

Etude des propriétés morphologiques et catalytiques d'agrégats d'or triés en taille et déposés sur $\text{TiO}_2(110)$

THÈSE N° 4365 (2009)

PRÉSENTÉE LE 9 AVRIL 2009

À LA FACULTÉ SCIENCES DE BASE

GROUPE DE PHYSIQUE DES AGRÉGATS EN SURFACE

PROGRAMME DOCTORAL EN PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Raphaël VALLOTTON

acceptée sur proposition du jury:

Prof. R. Schaller, président du jury

Dr W. Harbich, directeur de thèse

Prof. C. Comninellis, rapporteur

Prof. U. Heiz, rapporteur

Dr N. Kebaïli, rapporteur



ÉCOLE POLYTECHNIQUE
FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Suisse
2009

Résumé

Cette thèse s'attache à mettre en évidence, pour la première fois, une relation directe entre la morphologie de petites nanostructures métalliques (composées d'or dans ce cas) dispersées sur une surface d'oxyde métallique et leur activité catalytique. Dans ce but, trois sujets principaux ont été abordés durant cette thèse.

La première partie concerne la conception et la réalisation d'un microscope à effet tunnel (STM) fonctionnant dans une large gamme de température ($4K < T \leq 300K$). Ce nouveau dispositif remplace une solution existante. L'approche grossière de la pointe de balayage vers l'échantillon est réalisée à l'aide d'un moteur axial basé sur le glissement d'un prisme en saphir sur des piézocéramiques de cisaillement selon le mode nommé *stick&slip*. Ce nouveau STM est très rigide, réhaussant les fréquences de résonance par rapport à la solution précédente. Il a été prouvé que le moteur fonctionne jusqu'à $T = 8K$. Toutefois, les mesures ont été effectuées dans la gamme de température $77K < T \leq 300K$.

La seconde partie de ce travail est axée sur l'étude de l'évolution de la morphologie de particules d'or sur une surface de $TiO_2(110)$. Des agrégats Au_n^+ sélectionnés en taille ($n = 5, 7$) sont déposés à une énergie cinétique bien définie sur la surface maintenue à température ambiante. L'échantillon est par la suite recuit par paliers. Après chaque augmentation de température, la morphologie a été déterminée à l'aide du STM.

L'évolution en fonction de la température de recuit a été étudiée pour deux reconstructions de surface, $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ et $TiO_2(110)-(2 \times 1)$. Le processus de dépôt ne provoque que peu de fragmentation et la morphologie est stable jusqu'à $T = 400K$. Une augmentation plus importante de la température de la surface conduit à une croissance des particules selon un processus de mûrissement d'Ostwald, mis en évidence par une diminution exponentielle de la densité des îles avec la température.

La corrélation entre la morphologie et l'activité catalytique, sujet principal de cette thèse, est décrite dans la dernière partie du manuscrit. Pour la première fois nous sommes capables de relier l'apparition de la production de CO_2 à partir de CO et O_2 à un net changement de morphologie. L'activité catalytique des particules dépend fortement de leur taille et de leur dimensionalité. L'activité relative par particule a été déterminée. Nous trouvons un maximum pour des agrégats ayant une hauteur de 3 à 4 monocouches et contenant 60 atomes.

Les résultats sont discutés en comparaison avec la littérature associée à ce sujet sur la même, mais aussi sur différentes, surface d'oxyde métallique.

Mots-clés : agrégats d'or, activité catalytique, combustion du monoxyde de carbone, di-oxycide de titane, mûrissement d'Ostwald

Abstract

This thesis aims to find, for the first time, a direct relation between the size and morphology of small metallic nanostructures (gold in this case) supported on a metal-oxide surface to their catalytic activity. In this perspective, three main topics have been treated during this thesis.

The first part concerns the design and realization of a Scanning Tunneling Microscope (STM) supposed to work over a wide temperature range ($4K < T \leq 300K$). This new device replaces an existing solution. The coarse approach of the scanning tip towards the sample is realized by an axial motor based on a sapphire prism gliding on shear piezos in the *stick&slip* mode. The new STM is very rigid moving the resonance frequencies to higher values with respect to the existing solution. Operation of the motor down to $T = 8K$ has been proven, however topographic imaging has been performed only in the temperature range $77K < T \leq 300K$.

The second part of this work focuses on a study of the evolution of the morphology of gold nanoparticles on a $\text{TiO}_2(110)$ surface. Size-selected clusters Au_n^+ ($n = 5, 7$) are deposited at a well defined kinetic energy on the surface held at room temperature. Subsequent annealing of the sample has been performed stepwise. After each temperature increase, the morphology has been determined by STM.

The evolution as a function of surface temperature has been studied for two different surface reconstructions, $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ and $\text{TiO}_2(110)-(2 \times 1)$. The deposition process leads only to small fragmentation and the morphology is stable up to $T = 400K$. Further increase of the surface temperature leads to sintering of the particles by Ostwald ripening as shown by an exponential decrease of the island density with temperature.

The main topic of this thesis, the correlation between morphology and catalytic activity, is described in the last part of this manuscript. For the first time we are able to relate the onset of CO_2 production from CO and O_2 to a clear change in the morphology. The catalytic activity of the particles strongly depends on their size and dimensionality. The relative activity per particles has been determined and we find a clear maximum for clusters containing 60 atoms and are 3 to 4 monolayers high.

These results are discussed in contrast of literature data on the same but also on different metal-oxide surfaces.

Keywords : gold clusters, catalytic activity, carbon monoxide combustion, titanium dioxide, Ostwald ripening

Table des matières

1	Introduction	1
2	Processus physiques	7
2.1	Dépôt d'agrégats sur une surface	9
2.1.1	Processus de dépôt d'agrégats sur une surface	9
2.1.2	Evolution d'agrégats et d'atomes déposés sur une surface	12
2.1.3	Structure d'équilibre des îles	14
2.1.4	Diffusion et structure d'or déposé sur $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$	16
2.2	Catalyse	19
2.2.1	Les principes	19
2.2.2	Réactions chimiques en surface	20
2.2.3	Catalyse sur des agrégats déposés	27
2.2.4	Catalyse de la combustion du monoxyde de carbone	29
2.2.5	Effet catalytique de l'or	30
3	Dioxyde de titane, ou TiO_2	35
3.1	Propriétés générales et applications	37
3.2	Propriétés du <i>bulk</i>	38
3.2.1	Défauts : types et mobilité	38
3.2.2	Structures cristallographiques	39
3.3	Surface (110) du rutile	41
3.3.1	Rutile $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$	41
3.3.2	Rutile $\text{TiO}_2(110)-(2 \times 1)$	42
3.3.3	Changement de reconstruction : $(1 \times 1) \rightleftharpoons (2 \times 1)$	44
3.3.4	Structure électronique et contraste STM	46
3.4	Chimie de la surface de TiO_2	49
3.4.1	Oxygène sur $\text{TiO}_2(110)$	49
3.4.2	Monoxyde de carbone sur $\text{TiO}_2(110)$	49

3.4.3	Dioxyde de carbone sur $\text{TiO}_2(110)$	50
3.4.4	Eau sur $\text{TiO}_2(110)$	50
3.5	Échantillons : procédures et paramètres	52
3.5.1	Préparation d'un échantillon neuf	52
3.5.2	Nettoyage d'un échantillon utilisé	53
3.5.3	Imagerie STM	53
4	Méthode expérimentale	55
4.1	Microscopie à effet tunnel	56
4.1.1	Historique	56
4.1.2	Modèles théoriques	57
4.1.3	Modes de fonctionnement	60
4.1.4	Imagerie en mode courant constant	60
4.1.5	Pointes pour la microscopie à effet tunnel	63
4.2	Analyses des gaz désorbants de l'échantillon	68
4.2.1	TDS, ou spectroscopie de désorption en fonction de la température	68
4.2.2	TPRS, ou réactivité programmée en température	74
4.2.3	Précautions expérimentales	75
5	Dispositif expérimental	77
5.1	Vue d'ensemble	79
5.2	Système de vide	81
5.3	Nettoyage et préparation de la surface	83
5.4	Manipulation et stockage de l'échantillon et des pointes	84
5.4.1	Le porte-échantillon	84
5.4.2	Le manipulateur	85
5.4.3	Systèmes de stockage	88
5.5	Aide optique à l'approche de la pointe	91
5.6	Source d'agrégats	93
5.6.1	Production des agrégats	93
5.6.2	Guidage et sélection des agrégats	94
5.6.3	Mesure du courant d'agrégats	95
5.6.4	Depôt	96
5.6.5	Pression de gaz dans les enceintes	97
5.7	Analyse morphologique : STM	99
5.7.1	Cryostats	99
5.7.2	Bloc STM	100

5.7.3	Isolation mécanique	101
5.7.4	Performances	104
5.8	Analyse chimique : RGA et sniffer	106
5.8.1	Renifleur	106
5.8.2	Simulation	107
6	Conception d'un STM à basse température	113
6.1	Contraintes et matériaux	115
6.2	Conception du nouveau STM	116
6.2.1	Agencement de la tête du STM	116
6.2.2	Caractérisation des piézocéramiques utilisés	117
6.2.3	Mouvements macroscopiques : moteur <i>stick&slip</i>	120
6.2.4	La tête de balayage	124
6.2.5	Performances attendues	126
6.2.6	Modes propres du piézo central	128
6.2.7	Problématique du câblage	129
6.2.8	Principales caractéristiques des matériaux utilisés	131
6.3	Mise en service du nouveau STM	134
6.3.1	Performances du moteur linéaire	134
6.3.2	Performances de la tête de balayage	134
6.3.3	Capacité des actionneurs	138
6.4	Conclusion	139
7	Dépôts de Au_n⁺ sur TiO₂(110)	141
7.1	Introduction	142
7.2	Caractérisation des agrégats Au _n ^q	143
7.2.1	Relation entre hauteur et diamètre des îles	145
7.3	Au _n ⁺ sur TiO ₂ (110)-(2×1) à 7.1 eV par atome	147
7.3.1	Densité d'atomes sur la surface	147
7.3.2	Emplacement des îles	149
7.3.3	Hauteur et diamètre des îles	149
7.3.4	Stabilité des îles	150
7.3.5	Modèle de croissance	151
7.3.6	Au _n ⁺ sur TiO ₂ (110)-(2×1) : résumé	155
7.4	Au ₇ ⁺ sur TiO ₂ (110)-(1×1) à 7.1 eV par atome	156
7.4.1	Densité d'atomes sur la surface	158
7.4.2	Emplacement des îles	158

7.4.3	Hauteur des îles	160
7.4.4	Stabilité des îles	162
7.4.5	Modèle de croissance	163
7.4.6	Au ₇ sur TiO ₂ (110)-(1×1) : résumé	165
7.5	Conclusion	168
7.5.1	Modèle de croissance	168
8	Combustion du CO : Au/TiO₂(110)-(1×1)	171
8.1	Introduction	172
8.2	Énergie de désorption de CO, O ₂ et CO ₂ sur TiO ₂	173
8.3	Protocole de mesures : pulses de gaz	176
8.4	Activité catalytique : 1 ^{ers} résultats	178
8.5	Activité catalytique : vers une confirmation des résultats	182
8.6	Discussion des résultats	188
9	Conclusion	191
	Bibliographie	194
	Remerciements	205
	Curriculum Vitae	207

Chapitre 1

Introduction

L'étude des systèmes physiques à l'échelle du nanomètre occupe de nombreux groupes de recherche depuis plusieurs dizaines d'années. L'intérêt de ces nanostructures est double : premièrement, le fait qu'elles aient un nombre fini d'atomes les situent entre le solide (contenant plus de 10^{10} atomes) et l'atome isolé. Ceci leur confère des propriétés différentes du solide, intéressantes d'un point de vue applicatif et pour la recherche ; deuxièmement le besoin de miniaturisation des appareils technologiques, tout en les rendant plus performants, oblige les constructeurs à diminuer la taille des structures de base.

Il n'est pourtant pas possible de diminuer indéfiniment la taille des objets tout en gardant leurs propriétés. A l'échelle du nanomètre, les structures ont des comportements différents, liés à l'apparition de nouvelles propriétés qui peuvent être un atout pour la fabrication de dispositifs aux propriétés inédites. Les propriétés particulières des nanostructures sont, pour beaucoup, liées à leur configuration électronique, au confinement des électrons et à la présence élevée des atomes de surface et de bord par rapport aux atomes contenus dans le volume. Ces propriétés sont aussi bien optiques [1, 2] que chimiques [3, 4, 5], magnétiques [6], électriques [7] ou mécaniques [8, 9]. La réalisation technique de dispositifs utilisant ces structures nanométriques se heurte encore à des problèmes de construction et de stabilisation, ce qui nécessite des recherches plus approfondies et une meilleure connaissance des systèmes qui les composent.

Les agrégats, assemblages de quelques atomes à quelques centaines d'atomes, forment une classe de nanostructures particulières. Pour de très petits agrégats (contenant moins de 100 atomes), les propriétés dépendent très fortement de la taille et peuvent parfois être modifiées par l'ajout ou le retrait d'un seul atome [10]. La phrase la plus prononcées dans les conférences traitant du sujet est sans conteste "*each atom counts*".

Il est possible de produire des agrégats et de les déposer sur une surface ou dans une matrice, puis de les utiliser comme briques pour façonner une structure plus complexe. Deux

approches principales sont généralement employées pour la réalisation de nanostructures organisées sur une surface :

1. Assemblage "manuel" d'atomes : les atomes déposés sur une surface sont déplacés individuellement avec une pointe de microscope à effet tunnel pour les placer à des endroits définis [11, 12]. Cette méthode est limitée à la construction de très petites structures, car elle prend beaucoup de temps et n'est pas envisageable pour ordonner de grandes quantités d'atomes¹.
2. Croissance auto-organisée : cette méthode laisse les espèces déposées évoluer selon les lois de la physique et permet d'ordonner plus de 10^{15} atomes en un temps acceptable. Une certaine quantité de matière est déposée sur un support et s'ordonne sur de grandes distances en fonction du support et des paramètres thermodynamiques appliqués, notamment la température [13, 14, 15]. Ce mode de croissance est similaire à la formation d'un cristal, où les atomes adoptent une structure organisée.

Dans les deux cas, la matière peut être déposée sur le support sous forme d'atomes ou d'agrégats. Convers [16] a réalisé une étude comparative de dépôt d'or sur TiO_2 . En utilisant des agrégats, la deuxième méthode citée ci-dessus est décomposée en deux étapes : dépôt de structures définies (agrégats) et auto-organisation de ces dernières. Cette technique permet d'obtenir des structures mieux définies que lors de la déposition d'atomes, la taille des agrégats étant choisie avant le dépôt [17, 18].

L'or est un métal qui a pendant longtemps été considéré comme chimiquement inerte, du moins à l'état massif. Cependant, Haruta [3] a rapporté dans un article fondateur que de petits agrégats de ce métal expriment une forte activité catalytique pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone [19, 20] :



Ces propriétés inattendues ont suscité l'engouement de nombreux groupes de recherche par le monde. Il a été montré que des particules d'or de moins de 4nm de diamètre déposées sur des oxydes métalliques montrent une activité catalytique inattendue [21]. Le maximum de l'efficacité est mesuré pour des îles d'environ 3nm de diamètre. A basse température ($T < 300$ K) ainsi qu'à température ambiante, cette activité est nettement supérieure à celle du Pt, qui est couramment utilisé dans les catalyseurs industriels, ou du système Pd/TiO₂ [22, 23]. Cette découverte a un impact environnemental et sanitaire non négligeable, rendant possible la transformation du CO (nocif) en CO₂ (inoffensif, mais néanmoins dommageable pour l'environnement) même avec un catalyseur froid. Un catalyseur à base de Pt n'est actif qu'à partir

1. une surface de 1 cm^2 d'un solide contient $\sim 10^{15}$ atomes

d'environ 600K. Le comportement catalytique de l'or n'est pas entièrement compris et dépend de la taille des particules et du support [21, 24, 5, 25]. Heiz *et al.* ont montré que Au₈ sur MgO est le plus petit agrégat qui soit efficace pour la catalyse [18]. Anderson *et al.* ont quant à eux observé qu'un grand saut dans l'activité apparaît dès Au₇ lorsque l'or est déposé sur TiO₂(110) [26, 27]. Le mystère de l'origine des propriétés catalytiques des agrégats d'or n'a toujours pas été percé. Plusieurs pistes sont cependant avancées. Le transfert partiel de charge du substrat vers l'agrégat joue à coup sûr un rôle important [28]. La hauteur des particules influence fortement leur structure électronique, de manière à opérer une transition métal/non-métal de celles-ci [21].

