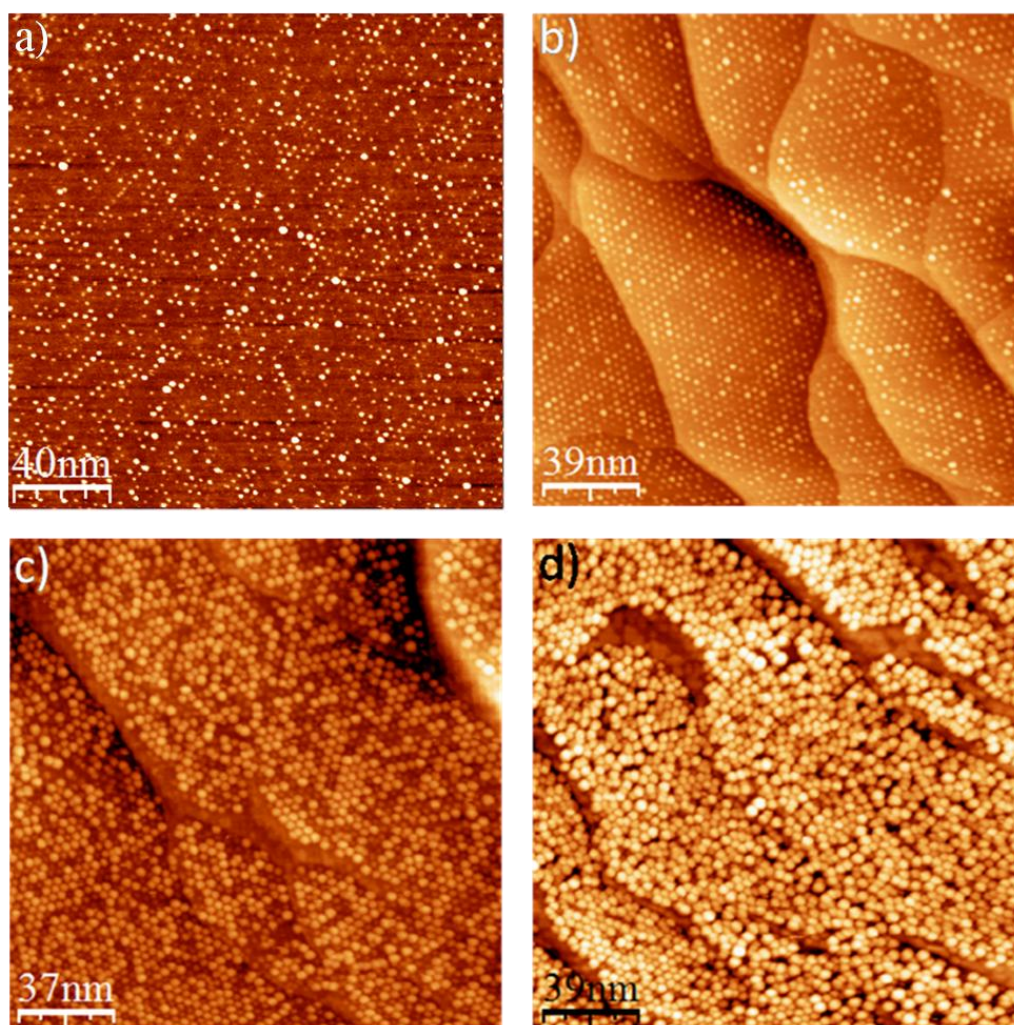


Figure 3.4: Images STM en mode courant constant ($I_t = 19$ pA, $U = 1,19$ V) d'un dépôt de 0,025 MC de Pd a), 0,15 MC de Pd b), 0,40 MC de Pd c) et de 1,5 MC de Pd d) sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$.

En augmentant le recouvrement de palladium on atteint la saturation des sites de la dot structure, correspondant à une quantité de matière de l'ordre de 0,15 monocouche de palladium, comme le montre l'évolution de la densité de particules présentée sur la figure 3.5. A partir de 0,15 monocouche et jusqu'à 1 monocouche de palladium, la densité de particules reste constante sur la surface du film d'alumine (densité de saturation: $6,5 \times 10^{12}$ agrégats. cm^{-2}) et le réseau de nanoparticules conserve son organisation.

En restant dans cette gamme de recouvrement (densité constante, caractéristique d'une croissance sur gabarit) on peut élaborer un réseau hexagonal de nanoparticules de palladium

très bien organisé tout en contrôlant précisément leur taille moyenne qui varie de 35 atomes à 230 atomes.

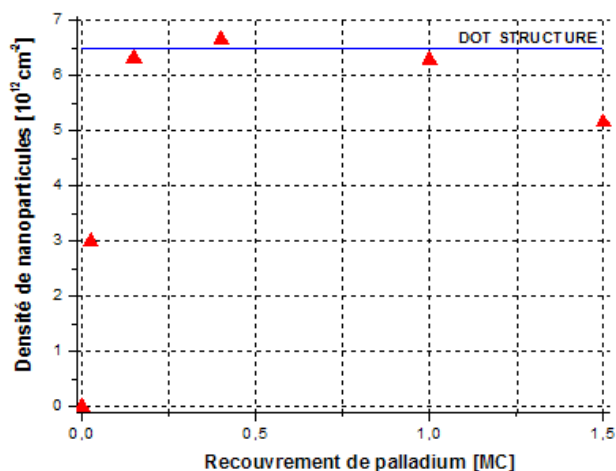


Figure 3.5: Évolution de la densité de particules en fonction du recouvrement de palladium. La droite bleue correspond à la densité des nœuds de la nanostructure de paramètre de maille de 4,1 nm « dot structure ».

De plus, puisque les nanoparticules de palladium restent bien localisées sur leur site de nucléation on observe que la distribution de taille des nanoparticules reste étroite, comme le montre la figure 3.6.

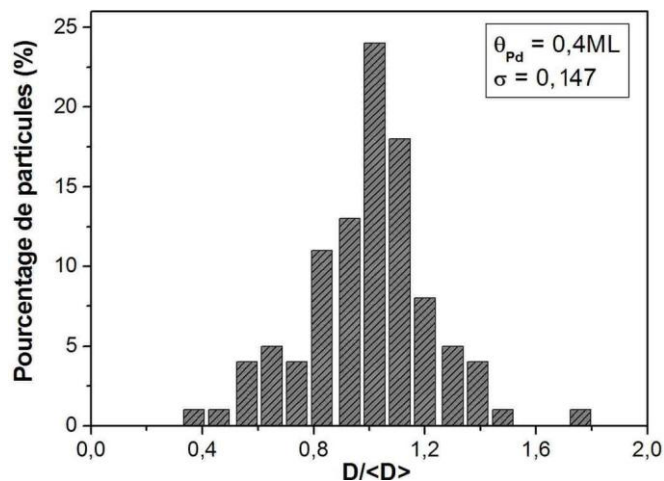


Figure 3.6: Distribution de taille normalisée d'un dépôt de 0,4 MC de Pd sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$. Statistique effectuée sur une population de plus de 300 agrégats où σ représente la $\frac{1}{2}$ largeur à mi-hauteur.

Pour de plus forts recouvrements à partir de 1,5 monocouche de palladium, on constate une diminution de la densité de particules sur la surface, de l'ordre de 20% et une désorganisation du réseau de nanoparticules de palladium. Malgré tout, certaines zones restent

bien organisées formant localement un réseau hexagonal d'agrégats (figure 3.7 b).

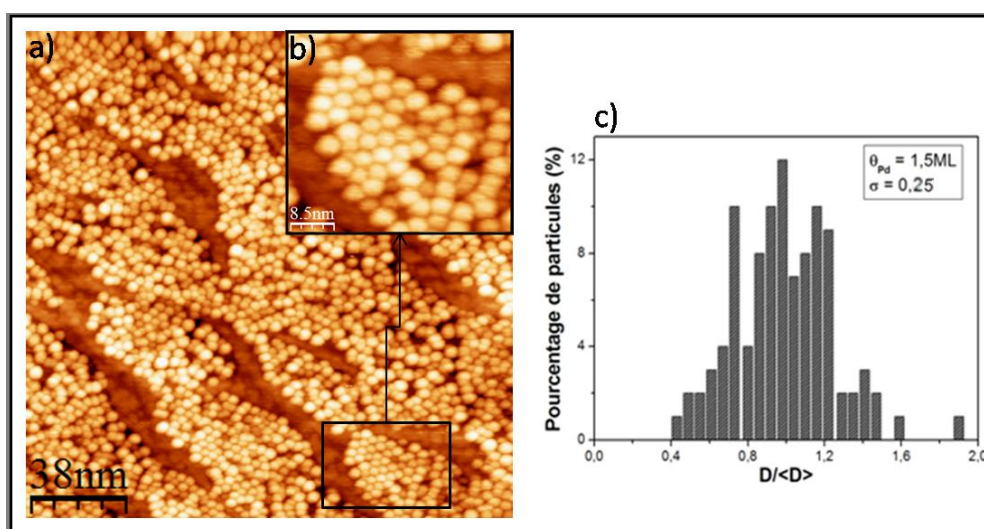


Figure 3.7: a) Image STM en mode courant constant ($I_t = 9$ pA, $U = 1,19$ V) d'un dépôt de 1.5 MC de Pd sur $Al_2O_3/Ni_3Al(111)$. b) Zoom d'une zone localement organisée. c) Distribution de taille normalisée d'un dépôt de 1,5 MC de Pd sur $Al_2O_3/Ni_3Al(111)$. Statistique effectuée sur une population de plus de 300 agrégats où σ représente la $\frac{1}{2}$ largeur à mi-hauteur.

La désorganisation du réseau de nanoparticules de palladium, observée sur les images STM correspondant à un dépôt de 1,5 monocouche, pourrait s'expliquer par la diminution de la densité de particules sur la surface due à la coalescence des agrégats. Il est tout de même intéressant de se demander si cette perte de l'ordre est due essentiellement à la coalescence. En effet, la comparaison des auto-corrélations des deux images présentées en insert sur la figure 3.8 montre une désorganisation importante du réseau de nanoparticules sur la surface du film d'alumine pour un dépôt de 1,5 monocouche. Cette perte de l'ordre, constatée aussi à faible distance (figure 3.8 b) pourrait s'expliquer plutôt par une croissance anisotrope des nanoparticules de palladium qui ferait qu'elles ne se retrouvent plus centrées sur leurs sites préférentiels de nucléation, les conduisant à s'éloigner ou à se rapprocher. Par conséquent, la distribution de taille se retrouve fortement élargie avec une dispersion de taille de $\pm 25\%$ (figure 3.7 c).

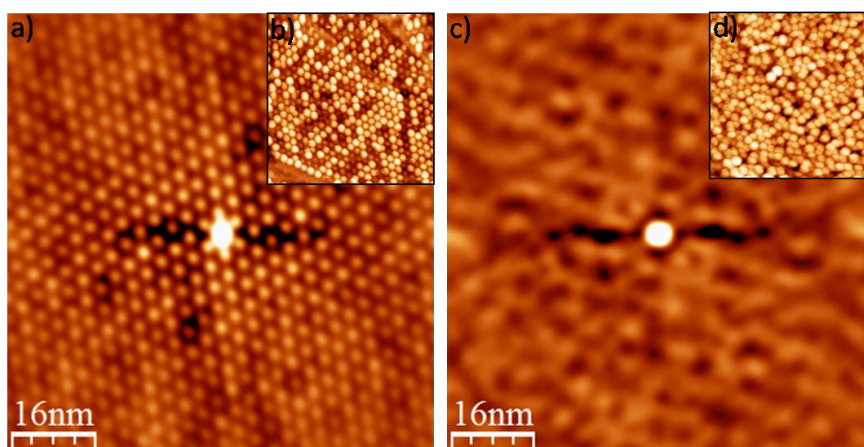


Figure 3.8: a) Auto corrélation de l'image STM présentée dans l'insert b) correspondant à un dépôt de 0,4 MC Pd sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$. c) Auto corrélation de l'image STM présentée dans l'insert d) correspondant à un dépôt de 1,5 MC Pd sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$.

La coalescence des nanoparticules est observée en STM surtout pour des dépôts de matière beaucoup plus importants. A 10 monocouches de palladium on observe, comme le montre la figure 3.9, une forte diminution de la densité de particules sur la surface, de l'ordre de 40 % et l'apparition, visible sur les images STM, de formes d'agrégats très inhomogènes.

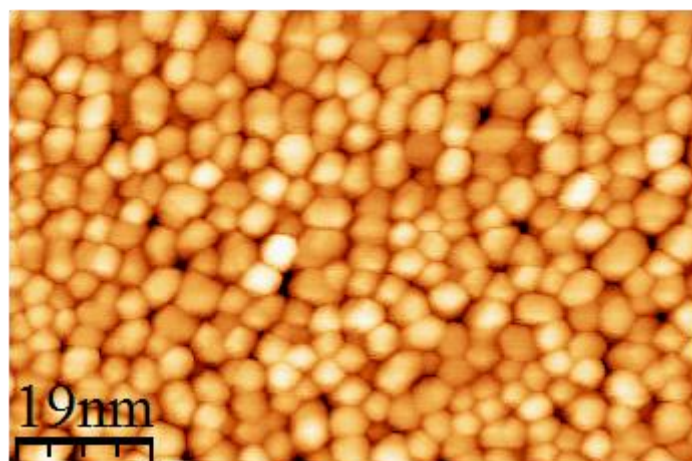


Figure 3.9: Image STM en mode courant constant ($I_t = 9 \text{ pA}$, $U = 1,19 \text{ V}$) d'un dépôt de 10 monocouches de palladium sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$. Densité de particules mesurée : $3,94 \times 10^{12} \text{ agrégats.cm}^{-2}$.

3.1.2.2 Coalescence statique ou dynamique des agrégats de palladium

Pour tenter de comprendre les mécanismes qui entraînent la diminution de la densité de nanoparticules sur le film d'alumine, il est intéressant de calculer la surface critique occupée par les agrégats de palladium qui pourrait provoquer la coalescence statique. En disposant sur chaque site de la nanostructure de paramètre de maille de 4,1 nanomètres un agrégat de palladium demi-sphérique bien centré sur son site de nucléation. On peut supposer

sa taille latérale critique à 4,1 nanomètres, taille entraînant la coalescence statique. On obtient alors une surface occupée par agrégat de :

$$S_{Pd} = 13,20 \text{ nm}^2$$

Soit un taux d'occupation sur la surface du film de 85,8 %.

La quantité de matière contenue par chaque agrégat demi-sphérique de surface S_{Pd} est de 1140 atomes par agrégat (volume de la maille élémentaire du Pd : $0,0588 \text{ nm}^3$ contenant 4 atomes de palladium dans la maille). Comme tous les sites de nucléation sont occupés, on a une densité de $6,5 \times 10^{12} \text{ agrégats.cm}^{-2}$, ce qui nous donne une quantité de matière totale de $7,4 \times 10^{15} \text{ atomes.cm}^{-2}$ correspondant à environ 5 monocouches de palladium (1 monocouche de Pd = $1,5 \times 10^{15} \text{ atomes.cm}^{-2}$). Cette valeur est la quantité de matière critique déposée où les agrégats de palladium (tous de même taille) formés sur la surface du film sont en contact les uns avec les autres, entraînant la coalescence statique. En appliquant ce modèle et ces hypothèses aux résultats obtenus précédemment, on constate que la diminution de la densité de particules arrive beaucoup plus tôt vers 1,5 monocouche de palladium ce qui laisse à penser que la diminution de la densité de nanoparticules de palladium, constatée sur les images STM est due principalement à la coalescence dynamique des agrégats. En fait, à une taille donnée les agrégats de palladium pourraient s'échapper des centres de nucléation et diffuser sur la surface du film d'alumine pour coalescer avec d'autres particules.

3.1.2.3 Croissance couche par couche des agrégats de palladium

Une des informations qui peut être accessible en STM est la hauteur des particules. En effet comme celle-ci n'est pas corrompue par l'effet de la convolution entre la pointe et les nanoparticules durant les mesures STM nous pouvons mesurer précisément cette valeur. La figure 3.10 montre la distribution de hauteur des nanoparticules de palladium correspondant à un dépôt de 0,15 monocouche.