Les réactions de catalyse telle qu'elles existent dans les catalyseurs industriels sont très complexes. Elles ont lieu sur des structures mal définies (nombreuses structures et faces cristallographiques du support) et font intervenir plusieurs types de gaz à pression ambiante ($p = 10^3$ mbar). Du point de vue de la recherche, il est nécessaire d'étudier séparément tous les processus et de travailler sur des systèmes les mieux définis possible. De nombreuses techniques expérimentales requièrent que le système soit sous vide ($p < 10^{-2}$ mbar). Le contrôle de la température de l'échantillon ainsi que des pressions partielles des gaz introduits dans l'enceinte de mesure permettent de travailler dans des conditions laissant moins de place à l'inconnu. Ces différences notables entre un système modèle, bien caractérisé, et un catalyseur fonctionnant en conditions réelles sont connues sous le nom de *pressure gap* et de *material gap*. Les résultats provenant de la recherche ne peuvent donc pas être appliqués sans adaptation aux "vrais" catalyseurs.

Dans le cas particulier du système Au/TiO₂, la diffusion de l'or sur la surface pose un grand problème de stabilité. En effet les particules d'or ont tendance à se regrouper et à former des îles trop grandes pour être chimiquement actives. La taille des îles et l'efficacité catalytique dépendent fortement de la manière de déposer l'or sur la surface [3, 4, 29, 30]. Des mesures ont montré que des atomes d'or déposés thermiquement sur une surface de TiO₂(110) à 300K se regroupent en îles [31, 32, 33]. Leur taille croît avec la quantité d'or déposée et la température de recuit de l'échantillon, correspondant à une augmentation, puis une diminution de l'activité catalytique. Il est donc difficile d'obtenir un rendement maximal, c'est-à-dire que toutes les îles aient une taille leur permettant d'exprimer une activité maximale. Afin de ralentir la croissance de îles d'or et de tenter de contrôler la taille qu'elles adopteront dans des conditions de température dans lesquelles nous désirons utiliser le catalyseur, il est possible de déposer l'or sous forme d'agrégats [16]. Premièrement, la diffusion des agrégats est moindre que celle des atomes et ils créent des îles plus petites et plus nombreuses. Deuxièmement, si ces agrégats sont fortement ancrés sur la surface dès leur dépôt, la diffusion est nulle jusqu'à des températures relativement élevées. Ceci peut être obtenu soit en augmentant l'énergie de

déposition, créant de fait des défauts de surface ou implantant les particules, soit en déposant des particules suffisamment massives pour être stabilisées par leur taille. Bien que la diffusion puisse être diminuée drastiquement, les particules peuvent toujours croître en faisant appel à d'autres processus, tel le mûrissement d'Ostwald [34].

Les agrégats sont des objets difficiles à étudier : ils sont petits, fragiles et interagissent avec leur environnement. Ils peuvent être analysés soit en phase gazeuse, soit en étant déposés. La première méthode, en jet moléculaire, permet de les étudier lorsqu'ils sont isolés pendant un temps très court. Cette existence isolée, en phase gazeuse, ne correspond toutefois pas à leur utilisation technologique. Leur dépôt sur une surface ou dans une matrice permet de les conserver pendant des temps plus longs, mais les agrégats sont modifiés par les interactions avec leur support.

Cette thèse traite en premier lieu de la diffusion d'agrégats d'or sur une surface de TiO_2 dans le but d'étudier l'évolution de leur morphologie. Le type de processus de croissance sera déterminé afin d'envisager la création contrôlée d'îles d'or de dimensions efficaces pour la catalyse. Deuxièmement, nous nous intéresserons à l'activité catalytique des îles d'or obtenues dans la première partie de cette thèse et nous efforcerons de mettre en relation la morphologie des particules et leur réactivité dans la combustion du monoxyde de carbone. Les agrégats utilisés sont petits, contenant moins d'une centaine d'atomes. Les mesures liées à la diffusion de l'or sont faites à l'aide d'un microscope à effet tunnel développé durant ce travail de thèse.

Organisation du manuscrit

Les différents processus physiques impliqués dans ce travail sont passés en revue au **chapitre 2**, soit les processus d'impact d'agrégats ou d'atomes sur des surfaces, les processus de diffusion, de stabilisation et finalement la catalyse, en particulier l'oxydation du monoxyde de carbone sur des particules d'or.

Le substrat utilisé, à savoir le TiO_2 , est exposé dans le chapitre 3. Ses deux reconstructions de surface principales sont décrites, ainsi que la réactivité chimique de celles-ci.

Les méthodes expérimentales sont passées en revue au chapitre 4. Nous commencerons par décrire la microscopie à effet tunnel, puis les techniques d'analyse de gaz désorbant d'un échantillon, permettant de déterminer l'énergie d'activation de réactions chimiques en surface.

Le chapitre 5 présente le dispositif expérimental utilisé. Après une brève vue d'ensemble, les différents modules fonctionnels sont passés en revue.

Le chapitre 6 est consacré au travail qui nous a occupé le plus longtemps durant cette thèse, à savoir le développement et la conception d'un nouveau microscope à effet tunnel pouvant fonctionner tant à 4K qu'à température ambiante.

Nous présenterons dans le chapitre 7 les résultats de l'évolution de dépôts d'agrégats d'or

Au_n , sélectionnés en taille ($n = 5, 7$) et déposés sur une surface de $\text{TiO}_2(110)$ à 7.1eV par atome. Nous avons répété cette étude sur les deux reconstructions de surface principales du substrat, $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ et $\text{TiO}_2(110)-(2 \times 1)$.

Le chapitre 8 traite des mesures de la combustion du monoxyde de carbone par ces agrégats d'or $\text{Au}_7/\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ en fonction de la température de recuit de l'échantillon.

Finalement, le chapitre 9 contient un résumé des résultats et clôt cette thèse en mentionnant les perspectives ouvertes par ce travail.

Chapitre 2

Processus physiques

Sommaire

2.1	Dépôt d'agrégats sur une surface	9
2.1.1	Processus de dépôt d'agrégats sur une surface	9
2.1.2	Evolution d'agrégats et d'atomes déposés sur une surface	12
2.1.3	Structure d'équilibre des îles	14
2.1.4	Diffusion et structure d'or déposé sur $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$	16
2.2	Catalyse	19
2.2.1	Les principes	19
2.2.2	Réactions chimiques en surface	20
2.2.3	Catalyse sur des agrégats déposés	27
2.2.4	Catalyse de la combustion du monoxyde de carbone	29
2.2.5	Effet catalytique de l'or	30

Ce chapitre présente les bases théoriques des processus physiques utilisés dans ce travail lors de la préparation des échantillons, ainsi que les bases de la catalyse. Seuls les processus en rapport direct avec notre travail sont présentés en détails.

Comme nous l'avons dit en introduction, nous nous sommes intéressés en premier lieu à l'étude de la morphologie et de la stabilité d'agrégats d'or déposés sur une surface de dioxyde de titane (TiO_2). Cette surface sera décrite au chapitre 3. Dans le présent chapitre nous ferons mention des processus intervenant lors du dépôt d'agrégats sur une surface (section 2.1), puis de l'évolution de telles particules, et finalement des structures d'équilibre rencontrées. En guise d'exemple, nous mentionnerons certaines études qui ont déjà été réalisées au sujet de nanoparticules d'or sur $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ (section 2.1.4).

Nous nous intéresserons ensuite aux propriétés chimiques du système. La dernière partie de ce chapitre (section 2.2) reviendra sur les bases de la catalyse, puis décrira plus précisément

les nombreux aspects qui peuvent influencer l'activité de catalyseurs composés de nanoparticules dispersées. Nous évoquerons le cas de l'or et mettrons en avant les raisons de l'intérêt tout particulier que nous portons au système Au/TiO₂ pour la combustion du CO.

2.1 Dépôt d'agrégats sur une surface

Les propriétés des nanostructures dépendant très fortement de leur taille et de leur forme, il est nécessaire d'en maîtriser l'élaboration. Plusieurs méthodes s'offrent à nous. On peut user de moyens artificiels, tels la lithographie (dont la résolution maximale est de l'ordre de 5nm [35]) ou le déplacement d'atomes grâce à une pointe de microscope à effet tunnel [11,36]. De façon moins invasive - plus simple mais aussi moins contrôlée - nous pouvons laisser les processus naturels agir. En déposant sur des surfaces des atomes ou des agrégats, le système va évoluer en respectant les lois de la thermodynamique. C'est cette dernière approche que nous allons mettre en œuvre dans le cadre de ce travail. Elle ne permet pas de définir exactement la forme ou l'emplacement des structures sur la surface, mais relève de processus statistiques. De nombreuses études ces dernières décennies ont permis d'améliorer notre compréhension de l'évolution morphologique de tels échantillons, voire même de forcer certains comportements en choisissant avec soin le substrat et le matériau déposé. En particulier, nous pouvons mentionner le phénomène d'auto-organisation [14], dont de nombreuses applications technologiques semblent possibles et qui est dû à la présence de changement périodique de propriétés du support.

Nous allons développer ci-après les fondements de la déposition d'agrégats sur une surface (§ 2.1.1), de l'évolution des particules déposées, après leur thermalisation (§ 2.1.2), et finalement de la structure d'équilibre des îles formées après leur agrégation (§ 2.1.3).

2.1.1 Processus de dépôt d'agrégats sur une surface

La collision d'un atome ou agrégat sur une surface est très rapide, de l'ordre d'une dizaine de picosecondes [37]. Ainsi les énergies mises en jeu n'ont pas le temps de diffuser et sont libérées dans un volume très réduit. Les pressions et températures locales sont ainsi suffisamment élevées pour pouvoir entraîner la fusion du support. Ceci a pour conséquence la modification structurelle tant de la particule incidente que de la surface. Dans le cas d'agrégats, les processus résultants dépendent de nombreux paramètres, comme :

- l'énergie cinétique de l'agrégat (10^{-2} eV $<$ $E_{\text{cin}}^{\text{agr}}$ $<$ 10^8 eV)
- la taille de l'agrégat ($2 < n < 10^5$)
- l'énergie d'adsorption E_{ads} des atomes constituant l'agrégat sur la surface
- l'énergie de cohésion par atome, de l'agrégat ($E_{\text{coh}}^{\text{agr}}$) et de la surface ($E_{\text{coh}}^{\text{surf}}$), représentant la "dureté" des matériaux
- l'angle d'incidence
- le rapport des masses des atomes constituant l'agrégat et la surface.

On peut définir le rapport phénoménologique

$$R = \frac{E_{\text{coh}}^{\text{agr}}}{E_{\text{coh}}^{\text{surf}}}$$

Si R est grand, l'agrégat est dur face à la surface et pénètre facilement dans celle-ci. Si R est faible, le rapport de forces penche en faveur de la surface : l'agrégat est plus fragile et risque de se fragmenter sans modifier la surface.

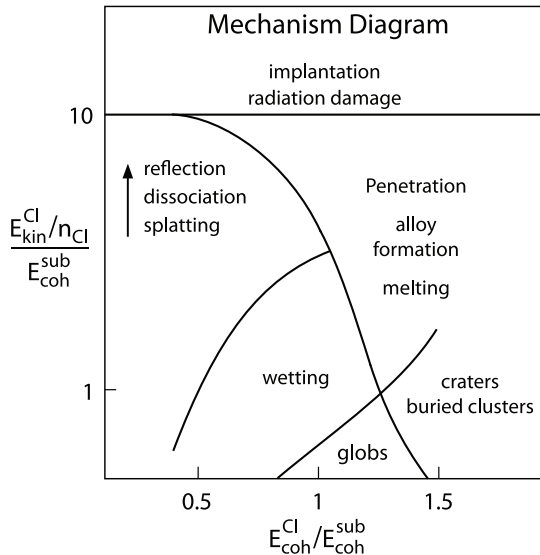


FIGURE 2.1: Diagramme des processus fondamentaux lors du dépôt d'agrégats. L'axe x représente la dureté relative de l'agrégat et de la surface (R), l'axe y l'énergie cinétique réduite. D'après [37]

Suivant l'utilisation que l'on désire mettre en oeuvre, il est donc possible de choisir avec soin les paramètres des deux matériaux. Les applications sont nombreuses, comme par exemple la formation de nanostructures, l'usinage, le nettoyage ou le polissage de surfaces, l'implantation de matériau, etc. Les différents régimes sont schématisés sur la figure 2.2. Décrivons brièvement ceux d'importance pour notre étude.

- **Atterrissage doux (*soft landing*)** : l'agrégat se pose sur la surface en conservant sa structure. Ce cas idéal ne se rencontre en général pas dans la pratique. En effet l'énergie d'adsorption n'est pas nulle et la surface induit des déformations de l'agrégat. La situation réelle correspond plus à une déformation plastique.

- **Déformation plastique** : la surface reste intacte, l'agrégat est en un seul morceau, mais subit une déformation, plus ou moins importante, suivant son interaction avec le support.
- **Fragmentation** : la surface reste intacte, mais l'agrégat se sépare en plusieurs parties.
- **Implantation** : lors de l'impact, l'agrégat modifie la surface et crée des défauts. Il peut alors être attaché au défaut qu'il a créé et sera moins mobile que dans le cas d'une simple fragmentation ou d'un atterrissage doux.
- **Pulvérisation (*sputtering*)** : dans le cas d'une énergie d'impact particulièrement élevée, des atomes de la surface sont éjectés.

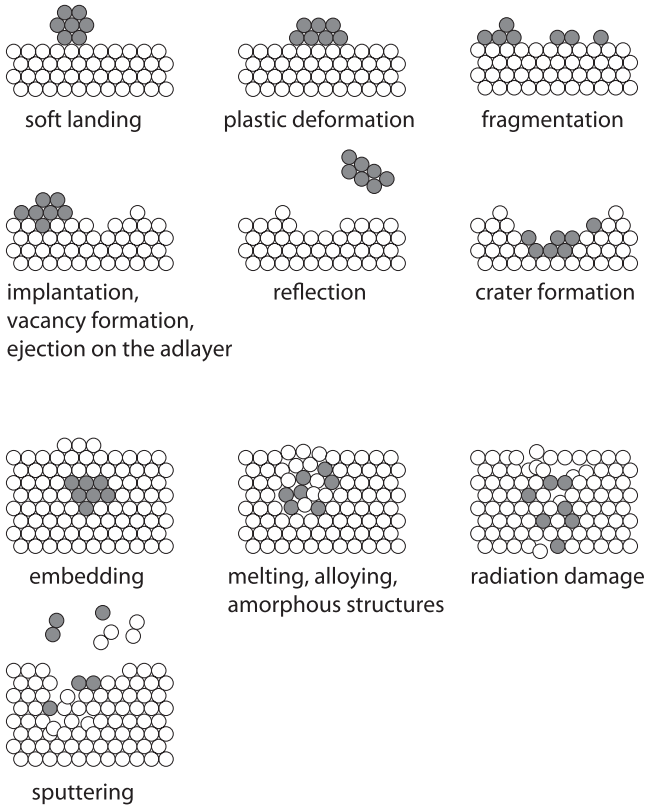


FIGURE 2.2: Processus fondamentaux lors du dépôt d'agrégats

Lors de nos mesures, nous espérons que les agrégats ne se déformeront pas trop, du moins ne subiront pas de fragmentation. Quant à la création de défauts induits par l'impact, ils pourraient être utilisés pour stabiliser les nanostructures. On se trouve donc dans un régime intermédiaire entre le soft-landing et l'implantation.

2.1.2 Evolution d'agrégats et d'atomes déposés sur une surface

Après l'impact, et une fois que les espèces déposées ont été thermalisées avec le substrat, différents processus sont possibles, découlant de la diffusion des atomes ou agrégats sur le support (figure 2.3). Ils sont caractérisés par des taux différents, fonctions de la température du système, et possèdent une énergie d'activation et une fréquence d'essai propres. Cette dernière, de la forme typique d'une loi de Boltzman, est définie de la manière suivante [38] :

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

où ν_0 est la fréquence d'oscillation de la particule dans le puit de potentiel créé par la corugation de la surface. Elle prend typiquement une valeur comprise entre 10^{11} et 10^{13} Hz. Ce processus de diffusion ne garde pas de mémoire des mouvements effectués auparavant et relève donc d'une marche aléatoire.

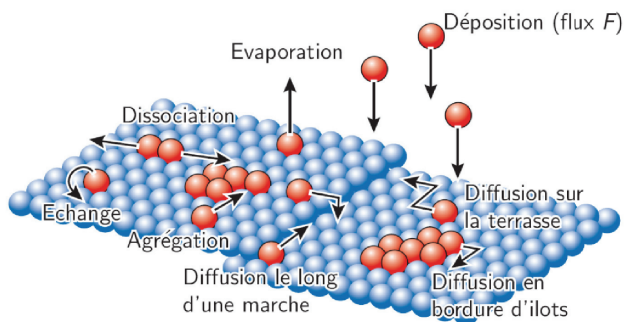


FIGURE 2.3: Mouvements d'atomes et molécules sur une surface mono-cristalline.