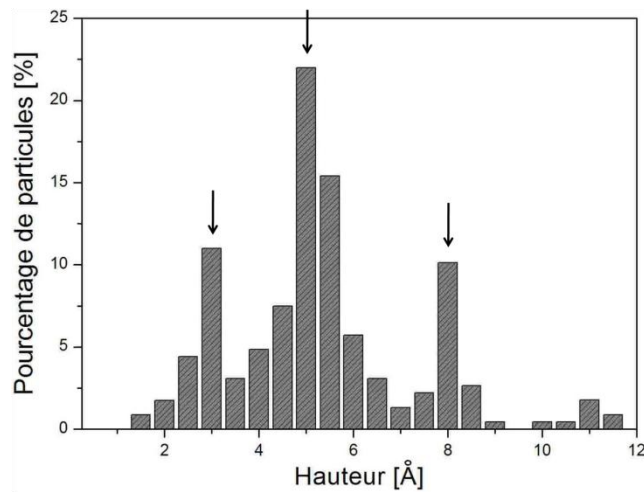


Figure 3.10: Histogramme de la hauteur des agrégats de palladium supporté par un film d'alumine obtenu par des images STM. Statistique effectuée sur une population de plus de 200 agrégats.

On peut remarquer que l'histogramme n'est pas monotone, mais constitué de pics régulièrement distribués, qui peuvent être attribués à des couches atomiques successives. L'espacement moyen mesuré entre chaque pic est de 2,57 Å, valeur plus grande que la distance typique entre les plans (111) du palladium qui est de 2.24 Å. Cette différence mesurée peut être due d'une part à une imparfaite calibration du Z piezo du STM et d'autre part à un effet électronique déjà observé sur des agrégats de palladium supportés par MoS₂ [58]. Cette analyse met donc en évidence une croissance couche par couche des agrégats de palladium sur le film d'alumine, ce qui est en accord d'une part avec les travaux de E. Napetschnig et al. [59] qui ont montrés une croissance couche par couche des particules de palladium supporté par Al₂O₃/NiAl(110) orientées suivant la direction (111) et d'autre part avec les simulations Monte-Carlo cinétique effectuées dans notre équipe [29].

3.2 Stabilité thermique d'un réseau de nanoparticules de palladium

3.2.1 Etude réalisée pour un dépôt de 0,15 MC de Pd

L'étude de la stabilité thermique du réseau hexagonal de nanoparticules de palladium a été réalisée pour un dépôt de 0,15 monocouche de palladium. Pour cette quantité de matière, comme nous l'avons vu précédemment, on a la formation de petites particules (taille moyenne 35 atomes) occupant la totalité des sites de la nanostructure (densité de particules mesurée : $6,4 \times 10^{12}$ agrégats cm⁻²). Par la suite nous avons effectué différents recuits successifs, à différentes températures (470 K, 590 K, 670 K et 1000 K) pendant 15 minutes chacun. La figure 3.11 montre une série d'images STM correspondant à ces recuits. Les deux premiers

recuits effectués à 470 K et 590 K montrent que le réseau hexagonal de nanoparticules de palladium reste stable et organisé sur la surface du film d'alumine, au delà (figure 3.11 c) on observe une diminution de la densité de particules sur la surface, de l'ordre de 46 % à 670 K ainsi qu'une diminution de la hauteur moyenne des nanoparticules (figure 3.12). Une analyse en détail de plusieurs images STM à cette température de recuit montre la présence de protubérances localisées sur les sites de la network structure du film d'alumine. Une discussion sera apportée dans le paragraphe 3.2.3 pour expliquer la décoration de ces sites.

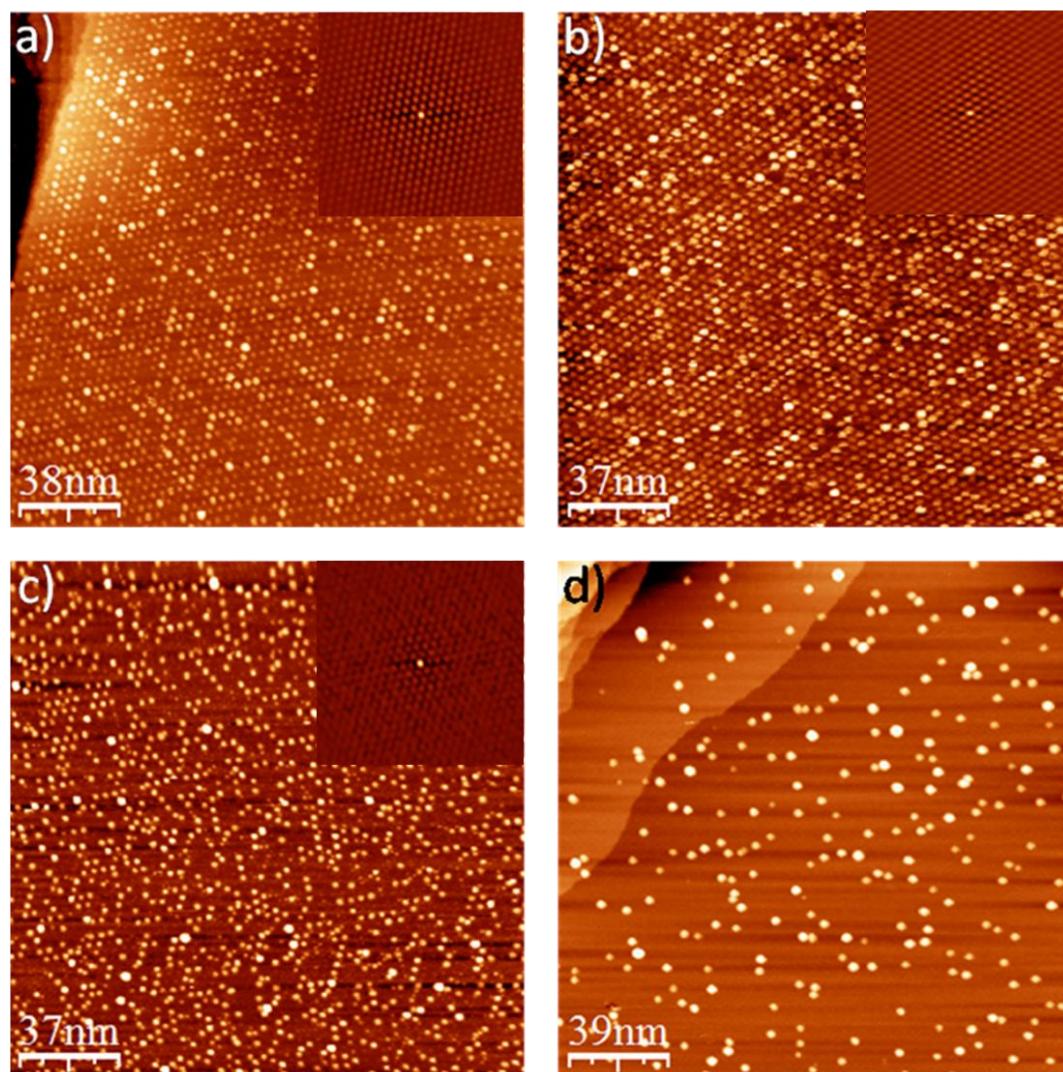


Figure 3.11: Images STM en mode courant constant ($I_t = 19$ pA, $U = 1,49$ V) d'un dépôt de 0,15 MC de Pd recuit à 470 K a), 590 K b), 670 K c) et 1000 K d) pendant 15 minutes chacun. En insert : auto-corrélation d'une zone de 80×80 nm² de l'image STM correspondante.

A haute température la densité de particules est fortement réduite de l'ordre de 90 % (figure 3.12 a). Le bord des marches n'est pas occupé par des agrégats de palladium même sur de petites terrasses (50 nanomètres de largeur), ce qui peut s'expliquer par la forte interaction

entre le palladium et la dot structure du film d'alumine. D'après la figure 3.12 b, on constate une augmentation de la hauteur moyenne des agrégats.

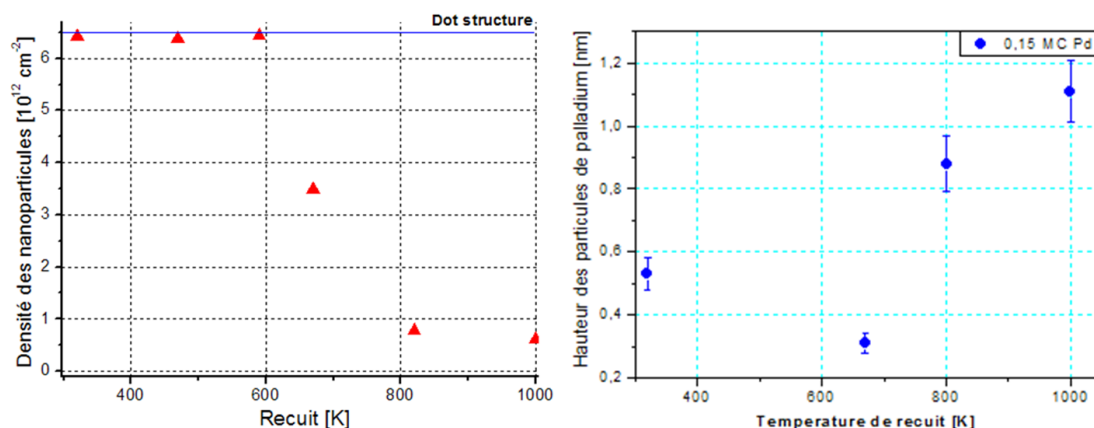


Figure 3.12: a) Évolution de la densité de nanoparticules de palladium en fonction de la température de recuit. La droite bleue correspond à la densité des nœuds de la « dot structure ». b) Evolution de la hauteur moyenne des agrégats de palladium en fonction de la température de recuit.

3.2.2 Modèle de la sphère tronquée

Il est intéressant de se demander si la diminution de la densité de particules constatée à haute température, pour un recuit à 1000 K, est due essentiellement à la coalescence dynamique des particules sur la surface du film d'alumine et non à la désorption ou à l'incorporation d'atomes de Pd. Pour tenter de répondre à cette question nous avons réalisé une étude statistique sur la quantité d'atomes contenus dans les agrégats de palladium avant et après recuit soit à 320 K et à 1000 K. La densité de particules mesurée à 320 K et à 1000 K est respectivement de $6,4 \times 10^{12} \text{ agrégats.cm}^{-2}$ et $0,61 \times 10^{12} \text{ agrégats.cm}^{-2}$.

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre 1, la mesure en STM de la hauteur des agrégats n'est pas corrompue par l'effet de la convolution avec la pointe. De plus les images STM acquises à une tension de polarisation inférieure à 2 V nous permettent d'estimer précisément la hauteur de chaque particule de palladium (chapitre 1) [48]. En appliquant le modèle de la sphère tronquée [60] on peut approximer le volume moyen des agrégats de palladium puis le nombre d'atomes de palladium contenu dans chaque agrégat, cette statistique est effectuée sur une population de plus de 200 agrégats.

A 320 K, le volume moyen par nanoparticule (V_{Pd}) peut être calculé par le recouvrement de palladium τ_{Pd} , la densité d'atomes dans une monocouche de palladium n_A (atomes. cm^{-2}), la densité de nanoparticules présentes sur la surface n_p (nanoparticules. cm^{-2}) et

par le volume de la maille élémentaire du Pd(111) : $V_e = 0,0588 \text{ nm}^3$ (4 atomes dans la maille) :

$$V_{Pd} = \frac{\tau_{Pd} n_A}{n_p} \times \frac{V_e}{4} = 0,52 \text{ nm}^3$$

Dans le cas où les nanoparticules ont une forme proche d'un modèle hémisphérique, on peut les approximer par une sphère tronquée (figure 3.13) de volume :

$$V = \pi R^3 \left(\frac{2}{3} - \cos\theta + \frac{1}{3} \cos^3\theta \right)$$

Avec :

θ l'angle de contact entre la particule et le support

R le rayon de la sphère

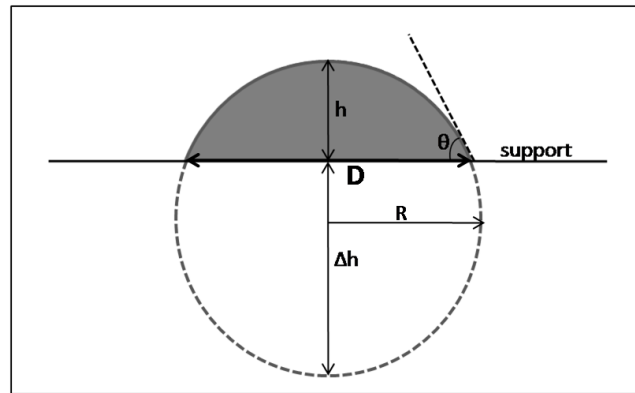


Figure 3.13: Schéma simplifié de la forme des nanoparticules (θ l'angle de contact, R le rayon de la sphère et D la taille latérale de la partie sortante).

Il est intéressant d'introduire dans cette expression, la hauteur h de la nanoparticule mesurée à partir des images STM.

$$h = R (1 - \cos\theta)$$

$$V = \pi \frac{h^3}{(1 - \cos\theta)^3} \times \left(\frac{2}{3} - \cos\theta + \frac{1}{3} \cos^3\theta \right)$$

Pour un calcul plus précis du volume moyen par nanoparticule dans la formule générale de la sphère tronquée, nous avons considéré h^3 comme étant la moyenne des hauteurs au cube des nanoparticules : statistique effectuée sur une population de plus de 200 agrégats.

$$h^3 = 0,26 \text{ nm}^3$$

$$V = \pi \frac{0,26}{(1 - \cos \theta)^3} \times \left(\frac{2}{3} - \cos \theta + \frac{1}{3} \cos^3 \theta \right) = V_{Pd} = 0,52 \text{ nm}^3$$

D'où

$$\theta = 92^\circ$$

$$R = 0,62 \text{ nm}$$

Les particules de palladium ont une largeur de 1,24 nm, une hauteur de 0.64 nm et un angle de contact de 92°.

On peut appliquer le même modèle, qui vient d'être présenté (figure 3.13), pour interpréter les images STM correspondant au recuit à 1000 K. La discussion cette fois-ci, s'orientera suivant deux cas : sans perte de matière sur la surface du film d'alumine puis tout naturellement perte de matière sur la surface du film d'alumine.

3.2.2.1 Sans perte de matière après un recuit à 1000 K

Sans perte de matière, nous allons pouvoir trouver l'angle θ moyen de contact entre la particule et le support et en déduire ainsi la taille latérale moyenne des agrégats. Le volume moyen des nanoparticules est défini comme précédemment :

$$V_{Pd} = \frac{\tau_{Pd} n_A}{n_p} \times \frac{V_e}{4} = 5,42 \text{ nm}^3$$

La moyenne des hauteurs au cube h^3 est de 1,74 nm³, statistique effectuée sur une population de 200 particules.

D'où :

$$V = \pi \frac{1,74}{(1 - \cos \theta)^3} \times \left(\frac{2}{3} - \cos \theta + \frac{1}{3} \cos^3 \theta \right) = V_{Pd} = 5,42 \text{ nm}^3$$

D'où

$$\theta = 76^\circ$$

$$R = 1,59 \text{ nm}$$

$$D = 3,08 \text{ nm}$$

Cette statistique nous permet de trouver si l'on considère qu'il n'y a pas de perte de matière la taille moyenne latérale des nanoparticules: Agrégats de forme hémisphérique d'angle de contact de 76° , de taille latérale D de 3,08 nm et de rapport d'aspect h/D de 0,38.

3.2.2.2 Avec perte de matière après un recuit à 1000 K

Un rapide calcul permet de constater que pour $\theta > 76^\circ$, le modèle de la sphère tronquée, pour un h^3 donné (dans notre cas : $1,74 \text{ nm}^3$), tend à diminuer le volume de la nanoparticule et donc la quantité de matière. En effet, prenons un exemple simple avec un angle de contact moyen de $\theta = \frac{\pi}{2}$ nous avons le volume moyen suivant :

$$V_{Pd} = \frac{2}{3}\pi h^3$$

D'où :

$$V_{Pd} = 3,64 \text{ nm}^3$$

$$D = 2,4 \text{ nm}$$

Volume de la maille élémentaire du Pd : $0,0588 \text{ nm}^3$ (4 atomes dans la maille)

On trouve une moyenne de 247 atomes par agrégats, soit une quantité de matière totale de $151.1 \times 10^{12} \text{ atomes cm}^{-2}$, correspondant à une perte de matière de 33%.

3.2.2.3 Discussion

D'après ces résultats il est donc difficile d'expliquer avec certitude les mécanismes qui entraînent la diminution de la densité de particules constatée après un recuit à 1000 K. En effet, il manque une information cruciale dans cette étude qui est une valeur statistique de la taille latérale des agrégats de palladium. Il est difficile en STM de pouvoir estimer précisément cette information à cause de l'effet important à ces échelles de la convolution de la forme de la pointe avec celle des agrégats. Les deux configurations permettant d'expliquer la diminution de la densité de particules sont donc envisageables (figure 3.14). Suivant l'angle θ , nous pouvons distinguer deux cas : soit une perte de matière sur la surface du film d'alumine par désorption ou incorporation ($\theta > 76^\circ$) soit de la coalescence dynamique des agrégats de palladium ($\theta = 76^\circ$). Notons cependant que l'aplatissement des particules (le rapport d'aspect h/D passant de 0,5 à 0,38) est tout à fait compatible avec le phénomène de coalescence.

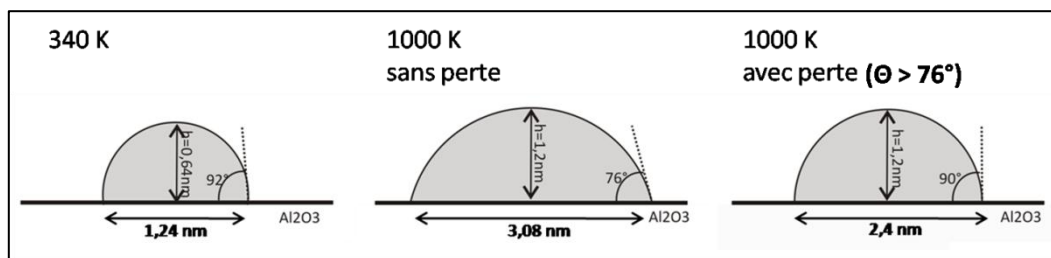


Figure 3.14: Schéma illustrant la morphologie des particules grâce au modèle de la sphère tronquée avant et après recuit à 1000 K. Pour le recuit à 1000 K on distinguera deux cas : sans perte de matière $\theta = 76^\circ$, avec perte de matière $\theta > 76^\circ$.

3.2.3 Phénomène de diffusion des atomes de palladium

3.2.3.1 Dépôt de 0,15 MC de Pd recuit à 670 K

Revenons maintenant sur le cas d'un dépôt de 0,15 monocouche de palladium recuit à 670 K pendant 15 minutes. Il est important tout d'abord d'introduire le terme de protubérance. Une protubérance (désignée sur l'image STM de la figure 3.15 b) par une flèche blanche) est une nanoparticule constituée par quelques atomes, dont la hauteur n'excède pas les 2 Å et qui semble, au vu des analyses de plusieurs images, être principalement localisée sur les sites de la plus petite structure du film d'alumine. En effet, la figure 3.15 montre la formation sur une grande partie de la surface du film d'alumine de protubérances localement organisées. Les hauteurs constatées de ces objets n'excèdent pas les 2 Å et pouvant même être inférieures à l'angström, ce qui rend difficile d'une part leur détection en STM et d'autre part leur analyse et interprétation. Sur certaines zones on observe que ces protubérances forment un arrangement de type hexagonal de paramètre de maille de 2,4 nanomètres pouvant correspondre aux sites de la « network structure » (figure 3.15).

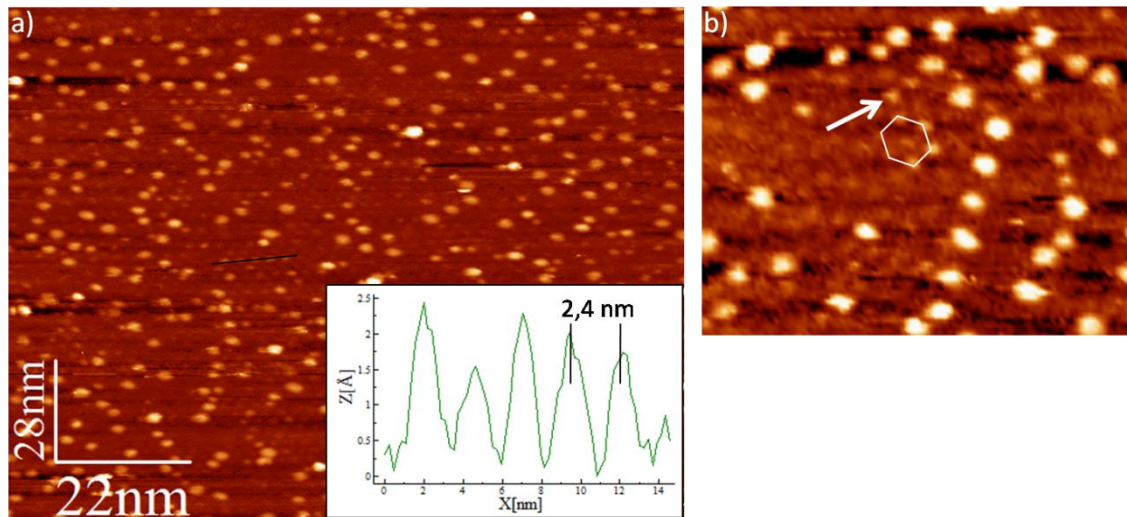


Figure 3.15: a) Image STM en mode courant constant ($I_t = 19$ pA, $U = 1,49$ V) d'un dépôt de 0,15 MC de Pd recuit à 670 K pendant 15 minutes, en insert profil en Z d'une collection d'agrégats organisés distants de 2,4 nm. b) Image STM montrant un arrangement hexagonal de protubérances de paramètre de maille de 2,4 nm. La flèche blanche désigne une protubérance.

Pour une analyse en détail de l'image STM présentée sur la figure 3.15 a, nous avons utilisé une fonction d'auto-corrélation permettant de mettre en évidence le réseau de protubérances difficilement observables sur l'image STM. L'auto-corrélation (figure 3.16) montre clairement deux réseaux hexagonaux imbriqués constitués par des points très intenses et des points peu intenses. L'angle entre ces deux réseaux est de 30° et le paramètre de maille est respectivement de 4,1 et 2,4 nanomètres, correspondant à l'angle et aux paramètres de maille des deux nanostructures du film d'alumine (dot structure et network structure) [41]. L'auto-corrélation montre donc une décoration des sites de la dot structure correspondant aux points très intenses et de la network structure correspondant aux points peu intenses. L'intensité de ces points dans l'image de l'auto-corrélation indique que les nanoparticules occupent principalement les sites de la dot structure et que les protubérances occupent principalement les sites de la network structure.

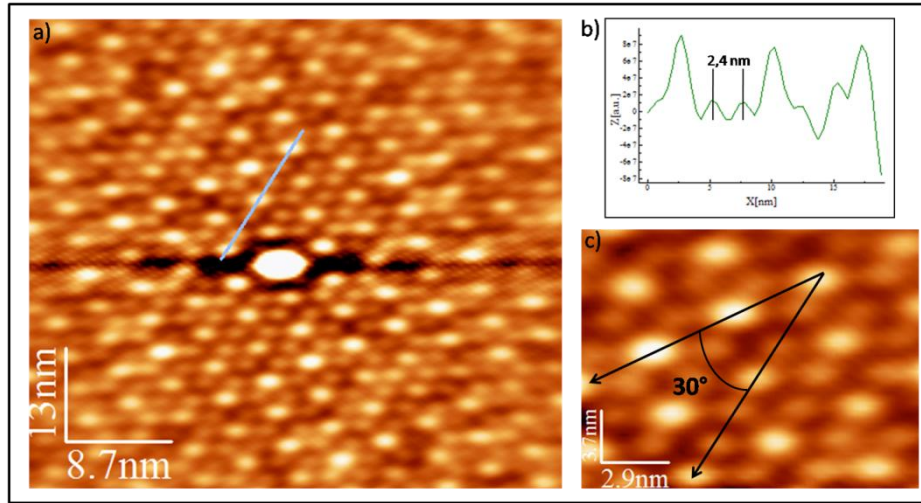


Figure 3.16: a) Auto-corrélation de l'image STM présentée sur la figure 3.15 a. b) Profil de l'auto-corrélation mettant en évidence une alternance de points peu intenses et très intenses distants de 2,4 nanomètres. c) Angle de 30° entre le réseau hexagonal de points très intenses et de points peu intenses.

Par commodité, la densité et la hauteur moyenne des nanoparticules ont été déterminées pour cet échantillon (présentée sur la figure 3.12), en tenant compte uniquement des nanoparticules présentes sur la surface et non des protubérances. On peut calculer comme nous l'avons fait précédemment, pour le recuit à 1000 K, la forme des agrégats. On a une densité de particules n_p de $3,4 \times 10^{12}$ agrégats cm^{-2} . Si on considère qu'il n'y a pas de perte de matière avant et après recuit et qu'elle est principalement localisée dans les nanoparticules, on a alors un volume moyen par agrégat de :

$$V_{Pd} = \frac{\tau_{Pd} n_A}{n_p} \times \frac{V_e}{4} = 0,97 \text{ nm}^3$$

La moyenne des hauteurs au cube h^3 estimée sur une population de 200 particules est de $0,042 \text{ nm}^3$.

$$V = \pi \frac{0,042}{(1 - \cos \theta)^3} \times \left(\frac{2}{3} - \cos \theta + \frac{1}{3} \cos^3 \theta \right) = V_{Pd} = 0,97 \text{ nm}^3$$

D'où

$$\theta = 30^\circ$$

$$R = 2,60 \text{ nm (rayon de la sphère)}$$

$$D = 2,60 \text{ nm}$$

Ces résultats tendent à montrer que la matière non prise en compte dans le calcul de la densité de particules est assez importante. En effet la valeur de la mesure latérale des agrégats

de palladium sur les images STM, bien qu'exagérée par l'effet de la convolution de la pointe, n'excède pas les 3 nm.

3.2.3.2 Dépôt de 1 MC de Pd recuit à 670 K

Pour un dépôt de matière plus important correspondant à 1 monocouche de palladium recuit à 670 K pendant 15 minutes, on constate cette fois-ci la présence sur la surface du film d'alumine d'agrégats tridimensionnels et d'îlots bidimensionnels de palladium (figure 3.17). Il est intéressant de noter que la croissance du palladium à 600 K entraîne tout comme le recuit à 670 K la formation d'agrégats tridimensionnels et d'îlots bidimensionnels [48].

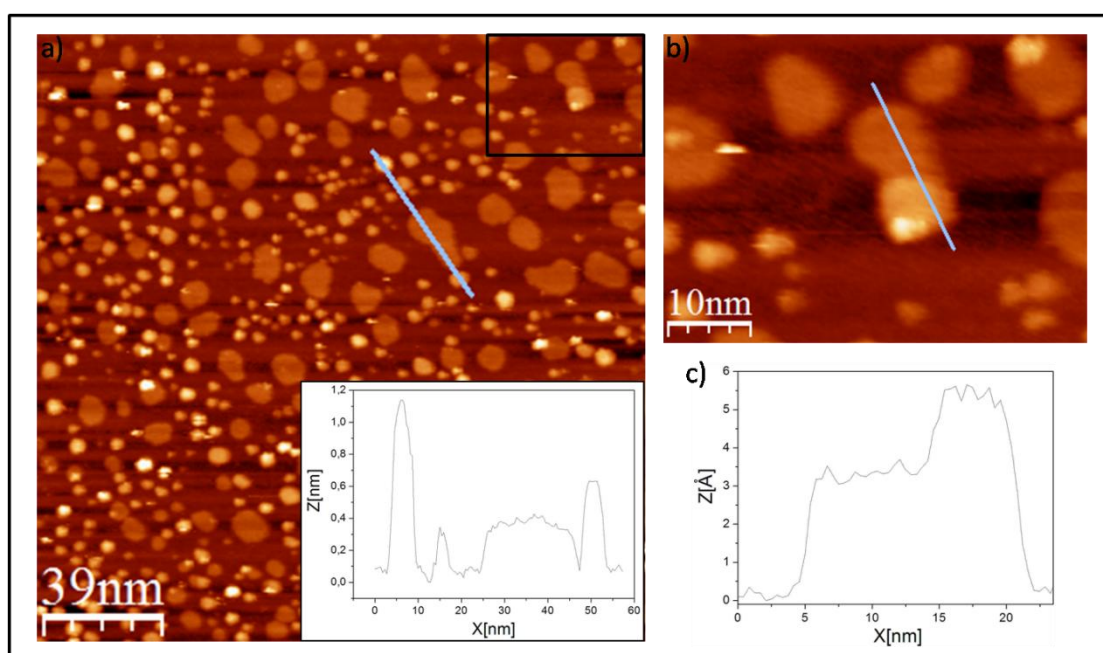


Figure 3.17: a) Image STM en mode courant constant ($I_t = 19$ pA, $U = 1,49$ V) d'un dépôt de 1 MC de Pd recuit à 670 K pendant 15 minutes, en insert profil en Z d'une collection d'agrégats et d'îlots plats.

La formation des îlots de palladium semble donc être favorisée par la quantité de matière déposée. De plus la majorité de ces îlots sont plats et constitués par une seule couche atomique de hauteur moyenne 2,5 Å.

3.2.3.3 Discussion

L'un des points marquant de cette étude correspondant au recuit effectué à 670 K pendant 15 minutes d'un dépôt de 0,15 monocouche de palladium est la formation de protubérances localisées sur les sites de la network structure. Ce mécanisme observé en STM pourrait s'expliquer par la diffusion importante d'adatoms en surface pendant le recuit

entraînant une nucléation hétérogène sur ces sites. Les adatoms proviendraient de l'évaporation vers la surface des nanoparticules localisées sur les sites de la dot structure, conduisant à une diminution de leur hauteur moyenne observée en STM. On peut alors penser que la densité d'adatoms de palladium sur la surface du film d'alumine pendant le recuit est plus importante que pendant le dépôt ce qui permettrait la nucléation d'agrégats sur les sites de la network structure.

La faible hauteur de ces protubérances analysées en STM tend à montrer qu'ils sont constitués par quelques atomes de palladium.

Pour de plus forts recouvrements de palladium on constate cette fois-ci la formation sur la surface du film d'alumine d'îlots plats bidimensionnels. La quantité de matière plus importante pourrait entraîner par mûrissement une croissance bidimensionnelle des protubérances observées à 0,15 monocouche.

Par la suite il serait intéressant de faire une étude approfondie du recuit à 670 K d'un dépôt à faible recouvrement de palladium dans le but de faire croître les protubérances localisées sur les sites de la « network structure ». Pour cela, il faudrait réaliser un dépôt de palladium sur un réseau de nanoparticules de palladium recuit à 670 K. En effet les protubérances, observées dans le paragraphe 3.2.3 se situant principalement sur la network structure, pourront participer durant le dépôt à la capture des atomes de palladium. On pourrait réaliser ainsi un réseau d'agrégats de palladium de pas de 2,4 nm, ce qui n'est pas possible par croissance en une seule étape.

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré une méthode de préparation permettant de réaliser des réseaux organisés de nanoparticules de palladium avec une distribution de taille étroite.

En raison de la croissance auto-organisée de ces nanoparticules qui se produit exclusivement sur les sites de la « dot structure », leur taille moyenne peut être contrôlée de façon simple par la quantité de matière déposée. De plus, l'étude du recuit en température a montré que pour une taille de nanoparticules d'une trentaine d'atomes de palladium, le réseau restait organisé et stable jusqu'à environ 600K.

Un point qui n'a pas été abordé dans ce chapitre mais qui a un intérêt capital dans l'étude de la catalyse hétérogène est que ces réseaux de nanoparticules de palladium doivent être étendus sur tout le cristal. En effet la caractérisation par STM nous donne une information locale de l'organisation des nanoparticules sur la surface du cristal. C'est en ce sens qu'au sein de notre groupe nous avons réalisé des études de diffusion des rayons X aux

petits angles en incidence rasante (Grazing-Incidence Small Angle X-ray Scattering : GISAXS) à l'ESRF à Grenoble permettant d'acquérir cette information [61]. La figure 3.18 présente un cliché GISAXS correspondant à un dépôt de 0,5 monocouche de palladium sur un film ultramince d'alumine. Les deux pics étroits autour du pic spéculaire central correspondent à la diffusion des rayons X aux petits angles sur le réseau hexagonal de nanoparticules de palladium. L'ordre à longue distance du réseau de nanoparticules de palladium est confirmé en cartographiant l'espace réciproque dans le plan de la surface en faisant tourner l'azimut de l'échantillon par pas de 1° . Sur cette carte on voit la présence de deux réseaux équivalents de nanoparticules décalées de $24,54^\circ$ correspondant aux deux domaines de la dot structure [42].