Un atome diffusant sur la surface peut en rencontrer un autre et former ainsi un dimère, voire s'associer à un agrégat déjà formé. Le produit peut alors lui-même diffuser, se dissocier ou rester tel quel. Lorsque la diffusion des atomes est plus grande que la diffusion des îlots, ce qui est généralement le cas, l'évolution tend à produire des agrégats plus gros dont le nombre total va diminuer.

Dans le cas où les agrégats sont immobiles et seuls des atomes isolés (provenant de l'évaporation de ces agrégats) diffusent, on parle de mûrissement d'Ostwald (ou *Ostwald ripening*) [34]. Les agrégats évaporent des atomes à partir de leur surface, qui par la suite condensent à nouveau, soit sur le même agrégat, soit sur d'autres. La théorie développée autour de ce processus [39, 40] a été appliquée à de nombreuses études sur des surfaces une fois que les moyens d'investigation microscopiques ont été disponibles. Les équations de Gibbs-Thomson impliquent que la pression d'une vapeur (ici les atomes diffusants), en équilibre avec sa phase condensée (les îlots), décroît avec l'augmentation du rayon de courbure de l'interface entre les phases (le rayon de courbure des îlots). Ainsi, les petits agrégats se désagrègent plus vite que les gros et disparaissent au profit de ceux-ci. Seules de grandes îles subsistent. L'évolution de la taille moyenne des particules en fonction de la température est différente suivant le processus de croissance : nucléation par diffusion d'agrégats ou mûrissement d'Ostwald (figure 2.4). Dans le premier cas, on obtient une croissance par paliers. On observe, pour le mûrissement d'Ostwald, un plateau à basse température, puis une croissance exponentielle. En effet le processus n'est activé que lorsque les plus petites particules deviennent instables et dissocient [41]. Comme effet secondaire, il est donc possible de tirer une information sur l'énergie de liaison de celles-ci. La croissance de particules en surface par mûrissement d'Ostwald a un avantage par rapport à la croissance par nucléation, à savoir que la distribution en taille est plus piquée (figure 2.5). La taille moyenne est facilement ajustée en choisissant la température de recuit. Ce processus est particulièrement adapté aux études de l'évolution des propriétés physiques et chimiques de nanoparticules en fonction du nombre d'atomes dont elles sont composées, qu'elles concernent la réactivité chimique, le moment magnétique, la morphologie, la luminescence ou toute autre propriété que nous pourrions vouloir étudier.

Nous allons tenter par la suite de déterminer quel processus de diffusion participe à l'évolution des agrégats d'or déposés sur les deux reconstructions de surface étudiées du monocristal de TiO_2 (sections 7.3 et 7.4). Si l'on admet que la quantité totale de matière déposée ne diminue pas durant les recuits à différentes températures, ce qui revient à penser qu'il n'y a ni enfouissement d'atomes dans le substrat ni évaporation, il est justifié de tracer un graphique de la densité d'agrégats par unité de surface, au lieu du nombre moyen d'atomes par agrégat, en fonction de la température. Cela est identique à une constante près.

Lors de leur diffusion sur la surface, les particules peuvent aussi rencontrer d'autres points d'ancrage, comme des défauts de surface (principalement des lacunes d'oxygène [44]) ou des marches atomiques (*steps*). Quel que soit le point d'ancrage, il est au voisinage direct d'atomes non entièrement coordonnés, auxquels l'adsorption d'un voisin supplémentaire est énergétiquement favorisée. Ils ont par conséquent un rôle stabilisateur pour les atomes ou îlots adsorbés sur la surface. Il a été montré dans le cas du cuivre sur TiO_2 que l'énergie d'adsorp-

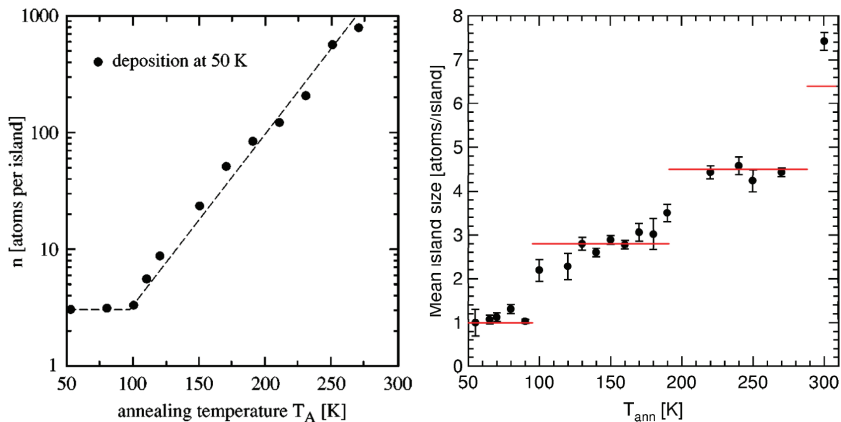


FIGURE 2.4: A gauche, évolution de la taille moyenne d’agrégats par mûrissement d’Ostwald (0.1ML Ag/Pt(111) [41]) ; à droite, nucleation par diffusion d’agrégats (0.01ML Co/Pt(111) [42]).

tion sur la surface stœchiométrique est beaucoup plus faible que l’énergie d’adsorption sur les marches [45]. Ainsi, si la température du système est assez élevée pour permettre la diffusion de toutes les particules sur les terrasses, on observe une agglomération du cuivre sur les marches atomiques.

Les points d’ancrages ponctuels, signes de la non stœchiométrie de la surface, peuvent être désirés afin de stabiliser les particules. Il est aisé de les créer en bombardant la surface avant le dépôt (en utilisant par exemple un faisceau de gaz rare [46]) ou lors de l’impact-même des particules que l’on veut étudier [47].

2.1.3 Structure d’équilibre des îles

A l’équilibre thermodynamique, tous les processus de diffusion cités précédemment se déroulent à des taux équivalents et dans des directions opposées. Il n’y a donc macroscopiquement plus de croissance ou d’évolution. On peut activer à nouveau la réorganisation des nanostructures en chauffant le système afin de fournir suffisamment d’énergie pour se soustraire aux énergies d’activation des processus et laisser l’échantillon évoluer librement. Après refroidissement l’état obtenu sera le plus stable pour cette température de recuit. Une fois qu’il aura été chauffé à une température permettant l’activation de l’intégralité des processus de diffusion, nous trouverons réellement l’état le plus stable thermodynamiquement, c’est-à-dire celui dont l’énergie de repos est minimale, et ne dépendra plus de l’historique du dépôt, mais uniquement des tensions de surface du matériau déposé (γ_{mat}), du substrat (γ_{surf}) et de

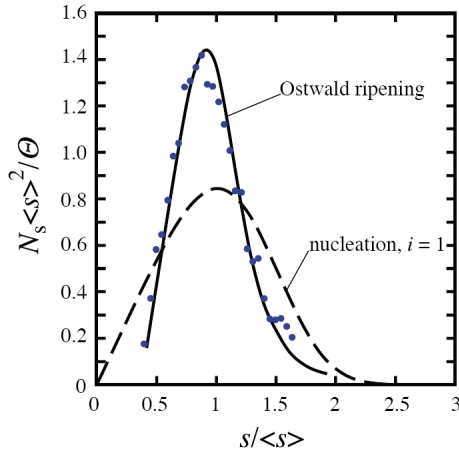


FIGURE 2.5: Comparaison de la distribution en taille de nanoparticules résultant de croissance par nucléation ou par mûrissement d'Ostwald. D'après [43]

l'énergie libre d'interface (γ_{inter}). Le critère de Bauer, ou condition de mouillage (figure 2.6), permet de distinguer entre différents modes de croissance [48, 49].

$$\Delta\gamma = \gamma_{\text{mat}} - \gamma_{\text{surf}} + \gamma_{\text{inter}} \quad (2.2)$$

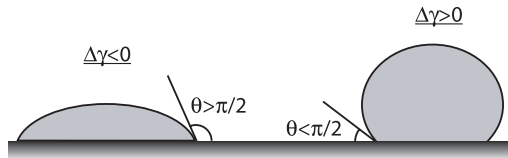


FIGURE 2.6: Illustration du critère de Bauer sur le mouillage de la surface par des particules déposées.

Suivant le signe de $\Delta\gamma$, on observe les croissances suivantes, schématisées sur la figure 2.7.

- $\Delta\gamma < 0$: le bilan d'énergies de surface est favorable au mouillage. Les particules déposées s'organisent de manière à former des couches bidimensionnelles. La croissance, couche après couche, est de type *Franck-van der Merwe*. C'est le cas généralement rencontré lors du dépôt d'un métal sur un support métallique dont la différence de paramètres de mailles (ou *lattice mismatch*) est faible, comme Ag/Pt [13].
- $\Delta\gamma > 0$: l'énergie libre de surface du matériau déposé prend le dessus et on voit apparaître des nanostructures tridimensionnelles dispersées. Ce type de croissance typique

d'un métal sur un oxyde est appelé *Volmer-Weber*. Il s'agit des structures que nous devrions rencontrer dans notre étude, comme l'ont montré Cosandey *et al.* [50]. Le cuivre sur TiO_2 se comporte de la même manière [45].

- Cas intermédiaire : il n'existe bien entendu pas de séparation brutale entre ces deux cas, mais un régime intermédiaire, une transition d'une croissance 2D pour les premières couches à 3D à partir d'un certain recouvrement. Ce changement est dû à la relaxation des tensions du réseau induites par l'écart des paramètres de mailles des deux matériaux. On a affaire à une croissance de type *Stransky-Krastanov*, que l'on rencontre typiquement dans le cas d'un métal déposé sur un autre métal dont le *lattice mismatch* est important, par exemple dans le système Ag/Pd(110).

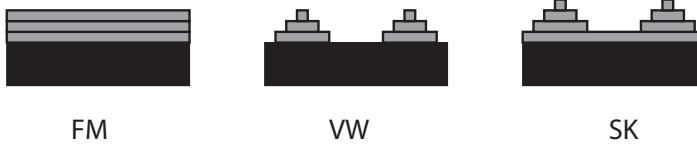


FIGURE 2.7: Formes d'équilibre thermodynamique des îles formées par des atomes déposés sur une surface : Frank-van der Merwe (FM), Volmer-Weber (VW) et Stransky-Krastanov (SK).

Suivant la température de recuit des échantillon, seuls certains processus de diffusion sont activés et nous n'obtenons par conséquent pas forcément la structure d'équilibre thermodynamique. Cependant il est possible d'étudier l'évolution de la morphologie des îles en fonction de la température et du temps de recuit, ce dont nous parlerons plus en détail au chapitre 7.

2.1.4 Diffusion et structure d'or déposé sur $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$

Nous allons clore cette section en décrivant les études déjà effectuées par d'autres groupes sur la morphologie d'îlots d'or sur la reconstruction (1×1) de la surface de $\text{TiO}_2(110)$.

Diffusion

Le groupe de Egdell a réalisé une étude de la mobilité d'atomes d'or déposés thermiquement sur une surface de $\text{TiO}_2(110)$ [31]. Ils ont observé que la taille des îles augmente avec la température. La diffusion d'îles entières à 750K a été observée, principalement dans la direction $[001]$, mais selon eux la croissance est tout de même due principalement au mûrissement d'Ostwald. A partir de 873K, l'or s'évapore et quitte la surface.

Cette diffusion d'agrégats pourrait être expliquée par la structure de la surface. En effet, elle est composée de rangées parallèles d'atomes de Ti et de O (chapitre 3). Si le cristal n'est

pas parfaitement stœchiométrique, certains de ces atomes d'oxygène manquent, créant des lacunes de O. La mobilité des lacunes et des atomes de Ti n'est pas nulle et on ne peut donc pas considérer la surface comme invariable au cours du temps.

Selon le groupe de Besenbacher [51], la diffusion d'atomes d'or déposés thermiquement¹ sur la surface est liée à des diffusions de lacunes (pour T compris entre 150 et 300K); ils ont mesuré par STM une diminution de la densité des lacunes en fonction de la quantité d'or déposé et en ont déduit qu'une lacune peut stabiliser 3 à 5 atomes d'or. Si l'île devient trop grosse pour le nombre de lacunes qu'elle recouvre, le complexe or-lacune(s) diffuse sur la surface jusqu'à capturer un nombre suffisant de lacunes supplémentaire pour stabiliser à nouveau l'île ou jusqu'à ce qu'il rencontre une marche, qui peut être considérée comme une collection de lacunes.

Des calculs (DFT) montrent qu'une mono-couche d'or est très peu liée à la surface parfaite [52], par contre l'or se lie aux lacunes d'oxygène (1.6eV par lacune [53]). Ceci montre que les grandes particules d'or ne peuvent se stabiliser que sur des lacunes (qui peuvent être mobiles par différents processus [54, 55]) et sur les marches, qui peuvent être considérées comme des ensembles de lacunes. A 300K, on observe que des atomes d'or déposés thermiquement se regroupent majoritairement sur les marches [31, 51, 56, 57], comme illustré sur la figure 2.8.

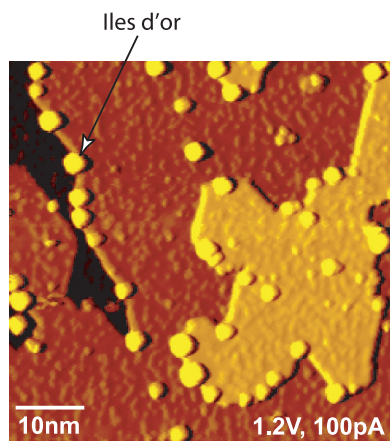


FIGURE 2.8: Image STM d'une surface de $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ après dépôt d'or thermique à 300K, obtenue par Convers [16]. On observe que la majorité des atomes ont diffusé sur la surface et se sont agglomérés sur les marches.

1. dépôt d'atomes ayant une énergie cinétique inférieure à 200meV

Cette forte mobilité des atomes déposés thermiquement pose problème pour la fabrication et l'utilisation de catalyseurs à base de petites particules d'or ($d < 4$ nm) sur une surface de TiO_2 . L'utilisation à grande échelle de tels catalyseurs, par exemple comme catalyseurs automobiles, nécessite la stabilité du système pour des températures de plusieurs centaines de degrés (environ 600K). Ces températures conduisent à une diffusion de l'or sur les marches, puis à la création de particules trop grosses pour être actives dans la catalyse de la combustion du monoxyde de carbone [21].

Afin de stabiliser les particules d'or sur la surface, il est possible de déposer des agrégats d'or énergétiques. L'impact devrait être capable de stabiliser les agrégats et de les empêcher de migrer et de se regrouper, même à une température élevée. Convers [16] a déjà mis ce phénomène en évidence et nous le montrerons par la suite (chapitre 7) dans le cas particuliers d'agrégats Au_n ($n = 5, 7$) déposés à 7.1eV par atome. Cette façon de procéder ne permet pas de produire rapidement de grandes quantités de catalyseur. Elle n'est donc pas destinée à une production industrielle, mais à des études de recherche fondamentale, dans le but de mieux comprendre les processus de diffusion et de catalyse liés à de petites particules d'or.

Structure des îles

La forme d'îles composées d'atomes de métal déposés sur un oxyde métallique est généralement gouvernée par une croissance de type Volmer-Weber (section 2.1.3). La valeur de γ_{TiO_2} est inférieure à la tension de surface γ des métaux² [58,59]. Il faut néanmoins tenir compte du pouvoir oxydant du TiO_2 . En effet, pour des métaux facilement oxydables, l'interaction avec le TiO_2 modifie suffisamment la structure électronique de la particule pour induire une réorganisation géométrique importante, de sorte à favoriser une structure bidimensionnelle [44]. Le TiO_2 est réduit, tandis que les premières couches de métal sont oxydées. Plus le pouvoir réducteur du métal diminue, plus l'interaction est faible; la croissance favorisée est de type Volmer-Weber [44]. Dans le cas de l'or, la structure est tri-dimensionnelle, du moins pour des particules dont le diamètre est supérieur à 25Å [33, 31, 50, 60].

2. $\gamma_{\text{TiO}_2} = 0.35\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ [58], $\gamma_{\text{Au}} = 1.5\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ [59]

2.2 Catalyse

Cette section esquisse les principes de la catalyse, en général (§ 2.2.1 et 2.2.2) et plus spécifiquement sur les agrégats déposés (§ 2.2.3), puis décrit plus précisément les particularités de la combustion du monoxyde de carbone (§ 2.2.4) et la réactivité des agrégats d'or (§ 2.2.5).

2.2.1 Les principes

Certaines réactions chimiques, bien qu'exothermiques, nécessitent une certaine énergie pour passer par un état intermédiaire, par exemple pour rapprocher les réactants ou dissocier l'un de ceux-ci. On parle alors de barrière d'activation dont l'énergie associée, l'énergie d'activation, est notée E_A (figure 2.9). En présence de certains matériaux – principalement des métaux de transition tels Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Pt, Ru, Ir, Os ou Au – E_A peut être diminuée (E_A^*), ce qui permet d'augmenter la vitesse de la réaction.