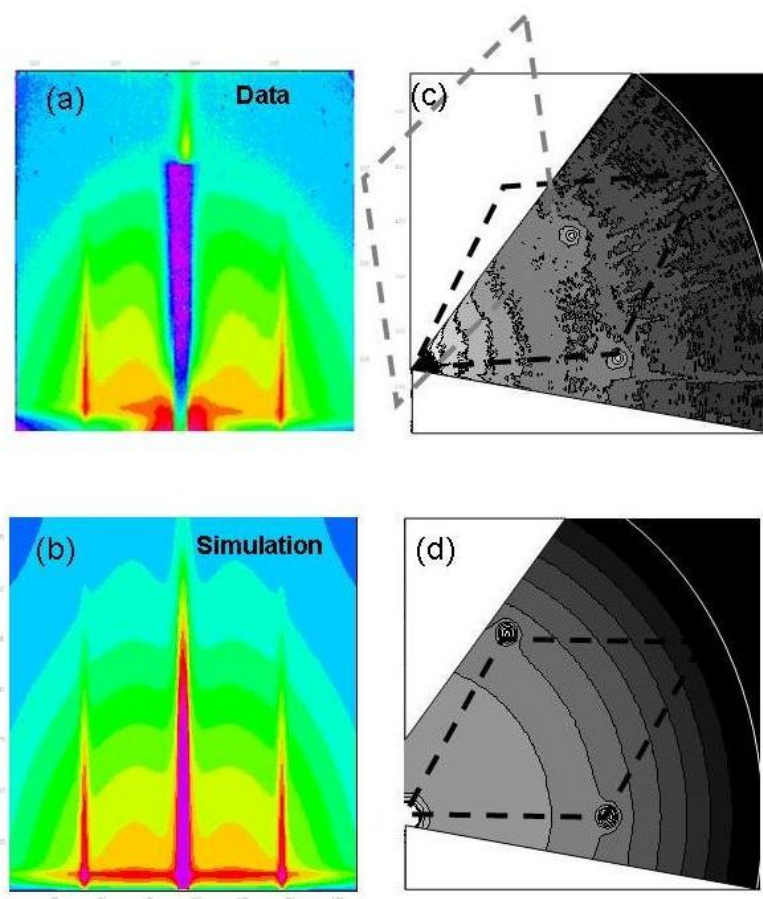


Figure 3.18: a) Image GISAXS d'un réseau organisé de particules de Pd sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$. b) Simulation GISAXS basée sur les paramètres déduits de l'expérience. Carte expérimentale c) et simulée d) du réseau de particules de Pd dans l'espace réciproque. Le losange montre le paramètre de maille du réseau. Dans la carte expérimentale deux variants décalés de 24° sont visibles [61].

Par conséquent, cette méthode de préparation permet de fabriquer un catalyseur modèle performant, qui peut être utilisé dans l'étude de la catalyse hétérogène permettant de mettre en évidence les effets de taille intrinsèque des nanoparticules de palladium tout en

tenant compte des effets de la diffusion des réactifs sur le support (« reverse spillover ») [8]. De plus la stabilité thermique de ces réseaux ($\sim 600\text{ K}$) nous permet d'étudier en détail différentes réactions catalytiques qui se produisent surtout à chaud mais à des températures inférieures à 600 K comme l'oxydation du monoxyde de carbone ou la réduction du NO par CO [8, 62].

Chapitre 4

Étude de la nucléation et de la croissance de nanoparticules de Au sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

Dans ce chapitre nous présentons l'étude de la nucléation et la croissance de nanoparticules d'or supportées par un film ultramince d'alumine nanostructurée. Nous verrons que pour des conditions de croissance équivalente à celles du palladium (flux égale à 5×10^{12} atomes.seconde⁻¹.cm⁻² et température d'échantillon égale à 320 K), l'or possède un comportement bien différent.

4.1 Étude de la croissance de Au sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

Contrairement au palladium, l'étude de la nucléation et de la croissance de l'or sur le film d'alumine nanostructurée montre que les agrégats d'or possèdent sur la surface du film d'alumine un faible degré d'organisation bien qu'ils soient principalement localisés sur la dot structure (figure 4.1). En effet, cela peut être vérifié par le fait que localement les agrégats forment un arrangement de type hexagonal avec une distance inter-agrégat de 4,1 nm, distance correspondant au paramètre de maille de cette structure (figure 4.1 c). Pour un faible recouvrement d'or, la grande majorité des agrégats présents sur la surface sont de petite taille et une fraction seulement des sites de nucléation est occupée par ces agrégats d'or (figure 4.1 a). Lorsque l'on augmente la quantité d'or, plus de sites sont occupés mais une grande proportion de grosses particules sont présentes sur la surface (de l'ordre de 20 % (figures 4.1 b et 4.1d)). La différence de comportement constatée entre l'or et le palladium peut s'expliquer par une plus faible interaction de l'or avec les sites de la nanostructure du film d'alumine. En fait, l'or germe toujours sur les nœuds de la plus grande nanostructure du film

d'alumine de paramètre de maille de 4,1 nanomètres, mais à une taille donnée, les agrégats d'or peuvent s'échapper des centres de nucléation et diffuser sur la surface pour coalescer avec d'autres particules. Ainsi en augmentant la densité de particules et donc la quantité d'or déposé, on augmente le nombre d'événements de coalescence. La distribution de taille pour un dépôt plus important est par conséquent plus large, avec l'apparition de grosses particules, mais dans les deux cas la dispersion de taille des petites particules reste la même (environ $\pm 17\%$ figure 4.2).

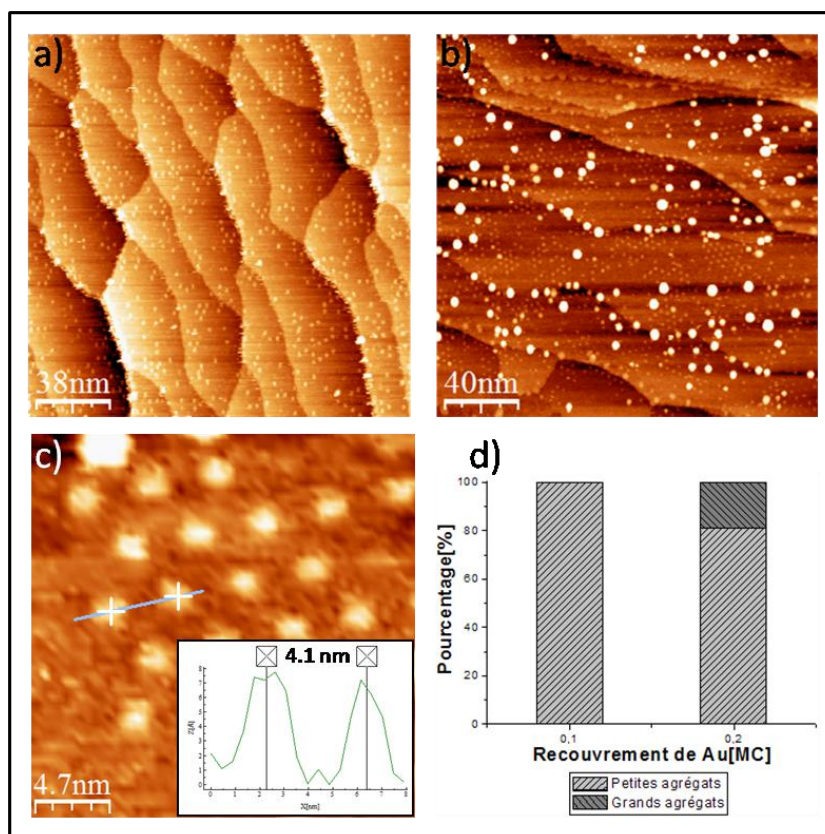


Figure 4.1: Images STM en mode courant constant ($I_t = 19$ pA, $U = 1,19$ V) d'un dépôt de 0,1 MC de Au a) et de 0.2 MC de Au b) sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$. c) Zoom d'une zone où les agrégats d'or sont localement bien organisés sur la nanostructure de paramètre de maille de 4.1 nm, avec en insert le profil en Z de deux agrégats. d) Évolution de la proportion de grosses particules en fonction du recouvrement d'or.

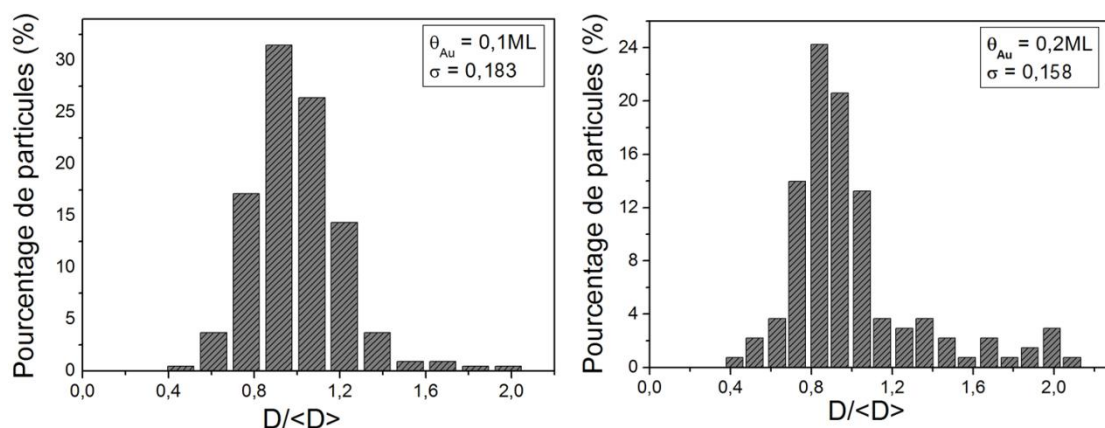


Figure 4.2: Distribution de taille normalisée correspondant à un dépôt d'or de 0,1 MC et 0,2 MC sur un film d'alumine. Statistique effectuée sur une population de plus de 300 agrégats où σ représente la $\frac{1}{2}$ largeur à mi-hauteur des petites particules.

4.2 Stabilité thermique

L'influence de la température de recuit sur les agrégats d'or est présentée sur la série d'images STM de la figure 4.3. Les agrégats d'or sont formés sur la surface du film à 320 K, après un dépôt d'atomes d'or issus d'une cellule de Knudsen. Par la suite l'échantillon est recuit à différentes températures pendant 15 minutes jusqu'à atteindre 970 K. La quantité de particules d'or sur la surface du film d'alumine diminue lorsque la température augmente jusqu'à ce qu'ils disparaissent complètement aux environs de 970 K (figures 4.3 d et 4.4). La diminution de la densité des agrégats d'or est due au fait qu'en augmentant la température les agrégats deviennent mobiles sur la surface et commencent à migrer et à coalescer entraînant une diminution du nombre de particules et une augmentation de leur taille. A 660 K on constate une très faible densité de particules sur les terrasses du film et une décoration du bord des marches par de grandes particules.

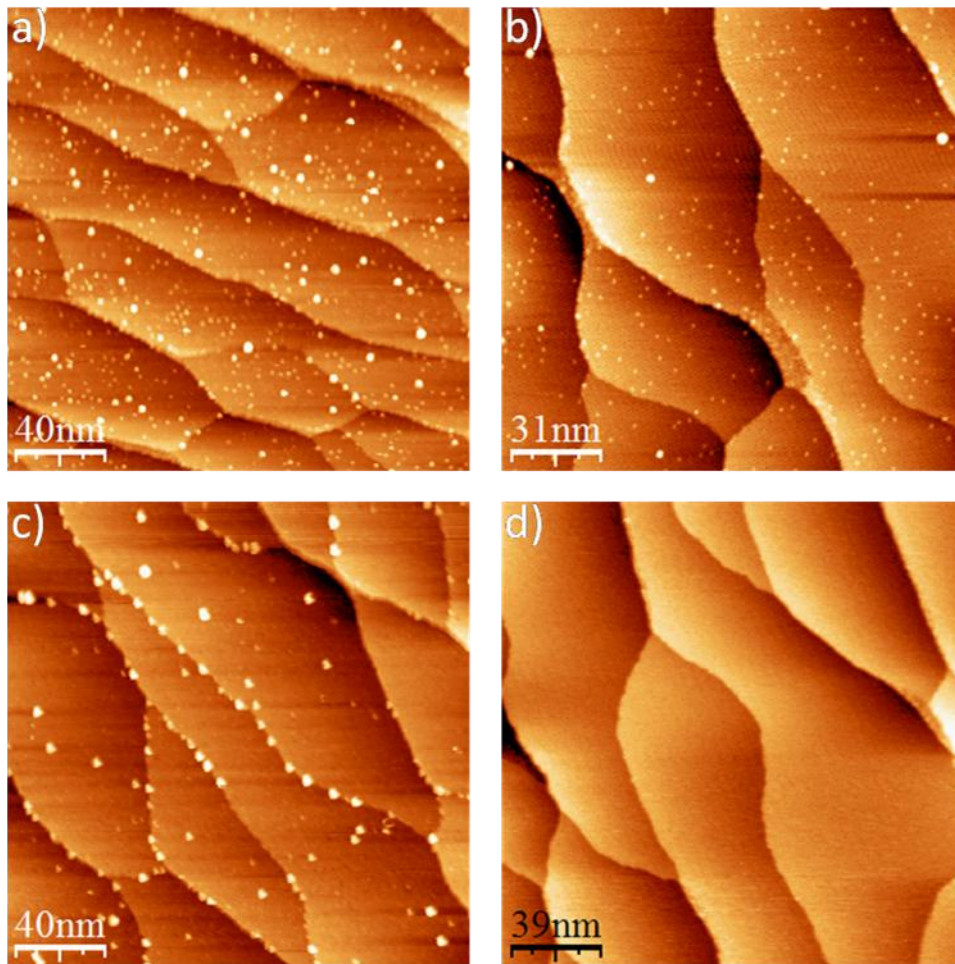


Figure 4.3: Images STM en mode courant constant ($I_t = 9$ pA, $V = 1,49$ V) d'un dépôt de 0,15 MC de Au a), recuit à 479 K b), 660 K c) et 970 K d) pendant 15 minutes.

Contrairement au cas du palladium le recuit effectué à 970 K entraîne la disparition des agrégats d'or sur la surface du film d'alumine. Ceci peut s'expliquer par la faible interaction des atomes d'or avec le film d'alumine.

On peut se demander si la disparition des agrégats d'or est due à un phénomène de désorption ou d'incorporation des atomes d'or dans le film d'alumine ou à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}$. Des études réalisées sur la désorption de particules d'or (TPD : Temperature Programmed Desorption) supportées par $\text{TiO}_2(001)/\text{Mo}(100)$ montrent que les agrégats se désorbent complètement à environ 1070 K [63]. Ainsi on peut penser que la disparition des agrégats d'or constatée en STM est due uniquement à de la désorption.

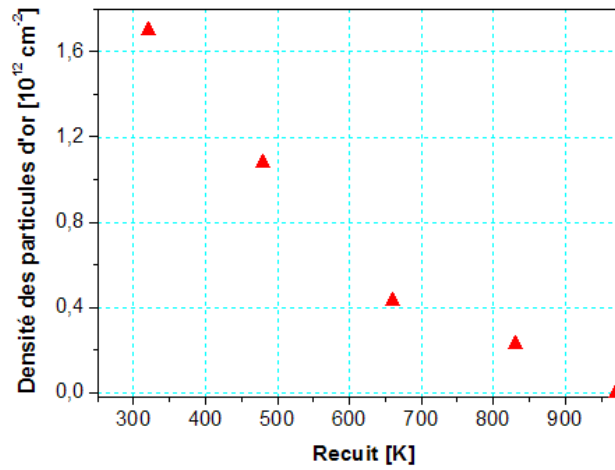


Figure 4.4: Evolution de la densité de particules d'or en fonction de la température de recuit.

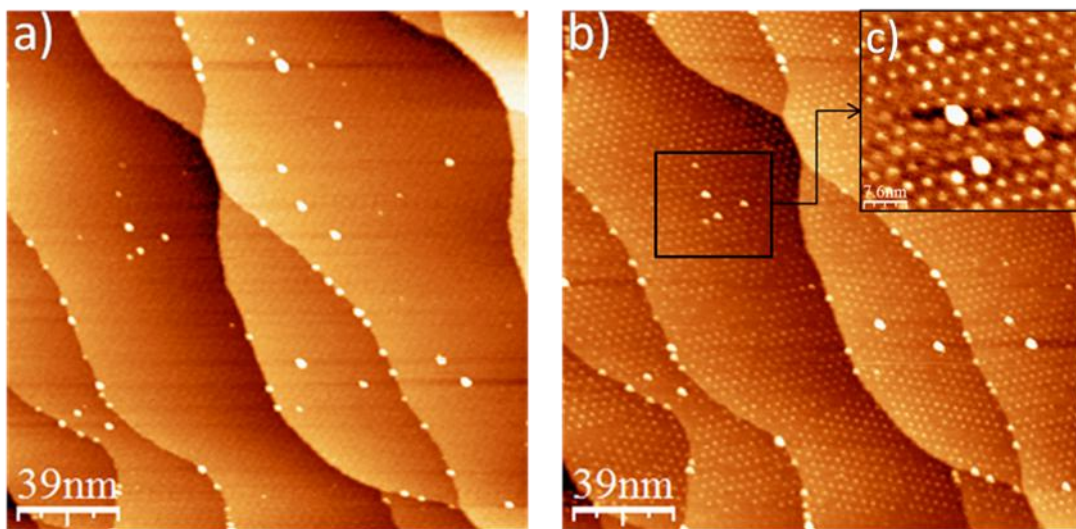


Figure 4.5: Images STM en mode courant constant ($I_t = 9 \text{ pA}$) d'un dépôt à 320 K de 0,15 MC d'or recuit à 830 K pendant 15 minutes. Images analysées à 1,5 V a) et 2,1 V b) mise en évidence des agrégats d'or et de la nanostructure de paramètre de maille de 4,1 nm. c) Zoom montrant les agrégats d'or très bien localisés sur la nanostructure de paramètre de maille de 4,1 nm

Il est intéressant de savoir où se positionnent les particules d'or après diffusion et coalescence sur la surface du film d'alumine. Un moyen de répondre à cette question est d'utiliser le fait que la nanostructure est visible à une tension de 2,1 V. La figure 4.5 présente deux images STM d'une même zone correspondant à un dépôt d'or recuit à 830 K pendant 15 minutes. On voit parfaitement sur l'image analysée à 2,1 V, mettant en évidence les agrégats d'or et la nanostructure de paramètre de maille de 4,1 nanomètres, que les agrégats situés sur les terrasses du film d'alumine après diffusion restent très bien localisés sur les nœuds de la nanostructure.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré que l'or possède un comportement différent de celui du palladium qui s'explique par la forte mobilité des petits agrégats d'or sur la surface du film d'alumine à cause de la faible interaction entre l'or et les sites de la nanostructure (dot structure). A faible recouvrement d'or on peut estimer que la dot structure joue le rôle de gabarit sans pourtant que tous les sites de défauts soient occupés. Ce comportement s'explique par la plus faible interaction entre l'or et les sites de défauts qui fait qu'à 320 K les atomes d'or sont piégés par les défauts que temporairement. Pour de plus forts recouvrements d'or beaucoup de sites de la nanostructure ne sont pas occupés car les petits agrégats, à partir d'une certaine taille, peuvent sortir des sites de nucléation et coalescer avec d'autres particules ce qui conduit à la formation de grandes particules.

Pour augmenter l'influence du gabarit sur la croissance de l'or, il serait intéressant de diminuer la température du substrat pendant le dépôt d'atomes d'or afin de confiner les agrégats formés sur les nœuds de la dot structure, comme le suggèrent les simulations Monte-Carlo Cinétique [29] (chapitre1, figure 1.6).

Chapitre 5

Elaboration de réseaux réguliers de particules bimétalliques AuPd sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

Dans ce chapitre nous montrerons une méthode de préparation permettant d'auto-organiser des nanoparticules bimétalliques AuPd en contrôlant indépendamment leur taille et leur composition chimique.

Dans la première partie nous étudierons en détail la croissance de l'or sur un réseau organisé de particules de palladium. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la stabilité thermique d'un réseau organisé de particules bimétalliques AuPd. Enfin dans la dernière partie nous examinerons le cas d'un dépôt d'or suivi d'un dépôt de palladium sur le film d'alumine nanostructurée.

5.1 Étude de la croissance de Au sur un réseau organisé de nanoparticules de Pd supportées par $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

5.1.1 Croissance de Au sur Pd

Pour étudier l'effet de la croissance de l'or sur un film ultramince d'alumine pré-recouvert par des nanoparticules de palladium nous avons choisi, durant la préparation des échantillons, un taux de recouvrement nécessaire pour que tous les nœuds de la « dot structure » soient occupés par des nanoparticules de palladium. La figure 5.1 a) montre une image STM d'un dépôt de 0,15 monocouche d'or sur un film d'alumine pré-recouvert par 0,15 monocouche de palladium. L'analyse de la densité de nanoparticules avant et après le dépôt d'or montre que celle-ci reste constante et égale à la densité des agrégats de palladium (Chapitre 3). Par conséquent on peut conclure qu'aucune nouvelle nanoparticule n'a été

formée sur la surface du film d'alumine et que les atomes d'or déposés sont donc exclusivement capturés par les nanoparticules de palladium préformées sur la surface, formant ainsi un réseau hexagonal de nanoparticules bimétalliques AuPd. L'auto-corrélation présentée sur la figure 5.1 b) de l'image STM nous permet de constater le haut degré d'organisation des nanoparticules bimétalliques AuPd, étendu sur toute l'image ($80 \times 80 \text{ nm}^2$).

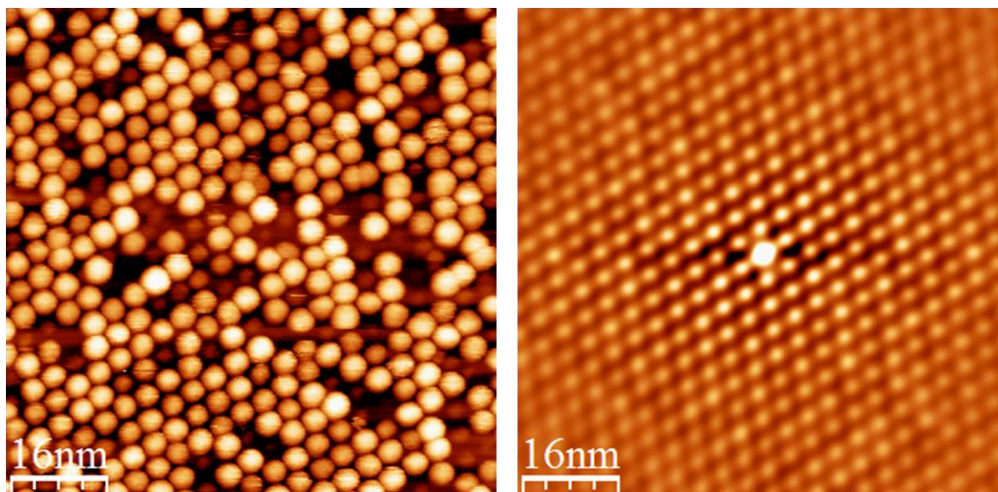


Figure 5.1: a) Images STM en mode courant constant ($I_t = 19 \text{ pA}$, $U = 1,51 \text{ V}$) d'un dépôt de 0,15 MC Au sur un film ultra mince d'alumine pré-recouvert par 0,15 MC Pd. b) Auto-corrélation de l'image STM.

Il est intéressant de constater que, comme nous l'avons déjà observé pour les nanoparticules de palladium, on a une croissance couche par couche des nanoparticules bimétalliques AuPd. En effet on distingue clairement sur l'histogramme de la hauteur des nanoparticules bimétalliques AuPd (figure 5.2) des pics régulièrement distribués, qui peuvent être attribués à des couches atomiques successives d'or sur palladium. L'espacement moyen mesuré entre chaque pic est de $2,5 \pm 0,25 \text{ \AA}$, valeur qui pourrait correspondre à la distance entre les plans (111) de l'or qui est de $2,35 \text{ \AA}$. Ainsi les agrégats bimétalliques, élaborés par dépôt d'atomes d'or à 320 K sur un réseau organisé de particules de palladium, seraient constitués par un cœur de palladium et d'une coquille d'or.

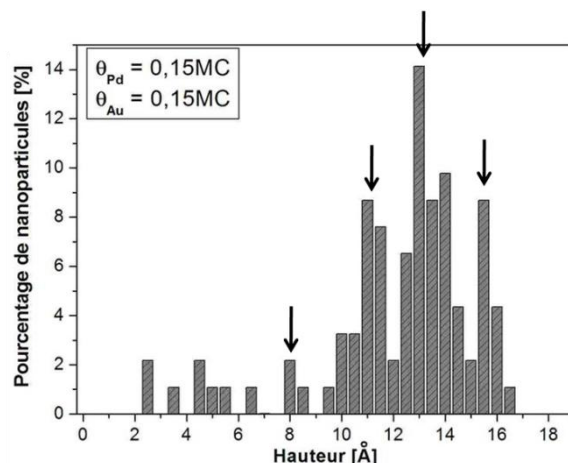


Figure 5.2: Histogramme de la hauteur des nanoparticules bimétalliques AuPd (0,15 MC Au/0,15MC Pd) supportées par un film ultra mince d'alumine. Statistique effectuée sur une population de plus de 200 agrégats.

5.1.2 Elaboration de réseau régulier de particules bimétalliques AuPd

5.1.2.1 Contrôle de la composition chimique et de la taille des nanoparticules bimétalliques AuPd

L'idée principale dans cette méthode de préparation permettant de contrôler indépendamment la taille et la composition chimique des nanoparticules bimétalliques AuPd (originellement développé par G. Hamm et al. [52]) est d'utiliser les agrégats de palladium qui forment un réseau hexagonal de nanoparticules comme germes pour la croissance de l'or, qui s'organise très mal lorsqu'il est déposé seul sur le film d'alumine. En effet, pendant le dépôt d'or, les atomes qui arrivent sur la surface du film d'alumine, vont par diffusion être exclusivement capturés par les nanoparticules de palladium. La taille et la composition chimique des nanoparticules seront alors données respectivement par la quantité totale d'atomes déposés (Au et Pd) et par le rapport entre les quantités de palladium et d'or déposées. Pour mettre en pratique cette méthode, nous avons choisi 3 compositions différentes : Pauvre en or (25% Au, 75% Pd), équivalente (50% Au, 50% Pd) et riche en or (75% Au, 25% Pd).

La figure 5.3 présente une série d'images STM correspondant à l'élaboration de ces 3 compositions qui correspondent à l'augmentation successive de la quantité d'or déposée sur un réseau hexagonal de nanoparticules de palladium. Cette étude a été réalisée pour un recouvrement de 0,15 monocouche de palladium, qui nous assure une occupation de tous les sites de la dot structure par des nanoparticules de taille moyenne de 35 atomes.

Il est intéressant de noter que dans cette gamme de recouvrement d'or (dépôt de 0,05 monocouche à 0,45 monocouche d'or) la densité de nanoparticules reste constante et égale à la densité de saturation du palladium (figure 5.3). Toutefois, on constate pour le dépôt le plus important d'or (figure 5.3 c) un début de perte de l'organisation du réseau hexagonal des nanoparticules bimétalliques AuPd, visible sur la transformée de Fourier de l'image STM par la disparition des taches de diffraction du troisième et du second ordre et par la diminution de l'intensité des pics du premier ordre.

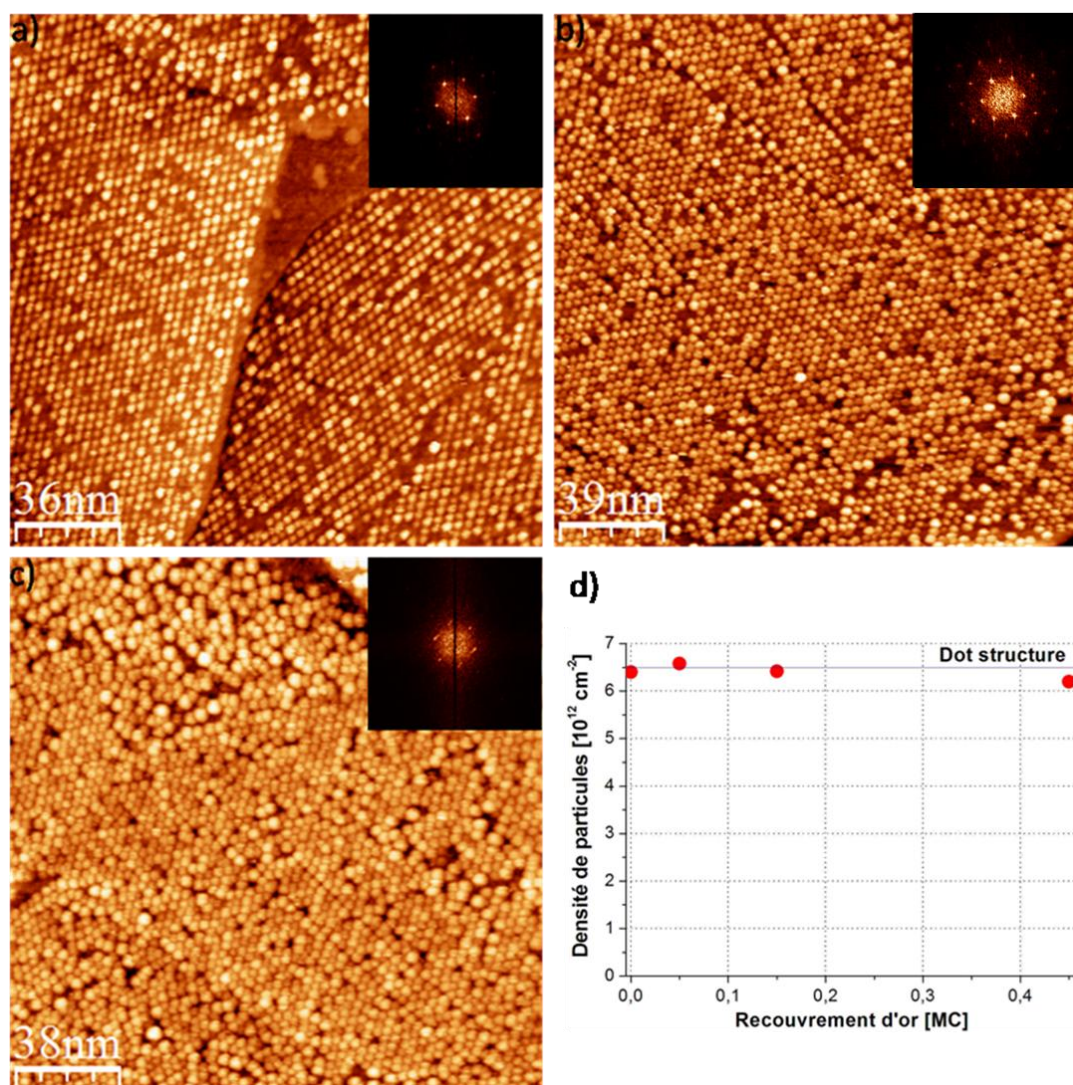


Figure 5.3: Images STM en mode courant constant ($I_t = 19 \text{ pA}$, $U = 1,51 \text{ V}$) de dépôts successifs d'or de 0.05 MC Au a), 0.15 MC Au b) et de 0,45 MC Au c) sur un film ultra mince d'alumine pré-recouvert par 0,15 MC Pd. En insert : transformée de Fourier d'une zone de $80 \times 80 \text{ nm}^2$ de l'image correspondante. d) Evolution de la densité de nanoparticules AuPd en fonction du recouvrement d'or.

Cette étude montre que l'on peut contrôler précisément la composition chimique des nanoparticules bimétalliques AuPd, même pour des concentrations riches en or. Qu'en est-il maintenant pour la taille ?

D'autres dépôts d'or ont été réalisés sur un dépôt plus important de palladium correspondant à 0,4 monocouche. Les images STM correspondantes sont présentées sur la figure 5.4. A faible recouvrement d'or (0,1 monocouche d'or) la densité de nanoparticules reste constante et le réseau conserve son organisation. A partir de 0,4 monocouche d'or on observe sur la figure 5.4 une diminution de la densité de nanoparticules ainsi qu'une perte de l'ordre du réseau hexagonal.