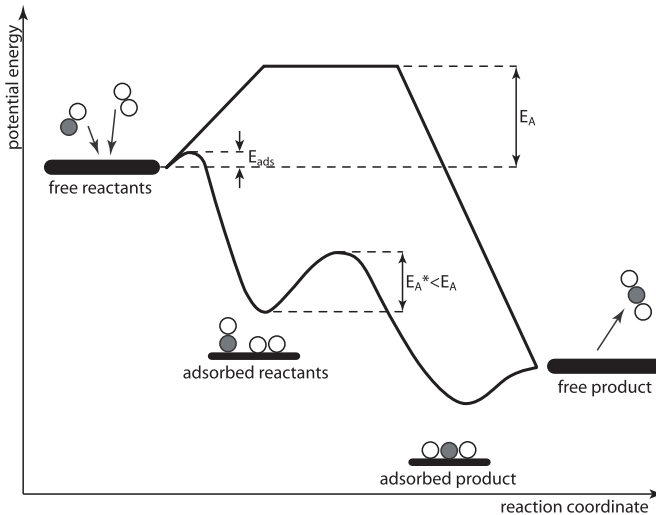


FIGURE 2.9: Barrière d'activation d'une réaction chimique. L'énergie d'activation est E_A sans catalyseur et E_A^* en présence d'un catalyseur.

Berzelius a défini en 1836 le catalyseur comme un *composé qui augmente de taux de la réaction chimique, mais n'est pas consommé par la-dite réaction*. Il doit se trouver dans la même état à la fin de la réaction. Ainsi, il peut tout à fait être un réactant durant les premières phases, mais doit alors absolument être un produit de la dernière réaction à laquelle il parti-

cipe. Un catalyseur fonctionne en permettant un mécanisme alternatif mettant en jeu différents états de transition dont les énergies d'activation sont toutes inférieures à celle de la réaction sans catalyseur, comme le montre la figure 2.9.

Suivant les phases dans lesquelles se trouvent les réactants et le catalyseur, on parle de catalyse homogène (même phase, souvent liquide) ou hétérogène. Dans le cas qui nous intéresse, à savoir la combustion de CO sur des nanoparticules d'or déposées, le catalyseur (Au) est solide et les réactants (CO et O₂) en phase gazeuse. Il s'agit donc de catalyse hétérogène. Ce type de catalyse est extrêmement important pour l'industrie qui utilise beaucoup de catalyseurs solides dans un environnement liquide.

Une réaction catalytique hétérogène débute par l'adsorption d'au moins un des réactants sur la surface, ce qui tend à affaiblir ses liaisons intramoléculaires, voire à dissocier les molécules. La réaction proprement dite s'effectue en un certain nombre d'étapes consécutives, puis les produits désorbent, libérant le site actif pour un prochain cycle. L'efficacité d'un catalyseur dépend du nombre de ces sites d'adsorption, qui se trouvent en surface. Ainsi, il est préférable de disposer d'une grande surface plutôt que d'un grand volume. Ceci aide aussi à réduire le coût de production. Les petites particules ou les films, ayant un grand nombre d'atomes exposés en surface, sont par conséquent des candidats idéaux pour ce type d'applications.

Les catalyseurs industriels sont souvent composés de céramiques poreuses recouvertes de films ou de particules dispersées. Un pot catalytique automobile a de nos jours une surface effective supérieure à 10⁴m².

2.2.2 Réactions chimiques en surface

Avant de pouvoir étudier les effets catalytiques, il nous faut exposer les notions théoriques fondamentales des réactions chimiques en surface. On entend par là toutes réactions dont l'un au moins des réactants adsorbe sur le support. Nous décrirons pour commencer une simple dissociation. Ceci fait, nous décrirons les mécanismes principaux faisant intervenir deux molécules et un support, les processus Eley-Rideal et Langmuir-Hinshelwood.

Dissociation simple

Considérons une molécule gazeuse A adsorbant sur une surface contenant des sites d'adsorption S , puis subissant une dissociation (figure 2.10) :



La vitesse de réaction, noté r , s'exprime en fonction de la concentration de sites occupés C_{AS} , de celle de sites d'adsorption (libres ou non) C_S , de celle du réactant C_A et du recouvrement

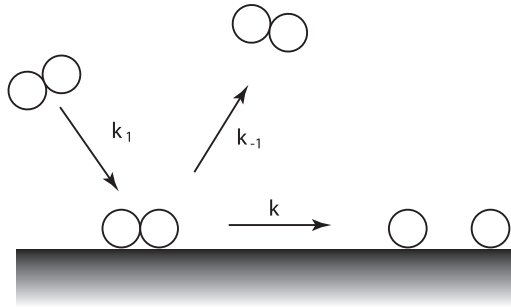


FIGURE 2.10: Schéma d'une adsorption dissociative. Les constantes de taux d'adsorption, de désorption et de réaction sont respectivement k_1 , k_{-1} et k .

de ceux-ci θ_A sous la forme suivante.

$$r = -\frac{dC_{AS}}{dt} = kC_{AS} = k\theta_A C_S \quad (2.4)$$

Si l'on considère la réaction lorsqu'elle a atteint un état stationnaire et que l'on fait le bilan des espèces, on obtient :

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = 0 = (k_1 C_A [(1 - \theta_A) C_S]) - (k_{-1} \theta_A C_S) - (k \theta_A C_S) \quad (2.5)$$

Le premier terme entre parenthèses représente la quantité de molécules adsorbant (sur les sites libres : $(1 - \theta_A) C_S$) ; le deuxième les particules désorbant sans avoir été dissociées ; le dernier indique les molécules prenant part à la réaction. Dès lors, il est possible de calculer le recouvrement θ_A puis la vitesse de réaction r .

$$\theta_A = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_{-1} + k} \quad (2.6)$$

$$r = \frac{k_1 k C_A C_S}{k_1 C_A + k_{-1} + k} \quad (2.7)$$

Il n'est pas aisé de voir de quelle manière la réaction évolue en fonction de la concentration de A et des constantes de taux, ou constantes de vitesse, k_i . Cependant nous pouvons nous focaliser sur deux comportements extrêmes.

- **Etape limitante : adsorption/désorption :** la constante de taux de réaction k et beaucoup plus élevé que les autres, donc

$$r \approx k_1 C_A C_S \quad (2.8)$$

et la réaction est d'ordre 1 en fonction de C_A , c'est-à-dire proportionnel à C_A^1 . Quelle que soit la concentration de A, la surface dissocie quasi instantanément la molécule. Les sites d'adsorption sont toujours disponibles et la vitesse de la réaction dépend linéairement de la pression de A.

- **Etape limitante : réaction** : k est beaucoup plus faible que les autres (k_1, k_{-1}).

$$r \approx \frac{K_1 k C_A C_S}{K_1 C_A + 1} \quad \text{où } K_i = \frac{k_i}{k_{-i}} \quad (2.9)$$

$$\theta_A \approx \frac{K_1 C_A}{K_1 C_A + 1} \quad (2.10)$$

On voit facilement que si la concentration de réactant est faible, r est d'ordre 1 et qu'il est d'ordre 0 lorsque C_A est élevée. Cela signifie que la vitesse de réaction plafonne car le nombre de sites d'adsorption libres est limité; les molécules de A les occupent un certain temps avant de dissocier et désorber.

Nous avons résumé ces différents comportements sur la figure 2.11.

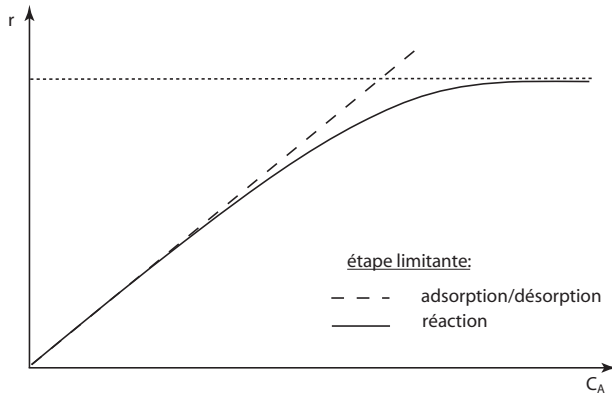


FIGURE 2.11: Evolution de la vitesse d'une réaction de dissociation simple en fonction de la concentration C_A du réactant suivant la nature de l'étape limitante.

Deux molécules et une surface : processus Eley-Rideal

Dans ce modèle, seule une des deux molécules est adsorbée. La deuxième réagit directement depuis la phase gazeuse (figure 2.12).



L'équation de vitesse s'écrit $r = k\theta_A C_S C_B$. En calculant de la même manière que précédemment, à l'équilibre, le bilan de la molécule adsorbée (AS), nous obtenons rapidement

$$r = C_S C_B \frac{K_1 C_A}{K_1 C_A + 1} \quad (2.13)$$

La réaction est d'ordre 1 en fonction du réactant en phase gazeuse, ce qui est normal, puisqu'il n'a pas besoin de sites libres sur la surface. Quant à la dépendance en fonction de la concentration de A, elle est d'ordre 1 à faible dose et d'ordre 0 lorsqu'elle est élevée.

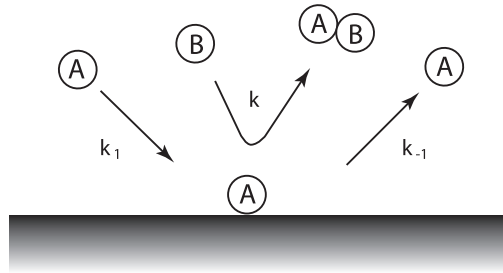


FIGURE 2.12: Schéma d'une réaction chimique de type Eley-Rideal. Le réactant B réagit directement depuis la phase gazeuse.

Dans le cas des catalyseurs dispersés sur un support, ce mécanisme n'a pu être identifié sans ambiguïté. Il procède par contre typiquement des réactions catalysées par des agrégats en phase gazeuse, comme il a été montré théoriquement et expérimentalement dans le cas de l'oxydation du CO par Au_2^- [61, 62, 63].

Deux molécules et une surface : processus Langmuir-Hinshelwood

Dans ce cas, les deux molécules adsorbent sur la surface, migrent, puis participent à une réaction bimoléculaire. Ce mécanisme, qui décrit typiquement la combustion de CO sur le platine, est résumé sur la figure 2.13 et ci-dessous :



L'équation de vitesse de réaction s'écrit $r = k\theta_A\theta_B C_S^2$. Pour continuer, il faut établir, séparément mais de manière symétrique, les bilans de C_{AS} et C_{BS} . On arrive à une expression

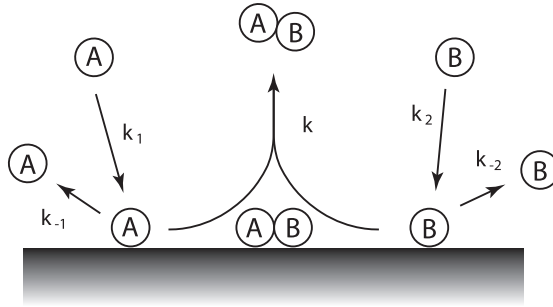


FIGURE 2.13: Schéma d'une réaction chimique de type Langmuir-Hinshelwood. Les deux réactants A et B sont adsorbés sur la surface.

pour le recouvrement :

$$\theta_A = \frac{k_1 C_A C_S [1 - \theta_A - \theta_B]}{k_{-1} + k C_S \theta_B} \quad (2.17)$$

Le terme $C_S [1 - \theta_A - \theta_B]$ représente la proportion de sites d'adsorption libres, c'est-à-dire non utilisés, ni par A ($C_S \theta_A$), ni par B ($C_S \theta_B$). Notons désormais $\theta_S = 1 - \theta_A - \theta_B$. L'étape déterminante pour la rapidité de la réaction est celle faisant intervenir les deux molécules, qui doivent se trouver suffisamment proches pour interagir. Ainsi la recombinaison est beaucoup plus lente que la désorption des réactants ($k_{-1} \gg k C_i \theta_i$). Par conséquent, il est justifié de simplifier l'expression précédente, de même que celle donnant le recouvrement de B. Finalement,

$$\theta_A = \frac{k_1 C_A [\theta_S]}{k_{-1}} \quad (2.18)$$

$$\theta_B = \frac{k_2 C_B [\theta_S]}{k_{-2}} \quad (2.19)$$

Il est possible d'exprimer θ_S .

$$\theta_S = 1 - \theta_A - \theta_B = \frac{1}{1 + K_1 C_A + K_2 C_B} \quad \text{où } K_i = \frac{k_i}{k_{-i}} \quad (2.20)$$

On l'insère ensuite dans la relation $r = k \theta_A \theta_B C_S^2$, ce qui conduit à :

$$r = k C_S^2 \frac{K_1 C_A K_2 C_B}{(1 + K_1 C_A + K_2 C_B)^2} \quad (2.21)$$

Considérons à nouveau quelques cas extrêmes :

- $K_1 C_A, K_2 C_B \ll 1$: A et B ont un faible taux d'adsorption ou redésorbent rapidement de la surface, sans avoir réagi. Donc :

$$r \propto C_A^1 C_B^1 \quad (2.22)$$

- $K_2 C_B \ll 1, K_1 C_A$: la molécule B adsorbe faiblement et la réaction est évidemment d'ordre 1 en fonction de ce réactant.

$$r \approx k C_S^2 \frac{K_1 C_A K_2 C_B}{(1 + K_1 C_A)^2} \quad (2.23)$$

Pour des faibles concentrations de A, le dénominateur est à peu près unitaire et $r \propto C_A^1 C_B^1$. Si C_A est beaucoup plus élevée, $r \propto C_A^{-1} C_B^1$. Les molécules de A entrent en compétition avec celles de B pour les sites d'adsorption. Si C_A est trop élevée, B ne trouve plus de sites libres.

- $K_1 C_B \gg 1, K_2 C_A$: la molécule B adsorbe très fortement

$$r \propto C_B^{-1} C_A^1 \quad (2.24)$$

Cela signifie que les molécules de B monopolisent les sites d'adsorption et que A ne peut se lier à la surface du catalyseur dans le but de réagir avec B. Le catalyseur est pour ainsi dire empoisonné par la trop grande réactivité du réactant B, quelle que soit la concentration de ce dernier.

Détermination du type de réaction : ER ou LH ?

Comment peut-on discriminer ces deux mécanismes ? Il suffit d'observer la vitesse de réaction en fonction du recouvrement de l'une des molécules. Si l'on soupçonne B de n'intervenir que par l'intermédiaire de la phase gazeuse, choisissons de faire varier θ_A . Le réactant B est introduit à pression constante relativement faible dans la chambre, puis la vitesse de la réaction est tracé en fonction du recouvrement du réactif A. Celui-ci peut être déterminé, pour une température fixe, à l'aide de l'isotherme de Langmuir :

$$\theta_A = \frac{\alpha p_A}{1 + \alpha p_A} \quad (2.25)$$

où α est la constante d'adsorption de Langmuir, que l'on peut assimiler au rapport $K_A = \frac{k_A}{k_{-A}}$ des constantes de vitesse d'adsorption et de désorption, et où p_A est la pression de gaz. La constante α augmente lorsque l'énergie de liaison de la particule sur le substrat augmente ou quand la température baisse. Il s'agit du coefficient d'adhésion que l'on retrouve dans la littérature comme *sticking coefficient*. Nous avons déjà rencontré sans la nommer cette relation de Langmuir dans l'équation 2.10.

Les deux comportements possibles sont schématisés sur la figure 2.14. Remarquons tout d'abord que dans les deux cas, pour de faibles recouvrements de A (proportionnel à C_A), l'augmentation de la vitesse est linéaire. Si la réaction est de type Langmuir-Hinshelwood, le réactant B aura besoin d'un site libre sur la surface. Par conséquent, au-delà d'un certain seuil,

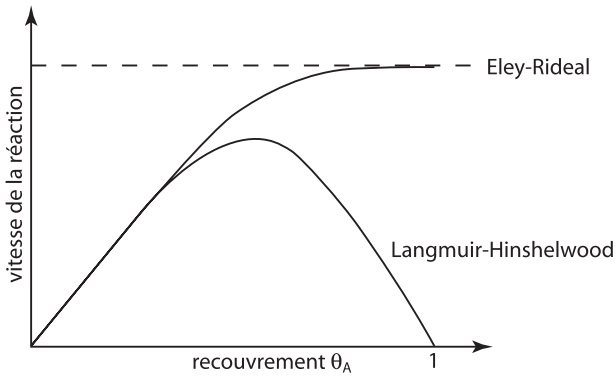


FIGURE 2.14: Discrimination du mécanisme de la réaction catalytique.

plus le recouvrement de A est proche de la saturation, plus faible sera le taux de la réaction. On observe l’empoisonnement du catalyseur ; la courbe monte donc jusqu’à un maximum, avant de redescendre à zéro. Dans le cas d’un mécanisme Eley-Rideal la vitesse est d’ordre 1 avec le recouvrement de A, puis finit par saturer une fois que tous les sites sont occupés. Cependant on n’observe pas de diminution de l’activité catalytique.