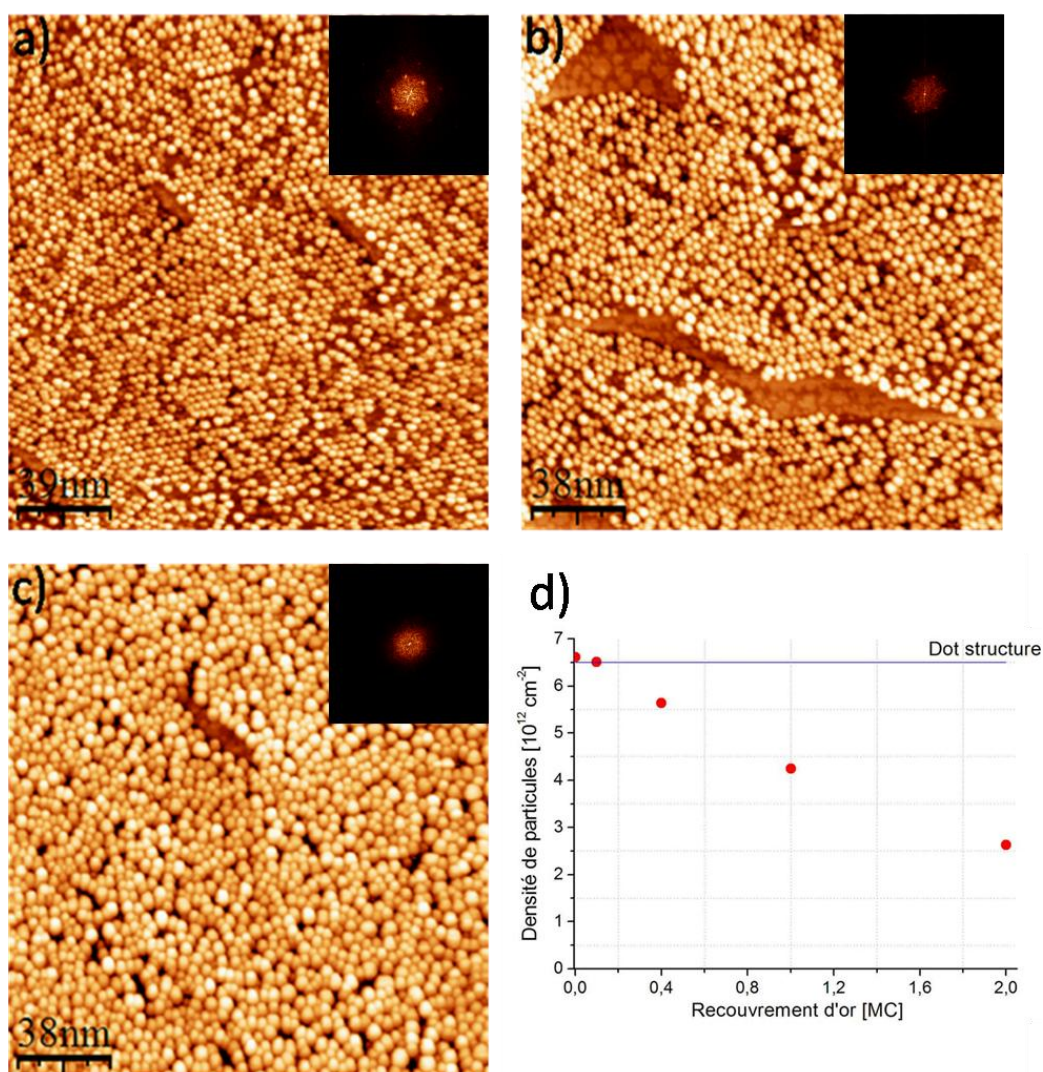


Figure 5.4: Images STM en mode courant constant ($I_t = 19$ pA, $U = 1,51$ V) de dépôts successifs d'or de 0,1 MC Au a), 0,4 MC Au b) et 1 MC Au c) sur un film ultra mince d'alumine pré-recouvert par 0,4 MC Pd. En insert : transformée de Fourier d'une zone de 80×80 nm² de l'image correspondante. d) Evolution de la densité de nanoparticules AuPd en fonction du recouvrement d'or.

5.1.2.2 Effet de taille ou de composition sur la diminution de la densité de particules AuPd

Grâce aux images STM présentées précédemment (figure 5.3 et 5.4) nous avons pu suivre l'évolution de la densité de nanoparticules bimétalliques AuPd suivant deux paramètres : La quantité de matière totale déposée en monocouche (illustrée par le graphique a) de la figure 5.5), et la proportion d'or dans les particules bimétalliques (illustrée par le graphique b) de la figure 5.5). Cette étude a été réalisée pour une quantité moyenne d'atomes de palladium contenue dans les nanoparticules de : 35 atomes (cercle rouge) et de 94 atomes (triangle vert).

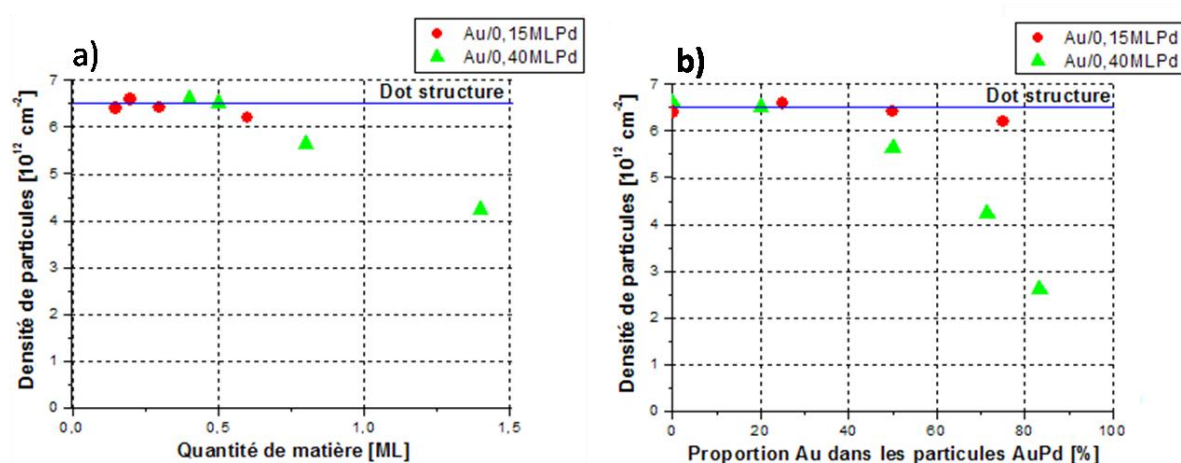


Figure 5.5: a) Evolution de la densité de particules bimétalliques en fonction de la quantité de matière totale. b) Evolution de la densité de particules bimétalliques en fonction de la proportion d'or dans les particules bimétalliques. Dans les deux cas les cercles rouges correspondent à 0,15 MC de palladium et les triangles verts à 0,40 MC de palladium.

Le graphique a) nous permet de constater qu'à faible recouvrement Au+Pd (jusqu'à 0,6 monocouche) la densité de nanoparticules bimétalliques reste constante sur la surface du film d'alumine et ceci indépendamment de la quantité d'atomes de palladium contenue dans les nanoparticules bimétalliques AuPd. Cependant, au delà d'une certaine quantité de matière totale déposée (>0,6 monocouche Au+Pd) on observe une diminution de la densité de nanoparticules sur la surface du film d'alumine. La croissance des nanoparticules dans ce régime, corrélée avec une perte de l'ordre du réseau hexagonal de nanoparticules, peut être attribué à de la coalescence dynamique, conséquence d'une plus grande mobilité des nanoparticules avec l'augmentation de la quantité d'or. Ainsi, au-dessus d'une certaine taille, les nanoparticules peuvent se détacher de leur centre de nucléation et diffuser sur la surface du film d'alumine.

Intéressons-nous maintenant à l'évolution de la densité de nanoparticules en fonction de la proportion d'or dans les particules bimétalliques (illustrée par graphique b de la figure 5.5). On constate que la composition chimique intervient peu dans la mobilité des nanoparticules bimétalliques AuPd. En effet, dans le premier cas étudié, correspondant à des nanoparticules de petites tailles (cercles rouges), la densité reste constante sur la surface du film d'alumine, même pour des nanoparticules bimétalliques riches en or (75%Au, 25%Pd). Alors que dans le second (triangle vert) où les nanoparticules sont plus grandes (à compositions équivalentes), on constate une forte diminution de la densité de nanoparticules bimétalliques, même pour de faible concentration d'atomes d'or. Ainsi, à composition chimique équivalente, les nanoparticules les plus petites (cercles rouges) sont plus stables.

La perte de l'ordre du réseau ainsi que la diminution de la densité de nanoparticules AuPd s'expliquent surtout par un effet de taille et non de composition chimique.

5.2 Étude de la stabilité thermique d'un réseau organisé de particules bimétalliques AuPd

L'étude de la stabilité thermique du réseau hexagonal de nanoparticules bimétalliques AuPd a été réalisée pour un dépôt de 0,15 monocouche d'or sur 0,15 monocouche de palladium. Pour cette quantité de matière, comme nous l'avons vu précédemment, on a la formation de petites particules bimétalliques AuPd (taille moyenne 67 atomes) occupant la totalité des sites de la nanostructure (densité de particules mesurée: $6,4 \times 10^{12}$ agrégats cm^{-2}) et dont la distribution de taille est étroite.

Par la suite nous avons effectué différents recuits successifs, à différentes températures (470 K, 590 K, 630 K et 670 K) pendant 15 minutes chacun. La figure 5.6 montre une série d'images STM correspondant à ces recuits. Les deux premiers recuits effectués à 470 K et 590 K montrent que le réseau hexagonal de nanoparticules reste organisé sur la surface du film d'alumine. Cependant on constate sur les images STM la présence de petites et de grosses particules (figure 5.6 a et b). Les atomes d'or moins liés aux atomes de palladium et d'or pourraient durant le recuit s'échapper des nanoparticules bimétalliques et diffuser sur la surface du film d'alumine et se recombinaient avec d'autres agrégats AuPd. Les petites particules correspondraient à des particules pauvres en atomes d'or et les plus grandes à des particules riches en atomes d'or.

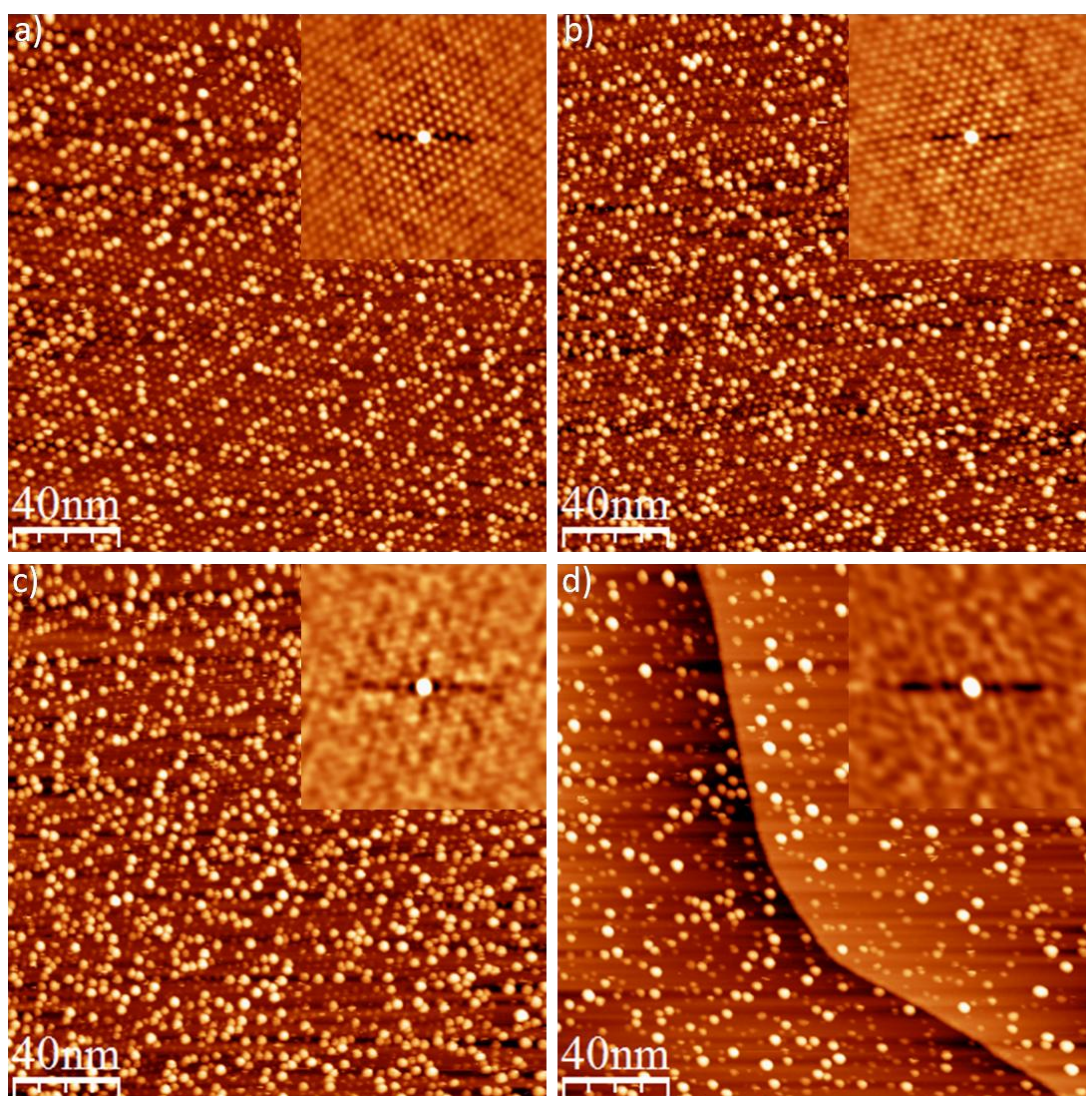


Figure 5.6: Images STM en mode courant constant ($I_t = 19$ pA, $U = 1,49$ V) d'un dépôt de 0,15 MC de Au sur un film pré-recouvert par 0,15 MC de Pd, recuit à 470 K a), 590 K b), 630 K c) et 670 K d) pendant 15 minutes. En insert auto-corrélation d'une zone de 80×80 nm² de image STM correspondante.

A plus haute température (recuit à 670 K) on observe une perte de l'ordre du réseau de nanoparticules sur la surface du film d'alumine, ainsi qu'une diminution de la densité de nanoparticules (figure 5.7). Le bord des marches n'est pas occupé par des agrégats, même sur de petites terrasses (50 nanomètres de large).

Il apparaît intéressant de noter que la stabilité thermique des réseaux de nanoparticules bimétalliques AuPd est proche de celle des réseaux de nanoparticules de palladium. En effet tous les deux restent stables jusqu'aux alentours de 600 K (figure 5.7). On peut donc émettre l'hypothèse que la liaison à l'interface entre les particules AuPd et le film d'alumine est assurée par des atomes de palladium.

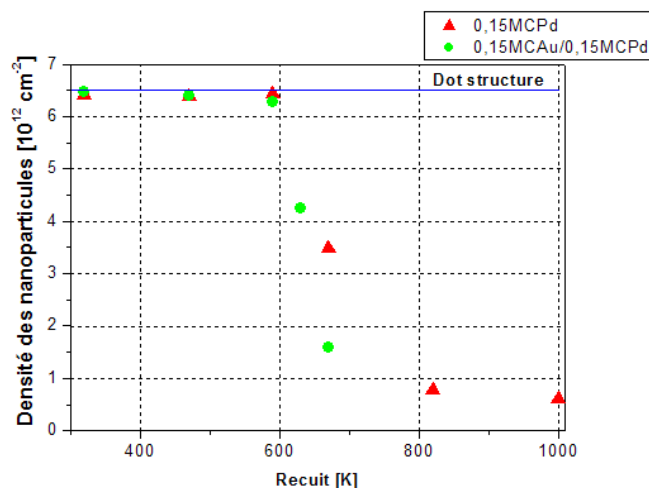


Figure 5.7: Evolution de la densité de particules en fonction de la température de recuit pour un réseau de particules de Pd sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ (triangle rouge) et pour un réseau de particules bimétalliques AuPd sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ (rond vert).

5.2.1 Discussion

D'après les résultats STM obtenus sur la stabilité thermique des réseaux de particules métalliques (palladium) et bimétalliques (or palladium), on peut penser que durant les recuits à 470 K et 590 K les atomes d'or contenus dans les agrégats les plus petits s'évaporent vers la surface du film d'alumine pour diffuser et enrichir par mûrissement d'Ostwald les plus grands agrégats. Ainsi, d'après le diagramme de phase AuPd [64] et les énergies de surface de l'or et du palladium, on peut suggérer que les particules bimétalliques riches en atomes d'or (les plus grandes sur les images STM, figure 5.8 b)) peuvent former une solution solide, avec des atomes de palladium à l'interface et un enrichissement en atomes d'or en surface (énergétiquement plus favorable). De plus, la figure 5.8 présentant l'histogramme de la hauteur des nanoparticules bimétalliques AuPd avant et après recuit à 590 K soutient cette interprétation. En effet, on constate, contrairement au cas à température ambiante (figure 5.8 a), qu'après recuit à 590 K, la forme générale de l'histogramme est plus monotone (pas de pics marqués à des intervalles réguliers) et que la majorité des nanoparticules apparaissent moins hautes. Ceci pourrait s'expliquer par le changement de la morphologie des particules bimétalliques et par la répartition des 2 types d'atomes pendant le recuit où la surface et le cœur des particules n'est plus homogène mais constitué par un mélange d'atomes de palladium et d'or.

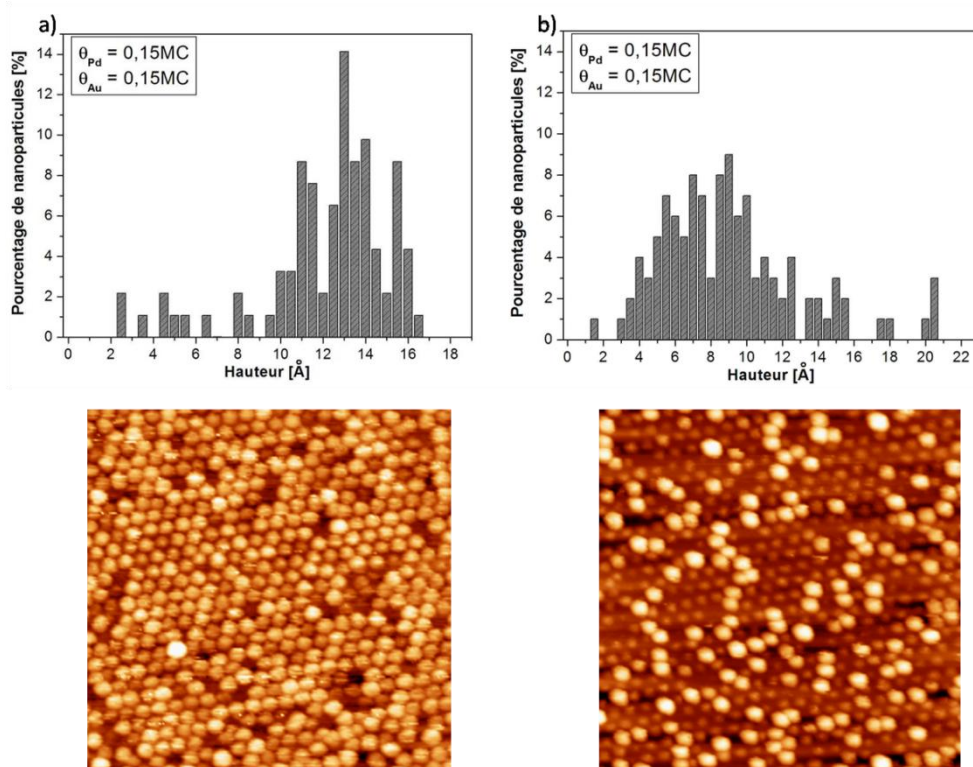


Figure 5.8: a) Histogramme de la hauteur des nanoparticules bimétalliques AuPd (0,15 MC Au/0,15 MC Pd) supportées par un film d'alumine. b) Histogramme de la hauteur des nanoparticules AuPd (0,15 MC Au/0,15 MC Pd) supporté par un film d'alumine réalisé après un recuit à 590 K. Statistique effectuée sur une population de plus de 200 agrégats. Chacun des deux histogrammes sont illustrés par une image STM. Taille des images 80 nm × 80 nm.

5.3 Étude de la croissance de Pd sur un film pré-recouvert par des particules de Au supportés par Al₂O₃/Ni₃Al(111)

Nous avons montré dans la partie précédente (paragraphe 5.1), que les atomes d'or déposés sur un réseau bien organisé d'agrégats de palladium se fixent exclusivement sur les agrégats de palladium préformés sur la surface. Que se passe-t-il maintenant si on dépose le palladium sur un film pré-recouvert par des agrégats d'or? La figure 5.9 montre une série d'images STM et des distributions de tailles correspondant à une augmentation successive du recouvrement de palladium sur un dépôt de 0,1 monocouche d'or. Après le premier dépôt de palladium (figure 5.9 a) on constate, sur la surface du film d'alumine, la formation de deux types d'agrégats, des petits et des grands, comme le montre la distribution de taille. Bien qu'il soit difficile en STM d'avoir une information réelle sur la taille latérale des agrégats à cause de l'effet de la convolution entre la pointe et les nanoparticules durant les mesures, on peut tout de même suivre qualitativement l'évolution de la distribution de taille en fonction du

recouvrement de palladium. En augmentant la quantité de palladium déposé, qualitativement le même comportement est observé (figure 5.9 b), mais après un dépôt plus important, de 0,4 monocouche de palladium, la distribution de taille apparaît plus homogène (figure 5.9 c). En fait le pic correspondant aux grandes particules a presque disparu et la largeur à mi-hauteur de la distribution de taille est fortement réduite, passant de 44 % à 26 %.

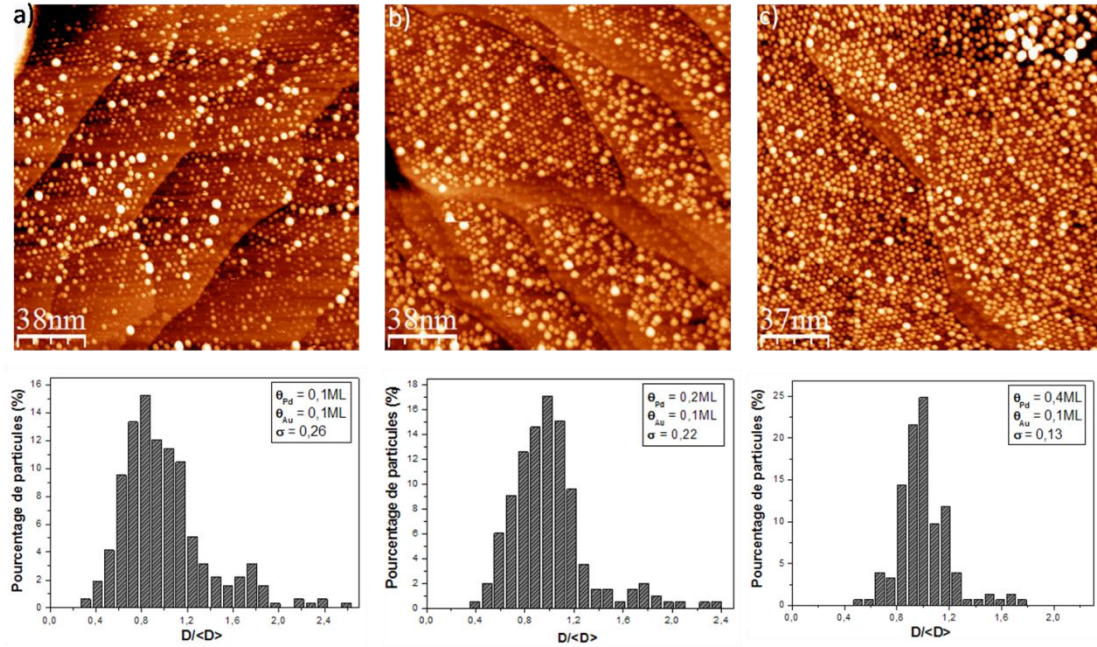


Figure 5.9: Images STM en mode courant constant ($I_t = 19 \text{ pA}$, $U_{\text{Bias}} = 1.19 \text{ V}$) de dépôts successifs de palladium (0.1 MC Pd a), 0.2 MC Pd b) et de 0.4 MC Pd c)) sur un film ultramince d'alumine pré-recouvert par 0,1 MC Au. Chaque image STM est accompagnée d'une distribution de taille, σ représente la $\frac{1}{2}$ largeur à mi-hauteur. [42].

D'autres dépôts de palladium ont été réalisés sur un dépôt plus important d'or correspondant à 0,2 monocouche. Les images STM et les distributions de taille sont présentées sur la figure 5.10. A faible recouvrement de palladium on observe comme précédemment deux pics sur la forme générale de l'histogramme des tailles (figure 5.10 a). Pour des dépôts plus importants de l'ordre de 0,4 monocouche de palladium, on constate la disparition du pic correspondant aux plus grandes particules et l'affinement de la distribution de taille (figure 5.10 b).

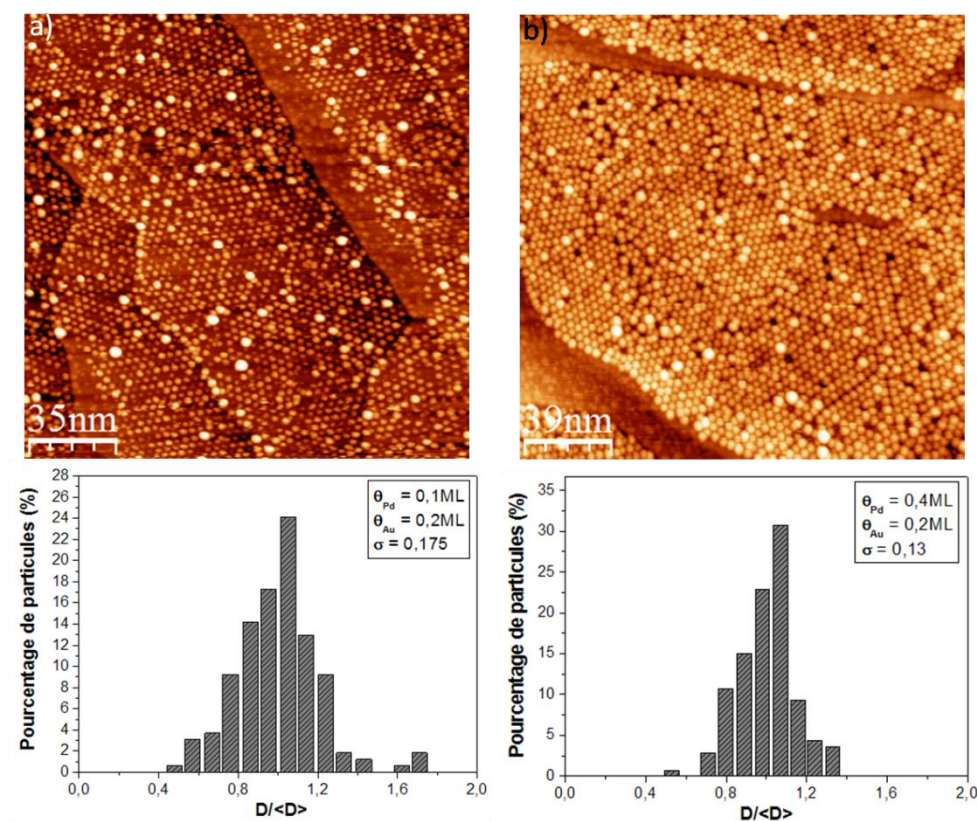


Figure 5.10: Images STM en mode courant constant ($I_t = 19$ pA, $V_{Bias} = 1.19$ V) de dépôts successifs de 0,2 MC a) et 0,4 MC b) de palladium sur un film ultramince d'alumine pré-recouvert par 0,2 MC Au. Chaque image STM est accompagnée d'une distribution de taille, σ représente la $\frac{1}{2}$ largeur à mi-hauteur [42].

La figure 5.11 montre l'évolution de la densité de nanoparticules en fonction du recouvrement de palladium pour deux dépôts d'or correspondant aux séries d'images STM présentées précédemment (figures 5.9 et 5.10). Au début, la densité de nanoparticules augmente très rapidement avec la quantité de matière déposée jusqu'à recouvrir tous les nœuds de la superstructure du film d'alumine de paramètre de maille de 4,1 nanomètres (densité de saturation: $6,5 \times 10^{12}$ agrégats.cm⁻²). En fait, cette augmentation brutale de la densité de particules est due à la formation d'agrégats purs de palladium sur la surface. Au début, pour de faibles recouvrements de palladium les grandes particules correspondent à des agrégats bimétalliques AuPd alors que les plus petites correspondent principalement à la formation d'agrégats de palladium pure.

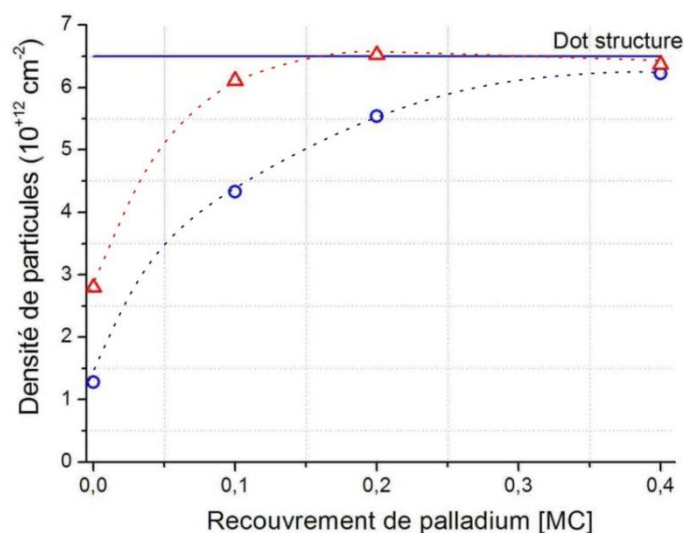


Figure 5.11: Évolution de la densité de nanoparticules en fonction de la quantité de palladium déposé sur un film pré-recouvert par 0,1MC d'or (cercles) et 0,2MC d'or (triangles). La droite bleue correspond à la densité des nœuds de la « dot structure » [42].

Contrairement au cas de l'or sur palladium, le dépôt de palladium sur des agrégats préformés d'or conduit à la formation d'un réseau organisé d'agrégats de composition inhomogène, contenant principalement des agrégats de palladium pur. Ce comportement s'explique probablement par la forte interaction des atomes de palladium avec les sites de la dot structure conduisant ainsi à la formation d'agrégats de palladium pur sur ces sites. Ceci est dû au fait qu'à l'origine une grande partie des nœuds de la dot structure ne sont pas occupés par des agrégats d'or, de 60% à 80% suivant le recouvrement. L'affinement de l'histogramme de taille après un fort recouvrement de palladium est due principalement au fait que la grande majorité des agrégats présents sur la surface sont des agrégats de palladium pur.

5.4 Conclusion

Nous avons montré qu'en déposant de l'or sur un film ultramince d'alumine recouvert par des particules de palladium, il est possible d'utiliser le réseau hexagonal de nanoparticules de palladium comme gabarit pour faire croître des agrégats bimétalliques AuPd.

Ainsi pour des quantités de matière totale Au+Pd allant jusqu'à 0,6 monocouche nous pouvons contrôler indépendamment la taille et la composition chimique des nanoparticules bimétalliques AuPd, même pour de forte concentration en atomes d'or.

Au delà de 0,6 monocouche on observe une perte de l'ordre dans le réseau de particules bimétalliques AuPd ainsi que la diminution de la densité de particules sur la surface. La taille critique entraînant la coalescence dynamique des particules bimétallique AuPd peut être estimée aux environs de 125 atomes par particules, ce qui correspond pour un

modèle hémisphérique où $\theta = \frac{\pi}{2}$ à une particule de rayon de 1 nm.

Tout comme le réseau de particules de palladium, l'ordre à longue distance du réseau de particules bimétalliques AuPd a été étudié en GISAXS. La figure 5.12 présente un cliché GISAXS correspondant à un dépôt d'or sur un film ultramine d'alumine recouvert par des particules de palladium. Sur l'image on distingue clairement deux pics étroits correspondant au réseau hexagonal de nanoparticules bimétalliques AuPd étendu sur toute la surface du cristal.

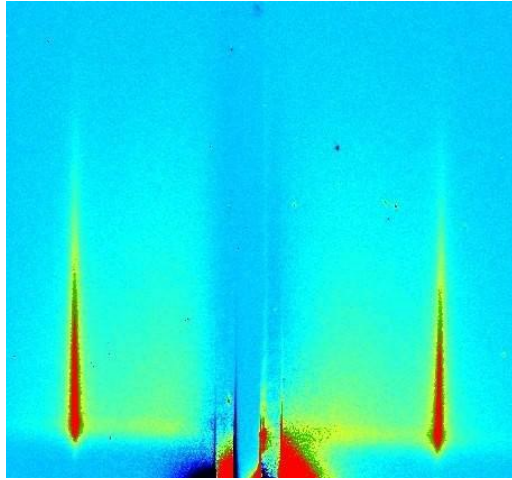


Figure 5.12: Image GISAXS d'un réseau organisé de particules bimétalliques AuPd sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ [61].

De plus, la stabilité thermique proche de celle du réseau de particules de palladium tend à montrer que la liaison à l'interface entre la particule bimétallique et le film d'alumine est toujours assurée par des atomes de palladium.

Dans le cas du dépôt de palladium sur un film ultramine d'alumine recouvert par des particules d'or, nous avons observé la formation d'un réseau hexagonal de particules inhomogènes, contenant à la fois des particules métalliques Pd pur et bimétalliques AuPd.