Quelques exemples de réactions en surface

Sans plus de détail, nous donnons dans la table 2.2.2 quelques exemples de réactions régies par l’un des deux modèles que nous venons de présenter. Dans le cas des nanoparticules d’or sur TiO_2 , ces différents processus entrent en compétition suivant la position du site de réaction sur la particule. Heiz *et al.* ont suggéré que la réaction relève d’un processus Langmuir-Hinshelwood lorsque les molécules réagissent au sommet de la particule ou à sa périphérie ; elle peut aussi revêtir un comportement de type Eley-Rideal sur la particule [18].

Langmuir-Hinshelwood	Eley-Rideal
$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ (sur Pt)	$2\text{NH}_3 + 1 \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{ads}) \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (sur Pt)
$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (sur Pt)	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2(\text{ads}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$ (sur Ni ou Fe)
$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$ (sur Pt)	
$\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$ (sur Pd)	

TABLE 2.1: Quelques exemples de réactions de processus LH et ER.

2.2.3 Catalyse sur des agrégats déposés

Les propriétés catalytiques de petites particules sont déterminées par leurs composition et structure à l'échelle atomique. Dans le but d'améliorer notre compréhension du phénomène de catalyse par des agrégats déposés, il est donc essentiel de connaître avec précision leur structure, tant géométrique qu'électronique. De plus, il est important de se représenter la dynamique de la réaction. Où arrivent les réactants sur la surface et quel chemin empruntent-ils ? La figure 2.15 résume les nombreux aspects qu'il est nécessaire de déterminer afin de comprendre la catalyse au niveau fondamental.

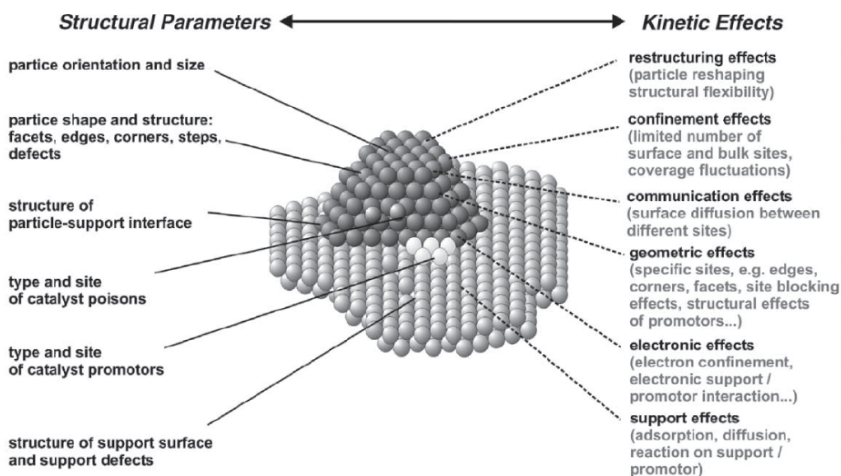


FIGURE 2.15: Paramètres structurels et effets cinétiques entrant en ligne de compte pour déterminer l'activité catalytique de catalyseurs déposés. D'après [64].

De nombreux sites de réaction différents sont présentés par la particule en fonction de son orientation, forme, structure et taille, comme par exemple des angles, coins, marches, facettes et périphérie. Les propriétés structurelles dépendent aussi de l'interaction de la particule avec son support. Ce dernier ne sert pas uniquement à stabiliser le catalyseur, mais a aussi une influence sur son activité par l'intermédiaire de transferts de charge, de modification de sa géométrie, etc. Tous ces paramètres ont bien entendu une grande influence sur la cinétique de la réaction et il est très difficile de corréliser ces deux aspects, structurels et fonctionnels. Nous allons, dans ce travail de thèse, nous focaliser uniquement sur la morphologie des nanoparticules et tenter de la relier à l'activité catalytique.

Plusieurs processus cinétiques peuvent entrer en ligne de compte lorsque les réactants sont

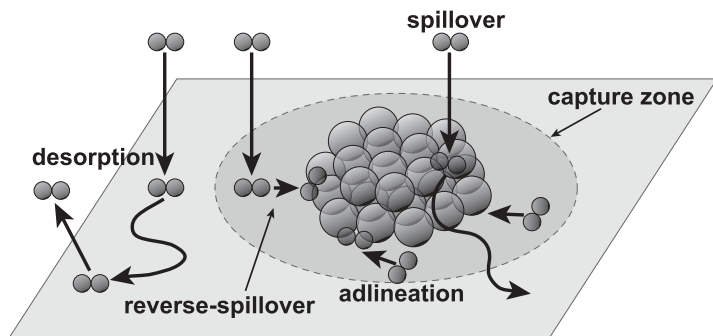


FIGURE 2.16: Processus de diffusion des réactants. Adapté de [65].

en contact avec la surface. La figure 2.16 schématise un catalyseur déposé. Le cercle délimite une zone appelée *zone de collecte* autour de la particule. Trois processus sont illustrés, à savoir :

Spillover : les réactants intermédiaires (molécules entières ou dissociées), migrent de la surface de la particule vers le substrat, où elle réagissent, par exemple sur des défauts, avant de désorber.

Reverse spillover : ce mécanisme a été proposé par Tsu et Boudart dans les années 1960 [66]. Les réactifs adsorbent sur le support puis diffusent. S'ils se trouvent dans la zone de capture d'une particule de catalyseur, ils migrent jusque sur le métal, puis participent à la réaction. L'étendue de la zone de capture est fonction des paramètres affectant la diffusion des adsorbats, par exemple la température, la quantité de défauts du support ou les énergies d'adsorption, mais aussi de la densité d'agrégats.

Adlineation : proposé à la fin des années 1920 par Schwab et Pietsch, ce processus, en étroite relation avec le précédent, suppose que la réaction se passe à l'interface particule/support, ou plus particulièrement métal/oxyde, et que les particules s'orientent le long de cette dernière. Il n'y a que peu d'évidences expérimentales directes, mais ce processus a plusieurs fois été suggéré pour la combustion de CO sur des nanoparticules d'or [67, 68, 69].

Il serait incomplet de ne pas mentionner un autre phénomène intervenant plus tard dans la réaction, la plasticité structurelle dynamique (librement traduite de *structural dynamic fluxionality*). Les agrégats étant très petits, leurs structures géométrique et électronique sont particulièrement sensibles au moindre changement dans leur environnement proche, comme par exemple l'adsorption de l'un des réactants à leur surface. Insistons sur le fait que suivant la

conformation qu'ils adoptent, ils peuvent être réactifs ou pas face à une certaine molécule. Dans le cadre des agrégats, les énergies de repos des ces isomères sont très proches l'une de l'autre et il est possible que la réaction chimique trouve un chemin énergétiquement favorable faisant intervenir un changement de forme de l'agrégat.

2.2.4 Catalyse de la combustion du monoxyde de carbone

La combustion d'hydrocarbures dans l'air ambiant est toujours incomplète et de nombreux produits nocifs sont dégagés dans l'atmosphère, tels les NO_x ou le monoxyde de carbone. L'industrie tente de réduire au maximum ces rejets dangereux tant pour la santé humaine que pour l'environnement en convertissant autant que faire se peut le monoxyde d'azote en dioxyde selon la réaction



à l'aide de catalyseurs. L'une des grandes sources de CO est le parc automobile. A l'heure actuelle, plus de 800 millions de véhicules sillonnent la planète. Les catalyseurs modernes contiennent du Pt, du Rh et de l'Ir. L'oxydation du CO se fait sur le Pt, mais c'est un matériau cher et la catalyse est peu efficace à température ambiante [3, 4], ce qui rend ce type de catalyseur inefficace pendant le chauffage du système, qui prend plusieurs minutes... et plusieurs kilomètres.

Toujours dans le domaine automobile, mentionnons aussi le problème de l'empoisonnement des piles à combustible de type PEM (*Proton Exchange Membrane*). En effet, l'hydrogène gazeux nécessaire au fonctionnement de ces dispositifs contient toujours quelques impuretés. Les atomes d'hydrogène doivent être scindés en un électron et un proton au contact du platine sur l'anode de la pile. Un seul pourcent de CO cause des problèmes majeurs d'empoisonnement en adsorbant sur le platine, rendant rapidement la cellule inactive. Il est donc nécessaire de s'affranchir de ce gaz avant son passage dans les électrodes de la pile à combustible, par exemple en utilisant la même réaction que nous venons de citer.

Cette réaction peut aussi être employée dans de nombreux autres champs d'application, comme par exemple la purification d'air en espace confiné (masques à gaz, cellules d'avion, sous-marins, etc.), la suppression de CO dans les laser à CO_2 , ou encore les détecteurs de gaz. On voit bien ici l'intérêt que les communautés scientifique et industrielle ont à tirer de tout progrès notable dans ce domaine. Ainsi, cette réaction est l'une des plus étudiées. Elle est exothermique, mais possède en phase gazeuse une barrière d'activation relativement élevée pour briser les molécules d'oxygène ($\sim 500\text{kJ/mol}$ [70]), raison pour laquelle de nombreux catalyseurs sont essayés en ce moment à travers le monde. En présence de catalyseur, la dissociation de l'oxygène moléculaire n'est plus la phase limitante de la réaction, qui devient la

recombinaison du CO et d'un atome d'oxygène. Nous allons parler maintenant de l'un des catalyseurs les plus prometteurs, à savoir l'or sous forme de nanoparticules.

2.2.5 Effet catalytique de l'or

L'or à l'état massif est le plus inerte des matériaux. La majorité des gaz n'adsorbent pas à sa surface et il ne catalyse aucune réaction. Pour ces raisons, il a pendant longtemps été considéré comme inutilisable dans le milieu industriel. Cependant, dès les années 70, l'effet catalytique de toutes petites particules de ce noble métal a été reconnu [19,20], mais la communauté scientifique ne s'y intéresse que depuis les articles fondateurs du groupe de Haruta, qui a montré que l'or, sous certaines conditions, est actif pour la catalyse du CO [3,4,71,72]. Son avantage par rapport aux catalyseurs usuels au Pt est sa plus grande activité, surtout à basse température.

Rappelons que les catalyseurs expérimentaux ne sont malheureusement pas encore fonctionnels dans des conditions normales d'utilisation. L'atmosphère contrôlée (en pression et population des différents gaz) ainsi que la température régulée des dispositifs de laboratoire ne correspondent pas à l'environnement dans lequel tout un chacun espère que ces nouveaux catalyseurs fonctionneront. En effet, les petites particules doivent être de taille bien définie et être stables face à la température. Ce point est actuellement le plus difficile à contrôler si l'on utilise les moyens couramment mis en oeuvre pour les produire. L'une des solutions investiguées dans notre groupe est la déposition d'agrégats et l'évolution contrôlée de leur morphologie afin de façonner des particules de taille adaptée à la catalyse.

De nombreuses études ont été effectuées sur ce système et il a été mis en évidence que le prérequis indispensable à la catalyse à basse température de la réaction d'oxydation par l'or du monoxyde de carbone est la présence de particules hautement dispersées d'un diamètre compris entre 2 et 4nm, du moins lorsqu'elle sont déposées sur du TiO₂. Le maximum d'activité est rencontré pour un diamètre d'environ 3nm, comme le montre la figure 2.17 tirée du travail de Valden *et al.* [21], et une structure tridimensionnelle.

On peut se demander s'il existe une taille minimale pour laquelle l'activité est rencontrée. Anderson *et al.* ont mesuré l'activité d'agrégats de taille définie déposés sur TiO₂ [26] et ont mis en évidence un seuil pour la réactivité. Seuls les échantillons sur lesquels avaient été déposés des agrégats de taille $n \geq 7$ sont actifs. Malheureusement, ils ne disposaient pas de moyen de caractériser les agrégats sur la surface. On peut donc raisonnablement se demander si les agrégats restent isolés sur le substrat ou s'il y a coalescence. Selon les mesures effectuées par Convers [16], les petits agrégats triés en taille et déposés à 50eV peuvent diffuser et former de plus grandes îles, même à température ambiante, d'autant plus que leur taille est faible. Buratto a aussi étudié l'évolution de Au_n/TiO₂ ($n = 2-8$) et observé que les agrégats, déposés

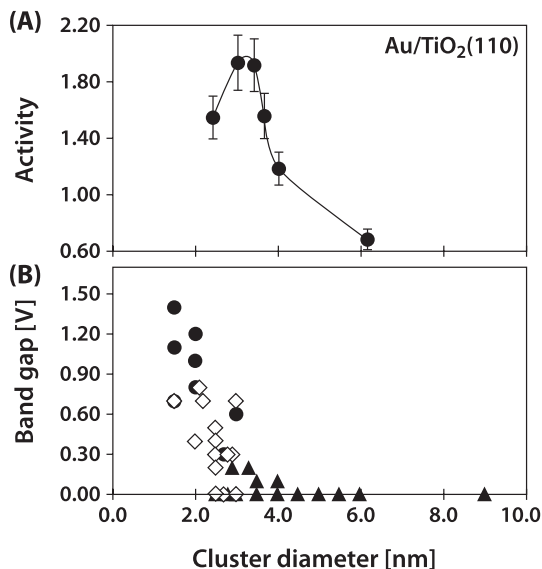


FIGURE 2.17: (A) activité catalytique pour la combustion de CO en fonction du diamètre moyen des nanoparticules d'or sur TiO₂(110)-(1×1) après dépôt d'or thermique à 350 K. Le mélange CO/O₂ est dans le rapport 1 : 5 à une pression totale de 40 Torr. L'activité est exprimée en (nombre de molécules de CO₂ produites)/(nombre total d'atomes d'or). (B) transition métal/non-métal illustré par l'ouverture d'un band gap pour des agrégats d'or de diamètre inférieur à 4nm. D'après [21].

à 2eV/atome sont stables à température ambiante [73]. D'après le même groupe l'or déposé sous forme Au⁺ diffuse jusqu'à une énergie de dépôt d'environ 20eV [74]. Wörz a calculé une énergie de liaison des atomes d'or inférieure à 0.5eV sur la surface stœchiométrique et de l'ordre de 1.7eV sur une lacune d'oxygène [75]. Dans le cas d'or sur MgO (riche en défauts), le groupe de Heiz a mesuré que la taille minimale pour que l'échantillon catalyse efficacement la réaction est $n = 8$ [18]. Ces agrégats, déposés à 90K, sont stables au moins jusqu'à 350K.

Bien que nombre de chercheurs se soient penchés sur ce sujet, aucune théorie ne permet encore d'expliquer pourquoi les nanoparticules d'or sont si réactives. De nombreuses hypothèses ont cependant été avancées.

Effet de l'interface : l'une des premières hypothèses fut que la réaction se passe à la périphérie de la particule, en contact avec le support [3,29]. Certains groupes avancent aussi que l' Au serait partiellement oxydé à l'interface avec le support et qu'il favoriserait la dissociation de l'oxygène moléculaire [76, 77].

Diamètre ou hauteur des particules : comme nous l'avons déjà mentionné, la taille des particules a un effet incontestable sur l'activité [33]. Le groupe de Goodman a remarqué que dans la gamme de diamètre idéal la particule mesure environ 2ML (*monolayers*, ou monocouches) de hauteur. Ils ont donc proposé que l'augmentation de la réactivité soit plutôt reliée à la hauteur qu'au diamètre de la particule, ce qu'ils ont vérifié en déposant des films bien ordonnés d'or sur TiO_2 [24].

Structure électronique des îles d'or : du fait de leur petite taille, les particules d'or ont une structure électronique différente du solide. Lorsqu'elles mesurent moins de 4nm de diamètre, elles reflètent un comportement semiconducteur. Goodman *et al.* ont montré l'ouverture d'un *band gap* pour des particules d' Au/TiO_2 , ainsi que des films minces d' Au/TiO_2 dès que la hauteur de ces objets descend en-dessous de 3ML [21] (figure 2.17(B)). Cette hypothèse et la précédente sont étroitement reliées et sont actuellement les plus volontiers admises.

Effet de la surface et de bord : une grande partie des atomes de la particule se trouvent sur des arêtes de la particule. Ils sont moins coordonnés que ceux qui se trouvent sur les faces ou à l'intérieur de l'agrégat et leurs interactions avec les molécules de CO ou O_2 sont plus intenses [67, 78, 79, 80, 81].