Conclusions et perspectives

Les objectifs de ces travaux de thèse étaient d'organiser en réseaux des agrégats mono et bimétalliques tout en réduisant la dispersion de taille des particules. Pour cela nous avons utilisé un film ultramince d'alumine nanostructuré comme support pour la préparation des agrégats. Les images STM du film ultramince d'alumine, élaboré par oxydation à 1000 K de la surface (111) d'un monocristal de Ni_3Al , ont montré deux nanostructures hexagonales interconnectées de paramètre de maille de 4,1 nm (dot structure) et de 2,4 nm (network structure). Ces nanostructures régulières sont alors utilisées comme gabarit permettant de contrôler la nucléation et la croissance des agrégats. Dans le cas du palladium, nous avons observé une très bonne organisation des particules se localisant exclusivement sur les sites de la « dot structure ». L'utilisation des agrégats de palladium, qui forment un réseau hexagonal de nanoparticules de paramètre de maille de 4,1 nm, comme germes pour la croissance de l'or nous a permis d'élaborer des réseaux organisés de particules bimétalliques AuPd tout en contrôlant indépendamment leur taille et leur composition chimique.

Ainsi, la méthode de préparation par auto-organisation spontanée des particules sur un substrat d'alumine nanostructuré semble être un excellent procédé d'élaboration qui permet de contrôler la taille des particules, leur composition chimique et leur distribution spatiale.

Dans ce manuscrit de thèse, nous avons montré qu'un réseau parfaitement régulier de particules exclusivement bimétalliques AuPd a été obtenu par dépôts successifs d'atomes de palladium puis d'or sur un film ultramince d'alumine nanostructurée. Nous avons vu que les atomes de palladium germent uniquement sur les sites des nœuds de la dot structure. Grâce à la distribution régulière de ces centres de nucléation, formant une nanostructure hexagonale de pas de 4,1 nm, la croissance des particules de palladium pour des recouvrements allant jusqu'à 1 monocouche est uniforme. Durant le dépôt d'or, les adatoms d'or diffusent

rapidement sur la surface du film d'alumine pour être exclusivement capturés par les particules de palladium préformées sur la surface. Dans nos conditions expérimentales (température d'échantillon et flux) une nucléation homogène des particules d'or n'est pas envisageable car deux adatoms d'or ont une probabilité presque nulle de se rencontrer avant d'atteindre les particules de palladium. Ainsi, pour des quantités de matière totale Au+Pd allant jusqu'à 0,6 monocouche nous pouvons contrôler indépendamment la taille et la composition chimique des nanoparticules bimétalliques AuPd, même pour de fortes concentrations en atomes d'or. Par la suite, il sera possible d'étudier en détail la réactivité de ces réseaux de particules bimétalliques AuPd en fonction de leur taille et de leur composition chimique.

Les études de GISAXS [61] réalisées sur des réseaux de particules mono (Pd) et bimétalliques (AuPd) ont montré que l'ordre des particules est étendu sur toute la surface du film d'alumine ($\sim 1 \text{ cm}^2$). L'organisation régulière de ces particules n'est pas seulement importante pour l'homogénéisation de la taille et de la composition chimique des particules mais aussi pour la compréhension des réactions catalytiques étudiées. En effet, pendant une réaction de catalyse les molécules physisorbées à la surface de l'oxyde servant de support aux particules métalliques peuvent, par diffusion être chimisorbées sur les particules métalliques, phénomène appelé « reverse-spillover » [65]. Ainsi pour étudier précisément les effets de taille des particules dans la réaction de catalyse il est important de quantifier cet effet qui en fait dépend de la taille des particules et de leur séparation [66]. Dans le cas d'une distribution aléatoire des particules sur la surface, il est difficile de modéliser la diffusion des réactants sur la surface alors que dans le cas d'un réseau organisé de particules, dont la taille et la distribution spatiale sont uniformes et connues, une solution analytique exacte du phénomène est alors accessible.

Lorsque les atomes de palladium sont déposés sur un film ultramince d'alumine pré-recouvert par des particules d'or, nous avons la formation d'un réseau de particules de composition chimique inhomogène, contenant des agrégats mono (Pd) et bimétalliques (AuPd). Ce résultat est principalement dû au fait que les atomes d'or possèdent une faible énergie d'interaction avec les sites des nœuds de la « dot structure » du film d'alumine. Ainsi, beaucoup de ces sites ne sont pas occupés par des particules d'or même pour de forts recouvrements. D'après des calculs de simulation Monte-Carlo réalisés dans notre équipe, il serait intéressant de diminuer la température de l'échantillon pendant le dépôt d'or dans le but

d'occuper tous les sites de la « dot structure ».

Les expériences de recuit en température réalisées sur des réseaux de particules mono (Pd) et bimétalliques (AuPd) ont montré que les particules restaient organisées jusqu'à environ 600 K. De plus, nous avons mis en évidence, dans le cas d'un réseau de particules de palladium recuit à 670 K, la formation d'agrégats localisés sur les sites de la « network structure » (paramètre de maille de 2,4 nm). La décoration de ces sites par des germes de palladium offre la possibilité d'augmenter la densité de particules sur la surface du film d'alumine ($1,2 \times 10^{13} \text{ particules.cm}^{-2}$).

Les réseaux réguliers de particules mono (Pd) et bimétalliques (AuPd) supportés par un film ultramince d'alumine nanostructurée offrent de très grandes possibilités dans l'étude de différentes réactions catalytiques, lesquelles pouvant même se produire à des températures inférieures à 600 K comme la désorption du CO, l'oxydation du monoxyde de carbone, la réduction du NO par CO, etc.

Différentes voies sont donc à explorer, lesquelles s'inscrivant directement dans la continuité de ces travaux de thèse. La première consisterait à améliorer la préparation des « catalyseurs modèles » dans le but de diminuer encore la dispersion de taille des particules en particulier des toutes petites tailles (< 50 atomes) pour lesquels la réactivité dépend fortement du nombre d'atomes dans les agrégats. Ainsi pour mettre en évidence précisément ces effets il est indispensable d'avoir une dispersion de taille la plus fine possible (ou idéalement une taille unique). Pour cela il serait intéressant de déterminer le couple flux-température optimisant la dispersion en taille des particules. Une telle détermination pourrait se faire en comparant les résultats avec les simulations menées dans notre groupe. Cependant, dans les cas des toutes petites tailles on sera toujours limité par la dispersion de taille statistique. Il serait intéressant alors de déposer des agrégats préparés en jets et triés en taille [67]. La seconde voie serait d'utiliser ces réseaux de particules bimétalliques comme « catalyseurs modèles » dans l'étude de la catalyse hétérogène. Ceci nous permettrait de mettre en évidence indépendamment les effets de taille et de composition des particules sur des réactions catalytiques, tout en s'affranchissant des effets de « reverse spillover ». Idéalement pour exploiter au mieux ces « catalyseurs modèles » dans la compréhension de la réaction catalytique étudiée, il faudrait également connaître la forme des particules. En STM il est difficile d'obtenir cette information à cause de différents facteurs propre au système utilisé comme la proximité des agrégats (quelques nanomètres), la convolution pointe-particule, etc. Une méthode permettant de contourner cet obstacle serait d'utiliser des couches minces de Ni₃Al comme substrat pour la préparation de réseaux de particules supportées par un film

ultramine d'alumine. Ces échantillons pourraient alors être caractérisés par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) en vues plane et transverse [68].

L'utilisation de ces réseaux de particules supportées par un film ultramine d'alumine ne se limite pas uniquement à l'étude et à la compréhension de la catalyse hétérogène mais ouvre de nombreuses possibilités dans différents domaines. En effet, grâce aux germes de palladium il est possible d'organiser en réseaux divers métaux (Fe, Au, etc.) qui pourront servir dans plusieurs applications comme le magnétisme, l'optique, etc.

Références bibliographiques

- [1] Berzelius, encyclopédie Universalis.
- [2] G. A. Somorjai, "Introduction to Surface Chemistry and Catalysis" Wiley 1994.
- [3] T. Engel, G. Ertl, Adv. Catal. 28, (1978), 1.
- [4] G. Ertl, (Eds. J. R. Anderson, M. Boudart), "Catalysis, Science and Technology", vol. 4, Springer, Berlin, 1983, p.209.
- [5] T. S. Askgaard, J. K. Norskov, C. V. Ovesen, P. J. Stoltze, J. Catal. 156 (1995) 229.
- [6] MRS bulletin, 34, (2007), 12.
- [7] C. T. Campbell, Surface Science Reports, 27, (1997), 1.
- [8] C. R. Henry, Surface Science Reports, 31, (1998), 231.
- [9] A. K. Santra, D. W. Goodman, J. Phy. Condens. Matter, 14, (2002), R31.
- [10] J. Libuda, H. J. Freund, Surface Science Reports, 57, (2005), 157.
- [11] M. Haruta, The Chemical Record, 3, (2003), 75.
- [12] H. Brune, Surface Science Reports, 31, (1998), 125.
- [13] C. Becker et al., New Journal of Physics, 4, (2002), 1.
- [14] J. Venables, P. Bennett, H. Brune, J. Drucker, J. H. Harding, P. Trans. R. Soc. Lond. A 361 (2003) 311.
- [15] E. Moyen, M. Macé, G. Agnus, A. Fleurence, T. Maroutian, F. Houzé, A. Stupakiewicz, L. Masson, B. Bartenlian, W. Wulfhekel, P. Beauvillain and M. Hanbücken, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 233101.
- [16] Bert Voigtländer, Gerhard Meyer, Nabil M. Amer, Surface Science, 255, (1991), L529

- [17] S. Rousset, B. Croset, Y. Girard, G. Prévot, V. Repain, S., Rohart, C. R. Physique 6 (2005) 33.
- [18] S. Padovani, I. Chado, F. Scheurer and J. Bucher, Phys. Rev. B 59, (1999), 11887.
- [19] H. Brune, M. Giovanni, K. Bromann, K. Kern, Nature, 394, (1998), 451.
- [20] L. Osterlund et al., J. Catal., 215, (2003), 94.
- [21] J. Grunes, J. Phys. Chem., 106 (2002), 11463.
- [22] Y. K. Choi et al., J. Vac. Sci. Technol. A 21 (2003), 2951.
- [23] G. E. Engelmann et al., Surface Science, 401, (1998), L420.
- [24] F. Burmeister, C. Schäfle, B. Keilhofer, C. Bechinger, J. Boneberg and P. Leiderer, Advanced Materials 1998, 10, 495.
- [25] F. Burmeister et al., Applied Surface Science, 144-145, 1999, 461.
- [26] Z. Chen, Y. Lei, H. G. Chew, L. W. Teo, W. K. Choi and W. K. Chim, Journal of Crystal Growth 268 (2004) 560.
- [27] C. Kim, T. Loedding, S. Jang, Z. Li, Y. Sui, H. Zeng and D. J. Sellmyer, Applied Physics Letters 91, (2007), 172508.
- [28] S. Rohart, G. Baudot, V. Repain, Y. Girard, S. Rousset, H. Bulou, C. Goyhenex, L. Proville, Surface Science, 559, (2004), 47.
- [29] G. Sitja, R. Omar Unac, C. R. Henry, Surface Science, 2009 sous presse.
- [30] U. Martinez, J. Jerratsch, N. Nilius, L. Giordano, G. Pacchioni and H. J. Freund, Physical Review Letters 103, (2009), 056801.
- [31] M.A. Roettgen, S. Abbet, K. Judai, JM. Antonietti, A. Woerz, M. Arenz, C. R. Henry, U. Heiz, Journal of the American Chemical Society, 129, (2007), 9635.
- [32] F. Sedona, S. Agnoli, M. Fanetti, I. Kholomanov, E. Cavaliere, L. Gavioli and G. Granozzi, J. Phys. Chem. C, 111, (2007), 8024.
- [33] R.M. Jaeger, H. Kuhlbeck, H.-J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy, H. Ibach, Surface Science, 259, (1991), 235.
- [34] C. Becker, J. Kandler, H. Raaf, R. Linke, T. Pelster, M. Drager, M. Tanemura and K. Wandelt, J. Vac. Sci. Technol. A 16(3), (1998).
- [35] U. Bardi, A. Atrei and G. Rovida, Surface Science 268 (1992) 87.
- [36] C. Becker, K. von Bergmann, A. Rosenhahn, J. Schneider, K. Wandelt, Surface Science, 486, (2001), L443.
- [37] D. Sondericker, P. M. Marcus and F. Jona, Physical Review B, 34, (1986), 10.
- [38] S. G. Addepalli, B. Ekstrom, N. P. Magtoto, J. -S. Lin, J. A. Kelber, Surface Science, 442, (1999), 385.

- [39] A. Rosenhahn, J. Schneider, C. Becker, K. Wandelt, *Applied Surface Science*, 142, (1999), 169.
- [40] X. Torrelles, F. Wendler, O. Bikondoa, H. Isern, W. Moritz, G. R. Castro, *Surface Science*, 487, (2001), 97.
- [41] S. Degen, A. Krupski, M. Kralj, A. Langner, C. Becker, M. Sokolowski, K. Wandelt, *Surface Science*, 576, (2005), L57.
- [42] M. Marsault, G. Hamm, A. Wörz, G. Sitja, C. Barth and C. R. Henry, *Faraday Discuss.*, 138, (2008), 407.
- [43] T. Maroutian, S. Degen, C. Becker, K. Wandelt and R. Berndt, *Physical Review B* 68, (2003), 155414.
- [44] M. Schmid, G. Kresse, A. Buchsbaum, E. Napetschnig, S. Gritschneder, M. Reichling and P. Varga, *Physical Review Letters* 99, (2007) 196104.
- [45] G. Hamm, C. Barth, C. Becker, K. Wandelt and C. R. Henry, *Physical Review Letters* 97, 126106 (2006).
- [46] S. Gritschneder, C. Becker, K. Wandelt, M. Reichling, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, (2007), 492.
- [47] A. Wiltner, A. Rosenhahn, J. Schneider, C. Becker, P. Pervan, M. Milun, M. Kralj, K. Wandelt, *Thin Solid Films*, 400, (2001), 71.
- [48] S. Degen, C. Becker and K. Wandelt, *Faraday Discuss.*, 125, (2003), 343.
- [49] G. Reiss, J. Vancea, H. Wittmann, J. Zweck and H. Hoffmann, *J. Appl. Phys.* 67, (1990), 1156.
- [50] D. Klyachko and D. M. Chen, *Surface Science*, 446 (2000) 98.
- [51] A. Lehnert, A. Krupski, S. Degen, K. Franke, R. Decker, S. Rusponi, M. Kralj, C. Becker, H. Brune, K. Wandelt, *Surface Science*, 600, (2006), 1804.
- [52] G. Hamm, C. Becker and C. R. Henry, *Nanotechnology* 17, (2006), 1943.
- [53] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Physical Review Letter*, 49, (1982), 57.
- [54] C. Cohen-Tannoudji, B. Dui and F. Laloë. *Mecanique Quantique I*. Hermann, 1973.
- [55] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, 34, (1963), 1793.
- [56] J. Tersoff and D. R. Harmann, *Physical Review Letters*, 50, (1983), 1998.
- [57] M. Marsault, stage M2, 2006 Université de la Méditerranée.
- [58] A. Piednoir, E. Perrot, S. Granjeaud, A. Humbert, C. Chapon and C. R. Henry, *Surface Science*, 391, (1997), 19.
- [59] E. Napetschnig, M. Schmid, P. Varga, *Surface Science*, 601, (2007), 3233.
- [60] C. R. Henry, *Progress in Surface Science* 80 (2005) 92-116.

- [61] G. Hamm, G. Sitja, M. Koudia, M. Marsault, F. Leroy, G. Renaud and C. R. Henry, JACS, soumis.
- [62] L. Piccolo, Thèse: Réactivité d'agrégats de palladium supportés sur MgO(100) : adsorption du No, réaction CO + NO et CO + O₂, 1999.
- [63] D. W. Goodman, J. Vac. Sci. Technol. A 15(3), (1997), 1261.
- [64] Binary alloy Phase Diagrams, ed. H. Okamoto, R. O. Subramanian and L. Kacpraz, ASM International, 2nd edn, 1992, Vol. 1.
- [65] C. R. Henry, in The Chemical Physics of Solid Surfaces Surface Dynamics, ed. D. P. Woodruff, Elsevier, 11, ch. 9, (2003), 247.
- [66] L. Piccolo and C. R. Henry, J. Mol. Catal., A, 167, (2001), 181.
- [67] Nanocatalysis Eds U. Heiz, U. Landman, Springer 2007 chap. 1 p. 1-177.
- [68] S. Giorgio, C. R. Henry, C. Chapon, J. M. Penisson, J. Crystal Growth, 100, (1990), 254.