Etat de charge : les anions Au_n^- dévoilent une alternance pair/impair qui est la manifestation du fait que l'or est un métal d'électron de valence s^1 [82, 83]. Les agrégats négatifs pairs (nombre impair d'électrons) se lient fortement à l'oxygène, qui participe à la liaison à l'aide d'un électron, alors que les agrégats impairs le lient plus faiblement. Quant à leur réactivité face au CO, les Au_n , tant positifs que négatifs, montrent un effet de taille, mais pas d'alternance pair/impair, le CO agissant comme un donneur de deux électrons [84]. Le groupe de Wöste a mis en évidence que les anions Au_2^- et Au_3^- libres sont actifs pour l'oxydation du CO [63, 85]. Bürgel *et al.* ont étudié la réactivité en phase gazeuse des anions et cations de la forme Au_nO^q ($n = 1, 2$) avec le CO et montré que les anions réagissent selon un mécanisme Eley-Rideal, alors que l'oxydation du CO sur les cations peut s'effectuer par un processus Eley-Rideal ou Langmuir-Hinshelwood [86].

Transfert de charge : lorsque les agrégats sont déposés sur une surface d'oxyde métallique (TiO_2 , MgO , Al_2O_3 , Ce_3O_4 , Fe_2O_3 , etc.) ils peuvent se trouver stabilisés au-dessus de défauts de la surface. Si ces défauts sont de type F-center (lacune d'oxygène), il a été montré qu'un transfert de charge s'opère entre la surface et l'agrégat, le rendant partiellement négatif. Cette hypothèse semble vérifiée dans le cas d'or déposé sur du TiO_2 [57]. Heiz *et al.* ont relié l'activité catalytique du système Au_n/MgO à l'état d'oxydation/réduction du substrat [18, 5], les agrégats n'étant actifs que sur le substrat réduit. Les atomes d'or sont chargés positivement sur le TiO_2 et négativement sur les lacunes

d'oxygène de ce substrat [75]. L'or chargé négativement lie fortement l'oxygène moléculaire, affaiblit la liaison O-O et facilite aussi l'activation du CO.

Effet collaboratif : l'activité des nanoparticules d'or pour la combustion du monoxyde de carbone peut être augmentée lorsque de la vapeur d'eau est présente pendant la réaction (figure 2.18). Ce phénomène n'est pas encore bien compris, mais est adressé par plusieurs groupes [87,88,89]. D'un autre point de vue, la déposition de particules composées de plusieurs métaux, par exemple Au_n/Sr [90] est aussi une possibilité d'améliorer le taux de la réaction. En effet, la dissociation de l'oxygène semble être le facteur limitant et pourrait être rendue plus rapide en présence d'un autre métal, voire même se produire sur ce dernier, avant que l'oxygène atomique ne vienne réagir avec le CO adsorbé sur l'or.

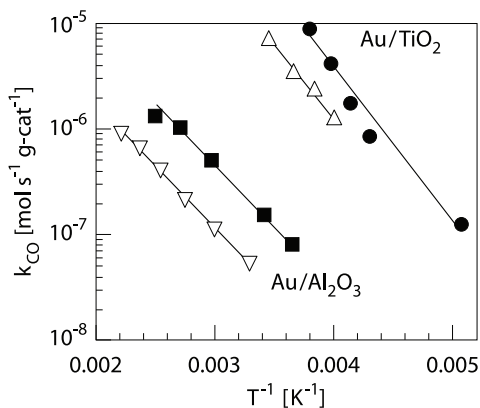


FIGURE 2.18: Arrhénius plot du taux de réaction pour l'oxydation de CO. Les symboles pleins représentent des mesures faites avec une plus grande concentration d'humidité que les symboles creux, pour chaque type de catalyseur [87]. Le système Au/TiO₂ est plus actif, et ce à plus basse température que le système Au/Al₂O₃.

Adsorption de CO et de O₂ : Il a été montré que l'enthalpie d'adsorption du CO est maximale pour des îles d'or d'environ 3nm de diamètre [91] et que l'oxygène est d'autant plus fortement lié que la hauteur des particules diminue [92]. L'adsorption du CO est plus faible que sur Pt, Rh ou Pd, ce qui évite d'empoisonner le catalyseur. L'oxydation du CO peut alors avoir lieu à température ambiante.

Support : la réactivité des agrégats d'or est fortement dépendante de leur interaction avec le substrat. Par conséquent le choix du support est primordial. La figure 2.18 illustre la différence de réactivité en fonction du support.

En ce qui concerne la catalyse de l'oxydation du CO, il n'a pas encore été déterminé de manière certaine si le monoxyde de carbone réagit avec l'oxygène atomique [67, 92, 33] ou moléculaire [18, 76, 29, 78], éventuellement avec les deux en étapes successives. Cependant, l'hypothèse privilégiée est que l'oxygène moléculaire, plus précisément sous la forme O_2^- , réagit avec le CO.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons tenter de relier la morphologie des agrégats en surface à leur réactivité chimique. La dépendance en fonction de la pression partielle des réactants et de la température du système sera aussi étudiée. Nous ne révélerons pas tous les secrets de ce comportement, mais participerons à l'amélioration de sa compréhension.

Chapitre 3

Dioxyde de titane, ou TiO_2

Sommaire

3.1 Propriétés générales et applications	37
3.2 Propriétés du <i>bulk</i>	38
3.2.1 Défauts : types et mobilité	38
3.2.2 Structures cristallographiques	39
3.3 Surface (110) du rutile	41
3.3.1 Rutile $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$	41
3.3.2 Rutile $\text{TiO}_2(110)-(2 \times 1)$	42
3.3.3 Changement de reconstruction : $(1 \times 1) \rightleftharpoons (2 \times 1)$	44
3.3.4 Structure électronique et contraste STM	46
3.4 Chimie de la surface de TiO_2	49
3.4.1 Oxygène sur $\text{TiO}_2(110)$	49
3.4.2 Monoxyde de carbone sur $\text{TiO}_2(110)$	49
3.4.3 Dioxyde de carbone sur $\text{TiO}_2(110)$	50
3.4.4 Eau sur $\text{TiO}_2(110)$	50
3.5 Échantillons : procédures et paramètres	52
3.5.1 Préparation d'un échantillon neuf	52
3.5.2 Nettoyage d'un échantillon utilisé	53
3.5.3 Imagerie STM	53

Le dioxyde de titane est le support que nous allons utiliser durant toute notre étude. Nous parlerons dans ce chapitre de ses propriétés physiques, de sa structure cristallographique (section 3.2.1), de ses reconstructions de surface (section 3.3) et mentionnerons aussi brièvement quelques unes des nombreuses applications dans lesquelles il tient un rôle prépondérant. Son apparence lors de l'observation en microscopie à effet tunnel sera exposée (section 3.3.4).

Après un survol du comportement de sa surface avec les principaux gaz utilisés dans notre étude (section 3.4), nous terminerons ce chapitre en relatant les paramètres et procédures de préparation que nous avons employés (section 3.5).

3.1 Propriétés générales et applications

Le TiO_2 est l'un des oxydes métalliques les plus utilisés, et par conséquent étudiés. Le volume de publications scientifique qui en parlent, directement ou non, est en explosion quasi exponentielle. Cependant, un article de revue très complet, si ce n'est exhaustif, sort du lot. La majorité des informations présentées ici en sont extraites. Il a été écrit par Ulrike Diebold [44].

Ce matériau est largement utilisé, car il possède de nombreuses propriétés intéressantes, tant du point de vue scientifique que technique et industriel. Il a déjà été largement étudié et convient bien à de nombreuses techniques expérimentales. Il peut être facilement réduit, de sorte à augmenter sa conductivité. La surface du rutile (110) est la plus employée et il existe de nombreux fournisseurs de cristaux de TiO_2 dont la qualité de polissage de la surface est très élevée.

Il s'agit d'un matériau fortement hydrophile qui a la particularité de dissocier l'eau qu'il adsorbe. Ce phénomène est photoactivé par le rayonnement ultraviolet, ce qui permet d'augmenter le mouillage de la surface, et par conséquent l'étalement de l'eau [93]. Cette propriété est exploitée sur des pare-brise de véhicules ou des vitres de bâtiments. Il est aussi capable de décomposer des molécules organiques, ce qui peut être utilisé à des fins de purification de l'eau, de l'air ou de nettoyage de surfaces [94, 95]. On retrouve le TiO_2 dans les promettantes cellules solaires Grätzel [96]. Du fait de son haut indice de réfraction, des monocristaux sont utilisés comme miroirs ou lentilles dans des applications high-tech. Sous forme de petites particules, il est employé dans des lotions solaires ou en tant que pigment dans des peintures. Etant aisément supporté par le corps humain, il recouvre certaines prothèses osseuses, permettant aux tissus fibreux de s'attacher facilement à sa structure granuleuse.

Ses propriétés électriques ne sont pas moins variées. Lorsque sa composition est stoechiométrique, le TiO_2 se comporte comme un isolant, alors que quelques défauts suffisent pour le rendre semi-conducteur. Il peut donc être utilisé dans des senseurs de gaz [97] ou comme isolant de *gate* dans de nouvelles générations de transistors à effet de champ de type MOS-FET. Il convient aussi bien aux études de surface par microscopie à effet tunnel, une faible quantité de défauts le rendant suffisamment conducteur pour exploiter cette technique.

3.2 Propriétés du *bulk*

3.2.1 Défauts : types et mobilité

Comme tout cristal, le TiO_2 peut être pollué par des impuretés, principalement du calcium. Ce dernier perturbe la reconstruction des surfaces terminales et crée des points d'attaches pour les marches atomiques [98, 99]. Cependant ce sont les défauts intrinsèques du TiO_2 qui sont les plus intéressants pour comprendre ses propriétés. Ils se retrouvent aussi bien en surface que dans le volume et sont généralement créés lors d'un chauffage à haute température du cristal ($T > 850\text{K}$). On en rencontre de plusieurs type : lacunes d'oxygène, atomes de titane interstitiels, défauts linéaires ou même plans de cisaillement (*Crystallographic Shear Planes* [100, 101]). Les lacunes d'oxygène perturbent fortement les propriétés électroniques (§3.3.4). En diminuant le *band gap*, elles donnent au cristal une couleur bleutée, dont l'intensité dépend de leur concentration dans le *bulk* [102]. Pour cette raison, on leur donne le nom de *F-centers*, où *F* vient de l'allemand *Farbe*.

On observe que les atomes, tant d'oxygène que de titane, peuvent se déplacer dans le solide et à sa surface.

Atomes d'oxygène : lorsqu'un atome est voisin immédiat d'une lacune d'oxygène, il peut se déplacer sur ce site libre. A son tour, un nouvel atome peut agir de même, et ainsi de suite. La mobilité des atomes d'oxygène peut donc être vue comme une migration des lacunes [54].

Atomes de titane : dans le cas de la structure cristallographique *rutile* (section 3.2.2), les atomes de titane ont été observés migrant préférentiellement selon la direction [001] sous la forme de Ti interstitiels [103].

Autant qu'il est possible de réduire le cristal, il est envisageable, dans une certaine mesure, de le "réparer", c'est-à-dire de le réoxyder afin de rétablir la stœchiométrie d'origine. Ceci se fait sous atmosphère d'oxygène à température moyenne. Cependant, si la concentration de défauts est trop importante, la structure du cristal devient tellement perturbée que ceci devient impossible. Nous reparlerons de ce phénomène au paragraphe 3.3.3. La figure 3.6 montre l'effet d'un tel traitement sur une surface de TiO_2 (110). Il est maintenant généralement admis que l'oxydation fait intervenir des mouvements de Ti interstitiels plutôt que d'atomes d'oxygène [104, 105].

3.2.2 Structures cristallographiques

Le cristal de TiO_2 se rencontre sous plusieurs formes où l'agencement de ses atomes varie. Les voici sommairement décrites.

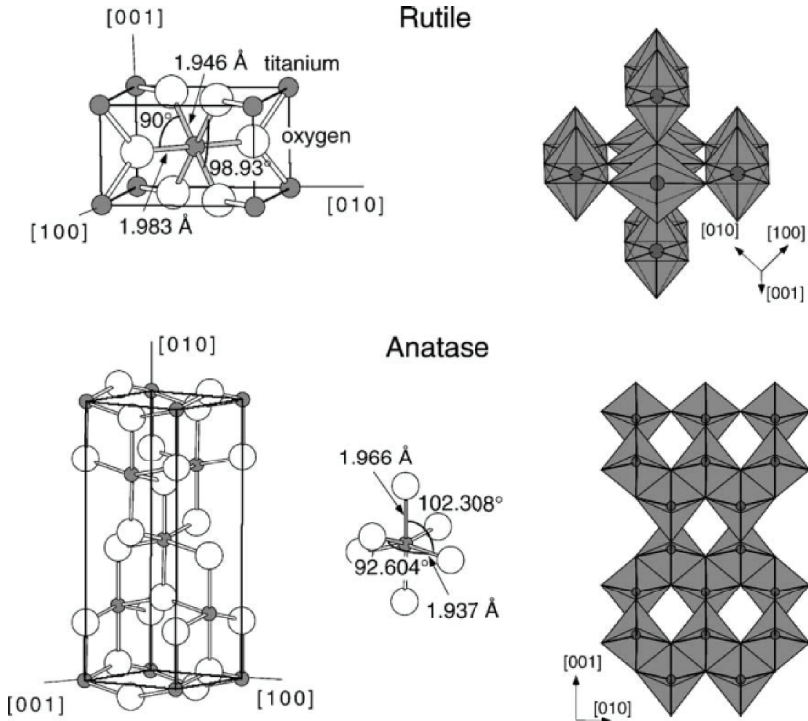


FIGURE 3.1: Principales structures cristallines de dioxyde de titane.

Brookite : cette forme, qui ne revêt pas d'intérêt particulier, ni pour la recherche ni pour des applications technologiques possède une structure rhomboédrique.

Cotunnite : les atomes de Ti, coordonnés neuf fois à l'oxygène sont dans le même arrangement que PbCl_2 . C'est l'un des oxydes connus parmi les plus durs [106].

Anatase : forme dominante dans les poudres commerciales de TiO_2 , représentant environ 75% de la production de TiO_2 . Elle est de structure tétragonale. Il est difficile d'obtenir un monocristal de grande dimension, ce qui explique le faible nombre d'études qui y sont consacrées.

Rutile : structure tétragonale ($a = b = 4.584\text{\AA}$, $c = 2.953\text{\AA}$). Cette forme est plus stable que l'anatase et produite plus facilement. Nous décrirons plus en détail la surface (110), la plus étudiée, dans les sections suivantes, ainsi que ses principales reconstructions.

Comme on le voit sur la figure 3.1, les atomes de Ti de l'anatase et du rutile sont entourés par six atomes d'oxygène dans une configuration octaédrale plus ou moins déformée.

Les propriétés physiques, chimiques et électroniques de ces structures sont différentes. L'anatase est par exemple beaucoup moins active pour l'oxydation du monoxyde de carbone à l'aide de nanoparticules d'or que le rutile [107]. Lorsque nous parlerons de TiO_2 par la suite il s'agira toujours de rutile.

3.3 Surface (110) du rutile

Nous allons utiliser, pour déposer des agrégats, la surface (110) du rutile. Ce plan de coupe donne naissance à une surface hautement structurée qui peut prendre plusieurs formes suivant la température et la concentration de défauts. Nous nous intéresserons à deux reconstructions principales, qui sont la maille élémentaire (1×1) et la reconstruction (2×1).

3.3.1 Rutile $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$

Cette surface du rutile est la plus stable. Elle est en première approximation terminée comme dans le *bulk*, à savoir sans déformation ni modification des liaisons interatomiques. Elle présente en alternance des rangées de Ti et de O, orientées selon la direction [001] et perpendiculaires à $[\bar{1}\bar{1}0]$. Cette surface sert de système modèle pour l'étude des autres surfaces de TiO_2 et d'autres oxydes [44].

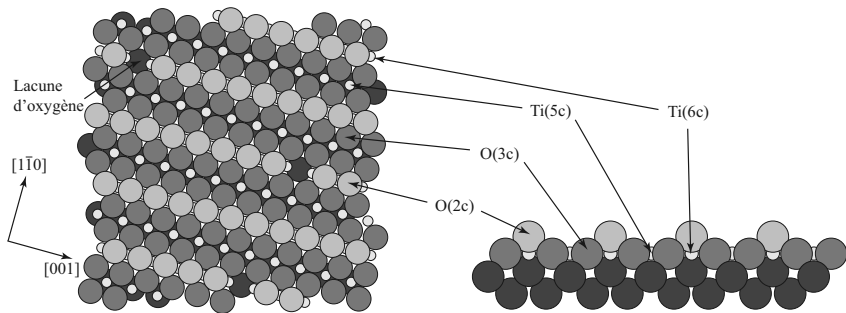


FIGURE 3.2: Coupe de la surface (110) de reconstruction (1×1) du dioxyde de titane. On distingue sur la vue du dessus quelques atomes d'oxygène en position de pont manquants, c'est-à-dire des lacunes d'oxygène ou *F-centers*.

Plusieurs catégories d'atomes sont présents à sa surface, comme illustré à la figure 3.2 :

- Atomes de Ti(6c) :** ces atomes sont coordonnés de la même manière que dans le *bulk*.
- Atomes de Ti(5c) :** la liaison vers le plan supérieur est rompue. Ces atomes présentent donc une orbitale électronique perpendiculaire à la surface, de type *d* (§ 3.3.4).
- Atomes d'O(3c) :** atomes in-plane, ne présentant pas de propriétés particulières.
- Atomes d'O(2c) :** en position de pont, ces atomes voient leur adhésion à la surface diminuée par leur liaison pendante. Ceci explique qu'ils puissent facilement être retirés par recuit thermique créant ainsi des lacunes d'oxygène. Ces dernières, présentes généralement entre 1 et 15% affectent les propriétés chimiques et physiques de la surface (§3.3.4).

Les trois première espèces se trouvent dans le même plan. Seuls les atomes d'oxygène de pont dépassent de celui-ci. La maille élémentaire de la reconstruction (1×1) est rectangulaire, de paramètres $a_{[001]} = 2.95 \text{ \AA}$ et $a_{[1\bar{1}0]} = 6.5 \text{ \AA}$.

La surface présente de nombreuses terrasses de quelques dizaines de nanomètres de largeur, séparées par des marches de 3.2 \AA de hauteur, parallèles aux directions $[001]$, $[1\bar{1}1]$ et $[11\bar{1}]$ (figure 3.3). La première famille de marches peut présenter une structure "granuleuse", en fermeture-éclair, faisant appel à des défauts de type *kink*. La taille des terrasses dépend fortement de la température de recuit lors de la préparation de la surface [108, 109]. Elle est grossièrement proportionnelle à $T^{1/4}$ pour des températures supérieures à 800 K . Si l'échantillon est recuit à des températures trop élevées, la surface perd des atomes d'oxygène et finit par changer de reconstruction (§3.3.3). L'envergure des terrasses est donc limitée à quelques dizaines de nanomètres.

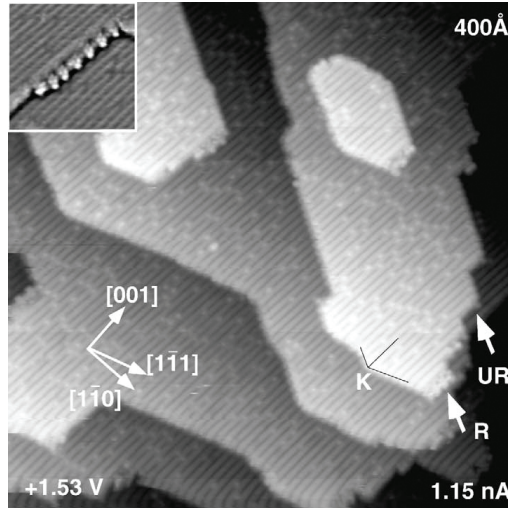


FIGURE 3.3: Orientation des marches atomiques sur la surface de $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$. On aperçoit bien dans l'insert des marches frangées dans la direction $[001]$. D'après [110].

3.3.2 Rutile $\text{TiO}_2(110)-(2 \times 1)$

Si l'échantillon est fortement réduit, la stœchiométrie n'est plus respectée et la surface est soumise à des contraintes. L'équilibre est rompu et certaines zones de la surface se reconstruisent selon une maille (2×1) qui mesure 13 \AA selon $[1\bar{1}0]$. Les rangées apparaissent sur les images STM avec une largeur double. Elle sont nommées dans la littérature *double strands* et

ont la même stœchiométrie que du Ti_2O_3 . Les doubles bandes apparaissent en STM comme des bandes larges, centrées sur les atomes de Ti(5c) et non pas sur des oxygènes de pont. Elles croissent préférentiellement à partir d'une bordure de terrasse sur la terrasse inférieure et sont terminées par une extrémité plus élevée, plus intense en imagerie STM dans les conditions normales (figure 7.14). De plus, leur hauteur apparente est inférieure à celle d'une marche de la surface. Plusieurs modèles ont été proposés pour comprendre la formation et l'organisation de ces structures (figure 3.4).

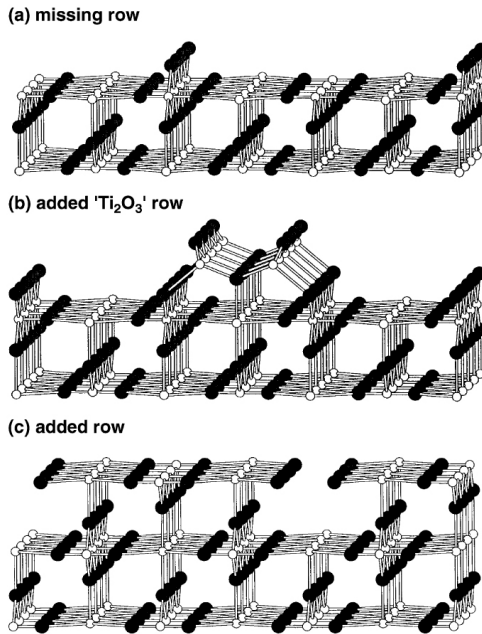


FIGURE 3.4: Les trois modèles proposés pour expliquer la structure de la reconstruction de surface $\text{TiO}_2(110)-(2 \times 1)$.

Le premier d'entre eux (*missing-row model*) suggère qu'une rangée d'oxygène en position de pont est manquante [111, 112]. Les rangées devraient être décalées d'une demi maille selon [001]. Ce modèle ne correspond pas au contraste observé par des mesures STM.

Onishi a proposé le modèle suivant (figure 3.4(b)). Une double rangée est constituée de cations de Ti dans une configuration tétraédrale déformée [113, 114]. Cette structure a la stœchiométrie Ti_2O_3 . Des études théoriques ont montré qu'elle est énergétiquement favorisée par rapport au modèle de rangée manquante [115].

Le dernier modèle présenté à la figure 3.4(c) a été décrit par Murray [116] et se base sur le fait que les rangées (2×1) s'étendent à partir des marches. Il consiste en de larges rangées dont les atomes d'oxygène de pont manquent. Les densités de charges de surface ont été calculées [117] et sont en concordance avec les observations.

Ces deux derniers modèles ne semblent pas s'exclure mutuellement et sont tous deux rencontrés dans les nombreuses études. Lors de la réoxydation du cristal, par exemple, la formation de l'une ou l'autre dépend surtout des paramètres de préparation et de l'état de réduction du cristal [118]. Takakusagi [119] a publié un article reprenant les différents modèles proposés et mentionnant les structures secondaires observées sur ces reconstructions, comme la présence de *cross-links* entre deux rangées de Ti_2O_3 (figure 3.5), que nous avons pu mettre en évidence lors de mesures à basse température de l'un de nos échantillons.

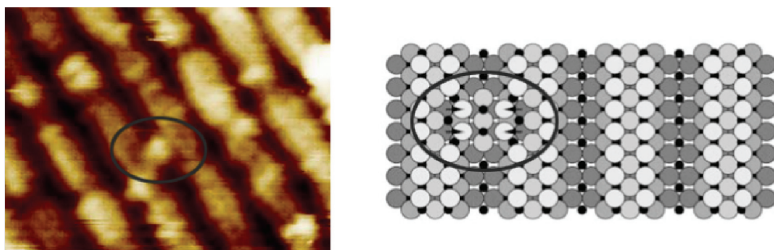


FIGURE 3.5: Schémas des connexions entre les rangées de Ti_2O_3 [119] et observation de celles-ci sur l'un de nos échantillons. Paramètres STM : $8 \times 6 \text{ nm}^2$, $U_{bias} = 1.25 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$, $T = 83 \text{ K}$

3.3.3 Changement de reconstruction : $(1 \times 1) \rightleftharpoons (2 \times 1)$

Nous avons déjà dit qu'un échantillon fortement réduit peut être réoxydé. De plus, la reconstruction de surface (2×1) est plus souvent présente lorsque le taux de lacune est élevé. Il est donc possible de varier la reconstruction de manière réversible, en tous cas jusqu'à un certain point. Nous discutons ici deux points importants. Premièrement, regardons dans quelle mesure la croissance de la surface dépend des paramètres de température et de pression. Par la suite, nous nous intéresserons à la présence des deux reconstructions en fonction de la température de la surface.

McCarty a étudié la manière dont évolue la croissance de surface d'un échantillon légèrement réduit en fonction de la température et de la pression d'oxygène [121, 122]. Il a pu mettre en évidence qu'il existe différents régimes (figure 3.7). A haute température, le TiO_2 croît uniquement par avancée de marches sans germination de nouveaux îlots. A température rela-

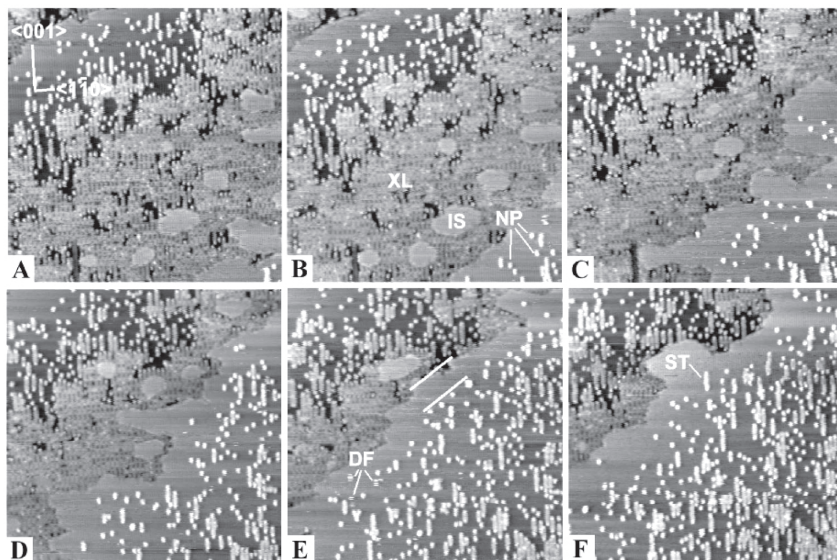


FIGURE 3.6: Evolution d'une surface de TiO_2 (110) après traitements successifs à 723K dans une atmosphère de 10^{-7} mbar d' O_2 . La surface (2×1) , fortement réduite, retrouve sa structure originale (1×1) , proche de la stœchiométrie idéale. D'après [120]. Chaque image mesure $75 \times 75 \text{nm}^2$.

tivement basse, l'oxygène gazeux se combine avec des atomes de Ti interstitiels qui migrent du *bulk* vers la surface, ce qui forme de nombreuses petites îles de Ti_2O_3 qui s'étendent latéralement. Dans ce second mode de croissance, la surface oscille périodiquement entre les reconstructions (1×1) et (2×1) [100, 123], car une fois la surface recouverte de structures (2×1) , les atomes d'oxygène supplémentaires viennent combler les rangées manquantes et rétablir la stœchiométrie initiale, donc une surface (1×1) , puis le cycle recommence. Ils ont aussi montré que les sites de germinations se trouvent toujours à une certaine distance des marches descendante, fonction de la température. Ce "no men's land" est indiqué par deux segments sur la figure 3.6(e). Le modèle que ce groupe a proposé est représenté à la figure 3.7.

Le même auteur a publié un article au sujet de la température de transition de phase $(1 \times 1)/(2 \times 1)$ d'une surface de TiO_2 (110) en fonction de la composition du cristal [122]. Dans cette étude, la stœchiométrie du *bulk* est mise en évidence pour expliquer un comportement qui semble *a priori* contre-intuitif. En effet, il est montré qu'en dessous d'une certaine température le cristal expose une surface (2×1) . Si l'on chauffe le cristal, la reconstruction (1×1) apparaît et vice-versa. Ceci est réversible tant que l'on ne chauffe pas trop haut, c'est-

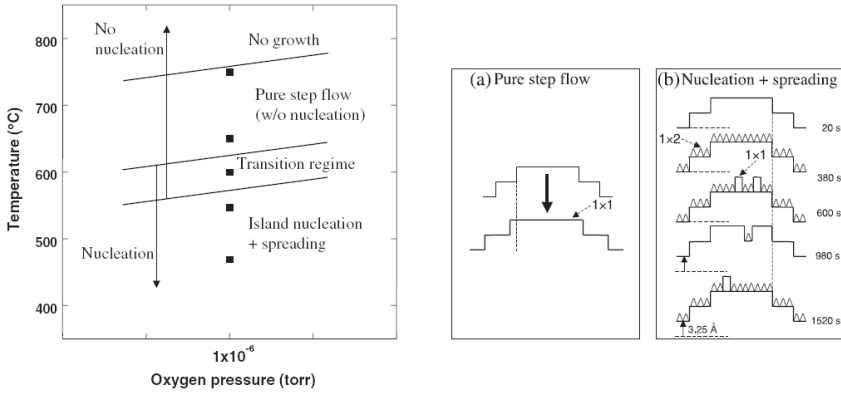


FIGURE 3.7: Figure de gauche : régimes de remodelage de la surface en fonction de la température et de la pression d'oxygène. Les petits carrés correspondent aux mesures. Précisons que si la température est trop élevée il y a plus d'atomes d'oxygène qui sont extraits de la surface que ceux qui y sont ajoutés. Il n'y a plus de croissance des terrasses. Figure de droite : illustrations des régimes.

à-dire pas assez haut pour créer de nouvelles lacunes et ainsi abaisser le rapport O/Ti . Au contraire, si l'on crée des défauts lors du recuit, des cycles de chauffage/refroidissement successifs verront la température de seuil être relevée à chaque fois. Au-delà d'un certain déficit d'oxygène, le cristal ne peut plus présenter de surface (1×1) car la température de transition est suffisamment haute pour que de plus en plus d'oxygène soit arraché du bulk lorsqu'on le chauffe. Cette limite, représentée par la ligne traitillée verticale dans la figure 3.8 correspond à la stœchiométrie $\text{TiO}_{1.9958}$, soit un déficit de 0.21% d'atomes d'oxygène dans le bulk.

3.3.4 Structure électronique et contraste STM

Le TiO_2 peut être considéré soit comme un semi-conducteur de type n à large bande, soit comme un oxyde à *band gap* étroit. Il possède une bande interdite légèrement supérieure à 3eV [124, 125]. Dans son état stœchiométrique, les états occupés dérivent principalement des atomes d'oxygène(2c); les états libres, des atomes de Ti(5c). Une fois réduit, le matériau contient des lacunes d'oxygène. Les deux électrons qui occupaient les orbitales 2p doivent se déplacer dans la bande de conduction, formée par les états 3d du Ti.

Suivant la tension appliquée à l'échantillon et les atomes adsorbés sur la pointe, il est possible d'imager la répartition topographique de différentes espèces sur le plan de la surface, mais pas la hauteur réelle des atomes (sur l'axe perpendiculaire aux terrasses). En général, les électrons participant principalement à la conduction sont ceux sautant de la pointe vers

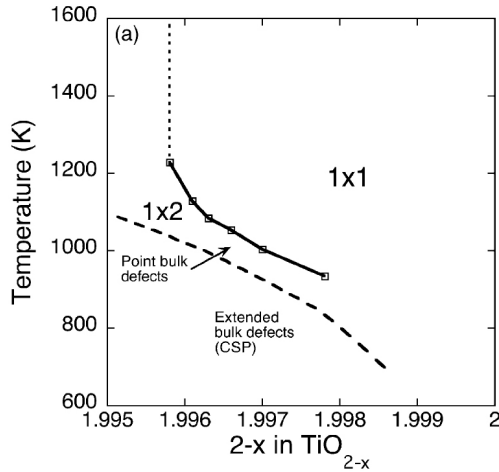


FIGURE 3.8: Température de transition entre les reconstructions de surface TiO_2 (110)-(1 \times 1) et (2 \times 1) en fonction du degré de réduction du bulk [122].

les états inoccupés du Ti, ce qui fait apparaître les rangées de titane au-dessus des rangées d'oxygène, puisque l'intensité du courant - directement reliée à la densité d'états locale - est plus forte. De même, lorsqu'une lacune d'oxygène est présente à la surface, les orbitales électroniques des atomes de Ti sous-jacents apparaissent et la lacune est représentée comme une protrusion (figure 3.10).

Ce contraste peut être complètement inversé dans certaines conditions de balayage qui ne sont généralement pas employées pour obtenir des images de bonne qualité. Cependant, il faut garder en mémoire ce comportement particulier lors de l'analyse des résultats, car il peut aussi survenir lorsque l'état de la pointe change, par exemple en adsorbant à son apex un atome étranger. Ce dont il est très important de se souvenir est que le contraste des images STM est dominé par des effets électroniques au détriment de la topographie réelle de la surface [127, 110].

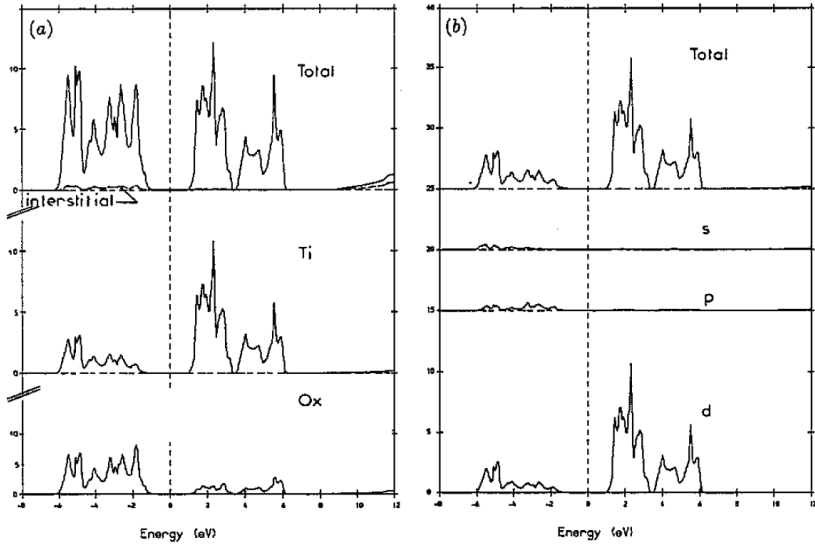


FIGURE 3.9: Densité d'états du TiO_2 stœchiométrique. A droite, DOS décomposée sur le titane. D'après [126].

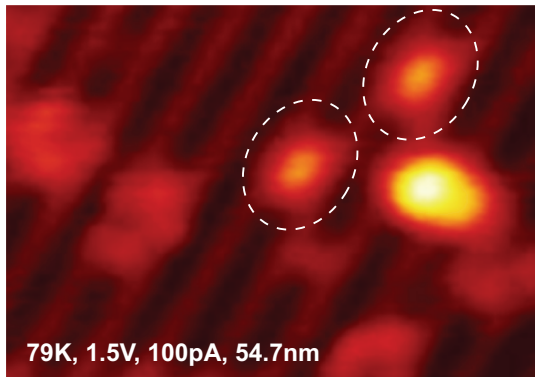


FIGURE 3.10: Illustration du contraste obtenu en imagerie STM. On distingue clairement deux lacunes d'oxygène (entourées) qui apparaissent comme des protusions sur la surface TiO_2 (110)-(1×1), ainsi que des impuretés. Les bandes sombres correspondent aux rangées d'oxygène(2c) et les claires au Ti(5c).

3.4 Chimie de la surface de TiO_2

L'un des plus grands domaines d'étude concernant le TiO_2 est sans doute l'adsorption de molécules et d'atomes, de leur éventuelle dissociation et de leur réaction pour former d'autres produits. De nombreuses réactions sont photoactivées. Nous n'allons mentionner ici que ce qui est communément accepté au sujet des molécules d'importance pour notre étude, à savoir O_2 , CO , CO_2 et H_2O et plus précisément sur le rutile (110).

3.4.1 Oxygène sur $\text{TiO}_2(110)$

Le titane étant un élément assez réactif, on s'attend à ce que l'oxygène réagisse avec des surfaces réduites de TiO_2 , laissant apparaître des $\text{Ti}(5c)$. L'interaction de l'oxygène n'a pas pour seule conséquence de réparer les lacunes, mais restructure aussi la surface (§3.3.3). Sur une surface stœchiométrique, l'oxygène moléculaire n'adsorbe pas, du moins en dessus de 100K. Par contre, il interagit avec les lacunes d'oxygène. Son recouvrement à saturation est environ trois fois plus important que la concentration de ces défauts de surface [128]. Le modèle proposé suggère que la molécule est au bénéfice d'un transfert de charge venant du substrat et se trouve sous la forme O_2^- à proximité d'une lacune. Des études de coadsorption ont montré que l'un des atomes comble une lacune et que l'autre est adsorbé à côté, sur la surface [129]. Ces adatoms ne sont plus présents sur la surface à 600K.

3.4.2 Monoxyde de carbone sur $\text{TiO}_2(110)$

L'adsorption de CO a été longuement étudiée, tant du point de vue théorique [130, 131, 132] qu'expérimental [133, 134, 135]. Yates *et al.* ont effectué une série d'études en utilisant la TPD (§4.2.1) sur les surfaces TiO_2 stœchiométrique et réduite. Après avoir dosé le monoxyde de carbone à 105K, ils ont remarqué qu'il désorbe entre 135 et 170K (figure 3.11), ce qui correspond à une énergie d'activation de 41kJ/mol, extrapolée à recouvrement nul et 22kJ/mol à $\theta = 0.68$. Une interaction répulsive de 9.2kJ/mol a aussi été mise en lumière. Si la surface contient des défauts, la queue du spectre de désorption s'étend jusqu'à 350K. Cependant, si la surface est préexposée à l'oxygène, cette queue disparaît, indiquant qu'elle correspond au CO désorbant des lacunes présentes à la surface du cristal. Ils n'observent de plus aucune production de CO_2 , ce qui exclut la réaction du CO avec les atomes d'oxygène du réseau.

Des études théoriques tendent à prouver que le monoxyde de carbone est lié aux lacunes par l'intermédiaire de son atome de carbone. Il y a un transfert de charge entre les atomes Ti^{3+} et les orbitales π^* du CO moléculaire. Les valeurs d'énergie de liaison sont, quel que soit le modèle employé, supérieures à celles mises en évidence par le groupe de Yates, dont les

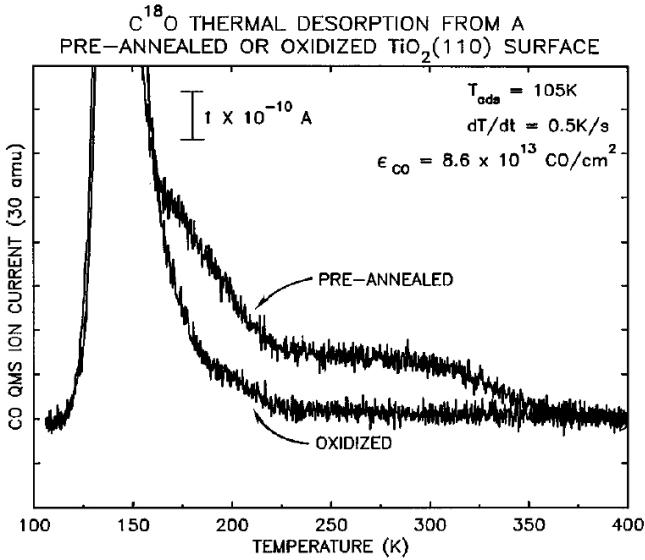


FIGURE 3.11: Spectres de désorption du CO sur $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ stoechiométrique et réduit. D'après Linsebigler [133]

conditions expérimentales sont très bien contrôlées.

3.4.3 Dioxyde de carbone sur $\text{TiO}_2(110)$

Cette molécule n'interagit que faiblement avec le TiO_2 [135, 105]. Elle désorbe à une température d'environ 137K de la surface plane et à 166K des sites d'adsorption situés sur les défauts. Le CO_2 est disposé de manière linéaire sur la surface et son adsorption est bloquée par la présence d'eau.

3.4.4 Eau sur $\text{TiO}_2(110)$

L'eau est probablement l'adsorbat le plus important sur le TiO_2 , car de nombreuses applications industrielles (telles la photocatalyse, les senseurs de gaz, les cellules solaires, etc.) sont mises en œuvre dans un milieu aqueux. De plus, la vapeur d'eau est l'un des principaux gaz résiduels qui se trouvent dans une enceinte à vide et son coefficient d'adsorption est très élevé jusqu'à une température de 600K.

Expérimentalement, on observe que l'eau n'adsorbe dissociativement que sur les dé-

fauts de la surface (110) du TiO_2 [136], bien que les études théoriques le prévoient aussi sur la surface. Deux comportements ont été observés. Premièrement, la formation d'hydrogène moléculaire a été détectée [137] lors de la réduction sélective de l'eau par les lacunes d'oxygène du TiO_2 . Deuxièmement, une grande quantité d'articles expérimentaux et théoriques [138, 139, 140, 141] discutent la formation de groupes hydroxyls lorsque l'eau est adsorbée à des lacunes d'oxygène en position de pont. La molécule de H_2O adsorbe dissociativement dans une lacune, ce qui crée une paire de groupes OH, immobiles. Par la suite, ils interagissent avec d'autres molécules d'eau adsorbées librement sur la surface et forment deux groupes OH simples [139]. Ces groupes désorbent de la surface entre 350 et 400K.

3.5 Échantillons : procédures et paramètres

Nous disposons de plusieurs cristaux ayant été achetés chez *MTI Corporation*. Deux échantillons ont été utilisés dans cette étude. Ils proviennent tous deux du même cristal, qui a été coupé en deux parties égales par nos soins à l'aide d'une scie à fil recouvert de microparticules de diamant. Après montage dans le porte-échantillon, les cristaux subissent plusieurs cycles de nettoyage par bombardement ionique à l'aide de cations d'argon (énergie cinétique de l'ordre du kiloelectronvolt, angle d'incidence d'environ 50° *off-normal*) et de recuit à 920-950K. Ceci permet d'enlever les impuretés qui ont pu se déposer sur la surface durant le stockage, l'usinage et la manutention du cristal. De plus, des défauts sont créés durant ce processus, ce qui permettra par la suite d'effectuer des mesures à l'aide d'un microscope à effet tunnel. La réduction du cristal s'accompagne d'un changement de couleur, de transparent vers un bleu clair facilement visible à l'œil nu [44].

Entre les séries de mesures, le cristal est débarrassé des particules d'or par de nouveaux cycles *sputtering-annealing*. Le bombardement peut être effectué avec un faisceau de gaz rare d'un diamètre suffisamment large pour exposer toute la surface en une fois ou à l'aide d'un faisceau étroit. Dans ce cas, la surface est déplacée dans le chemin du faisceau afin de faire un balayage dans le temps. Cette méthode permet d'avoir une densité de courant d'ions plus importante.

Au fur et à mesure de ces nombreux cycles, le cristal devient de plus en plus foncé, reflétant sa grande concentration de défauts. Les terrasses deviennent plus petites et la reconstruction (2×1) apparaît plus souvent (§3.3.3). Il est alors temps de réoxyder l'échantillon en le recuisant sous atmosphère d'oxygène moléculaire. A la fin de chaque préparation de surface, le cristal est observé par STM, afin de s'assurer de son état initial avant de commencer une série de mesures.

Voici un bref résumé des paramètres utilisés lors des préparations et analyses de l'échantillon. Ces valeurs sont indicatives et peuvent être ajustées en fonction des besoins.

3.5.1 Préparation d'un échantillon neuf

- **Bombardement** : Ar^+ , 120 minutes, 300K, 800 – 1000eV, courant $\sim 100\text{nA}$
- **Montée en température** : taux de montée 2K/s
- **Recuit** : sous UHV, 60 minutes, 920 – 950K
- **Refroidissement** : taux 2K/s

Ce cycle est à répéter au moins cinq fois pour obtenir une surface dont les terrasses sont assez grandes.

3.5.2 Nettoyage d'un échantillon utilisé

- **Bombardement** : Ar⁺, 60 minutes, 300K, 800 – 1000eV, courant ~ 100 nA
- **Montée en température** : taux de montée 2K/s
- **Recuit** : 10^{-6} mbar de O₂, 5 minutes, 900K
- **Recuit** : sous UHV, environ 10 minutes, 900 – 930K
- **Refroidissement** : taux 2K/s

En général, un seul cycle suffit. S'il reste des particules en surface, il suffit de renouveler la procédure. Le recuit sous atmosphère d'oxygène moléculaire n'est à faire que si l'échantillon le nécessite.

3.5.3 Imagerie STM

Les valeurs typiques pour l'acquisition de données par STM sont mentionnées ici. Bien entendu, il est nécessaire que l'échantillon soit partiellement réduit, afin de diminuer le *band-gap* du TiO₂ et de rendre le matériau semi-conducteur par adjonction d'états possibles dans cet intervalle, créés par les défauts de structures, lacunes et atomes interstitiels.

- **Courant tunnel (I_t)** : inférieur à 0.3nA
- **Tension sur l'échantillon (V_{bias})** : ~ 1.25 V
- **Polarité de l'échantillon** : positive, de manière à sonder les états libres de l'échantillon et non de la pointe.

La stabilité de l'acquisition conditionne la qualité des images et est fortement dépendante de la tension de biaisage. Entre 0 et 1V, les condition d'acquisitions sont instables et les images souvent inutilisables. De plus le risque d'endommager pointe et surface est élevé. Les meilleures paramètres sont compris entre 1 et 2V. Jusqu'à 4V, la probabilité est importante de réparer certaines lacunes durant le balayage si des atomes d'oxygène sont adsorbés sur la pointe. Entre 4 et 6V, les adsorbats de la pointe sont très mobiles. Ces tensions peuvent être employées pour tenter de la nettoyer. Au delà, c'est la surface que l'on modifie et nettoie de ses adsorbats.

Chapitre 4

Méthode expérimentale

Sommaire

4.1	Microscopie à effet tunnel	56
4.1.1	Historique	56
4.1.2	Modèles théoriques	57
4.1.3	Modes de fonctionnement	60
4.1.4	Imagerie en mode courant constant	60
4.1.5	Pointes pour la microscopie à effet tunnel	63
4.2	Analyses des gaz désorbants de l'échantillon	68
4.2.1	TDS, ou spectroscopie de désorption en fonction de la température	68
4.2.2	TPRS, ou réactivité programmée en température	74
4.2.3	Précautions expérimentales	75

Le principal outil d'investigation que nous avons utilisé est un microscope à effet tunnel construit pendant ce travail de thèse et dont nous détaillerons la conception et la réalisation plus avant (chapitre 6). Afin que le lecteur saisisse les avantages, mais aussi les contraintes, qu'un tel dispositif implique, les bases physiques de cette technique expérimentale vont être exposées ci-après (section 4.1). Nous mentionnerons aussi la principale problématique limitant la résolution latérale des mesures. Dans la deuxième partie de ce chapitre (section 4.2), nous évoquerons les techniques qui ont été utilisées pour mesurer l'effet catalytique des échantillons observés, dans le but avoué d'essayer de relier la morphologie des nanoparticules d'or déposées à leur réactivité chimique pour l'oxydation du monoxyde de carbone.

4.1 Microscopie à effet tunnel

La microscopie à effet tunnel (*Scanning Tunneling Microscopy*) est très largement utilisée de nos jours, tant dans l'industrie que dans le cadre de la recherche fondamentale, car elle permet d'étudier des surfaces à l'échelle atomique. Sa capacité à fournir une représentation tridimensionnelle de l'échantillon étudié l'a classée parmi les méthodes de choix pour la caractérisation de la rugosité, l'observation des défauts de surface, ainsi que pour la détermination de la taille et de la conformation de molécules ou autres adsorbats présents par nature ou déposés à dessein sur de tels supports. Il s'agit d'une méthode d'analyse à sonde locale. Contrairement à des méthodes telles que la diffusion d'hélium, l'ISS ou autres, qui donnent des informations moyennées sur une certaine surface, la microscopie à effet tunnel permet de discriminer localement la surface à l'échelle atomique.

Le principe de fonctionnement est illustré par la figure 4.1. La sonde utilisée est une pointe métallique qui est positionnée à une distance d à quelques Ångströms d'une surface conductrice ou semi-conductrice. A cette distance et lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre la pointe et l'échantillon, un *courant tunnel* I_t de l'ordre du nanoampère peut s'établir entre la pointe et la surface. Ce courant dépend très fortement de l'éloignement d . Un système mécanique permet de déplacer la pointe parallèlement à la surface (x, y) et perpendiculairement (z). Dans le mode de fonctionnement le plus courant, une boucle d'asservissement mesure le courant tunnel I_t et ajuste z de manière à maintenir I_t constant (§ 4.1.3). La valeur de z est liée à la topographie et à la structure électronique de la surface. La fonction $z(x, y)$ correspond à une image de la surface. Ce phénomène de courant sans contact, en contradiction évidente avec la mécanique classique est une très belle application de la physique quantique et sera traité plus avant dans ce chapitre (§ 4.1.2).

4.1.1 Historique

L'effet tunnel est un phénomène reconnu dès la formulation de la théorie de la mécanique quantique dans les années 1920 par Bohr, de Broglie, Schrödinger, etc. Cependant, la première observation expérimentale d'un courant tunnel à travers une jonction métal-vide-métal n'a été obtenue par Young *et al.* qu'en 1971 [142]. Les bases du microscope à effet tunnel ont été implémentées dans le dispositif qu'ils ont développé par la suite, le *Topographiner*. Celui-ci permettait déjà de balayer la surface et de représenter sommairement sa topographie. Cependant, la résolution latérale n'était que de quelque 4000Å et de 30Å perpendiculairement à la surface. Ceci s'explique principalement par la distance plus importante entre la pointe et la surface que dans les microscopes actuels, dont la cause était le faible amortissement des vibrations de ce dispositif fondateur.

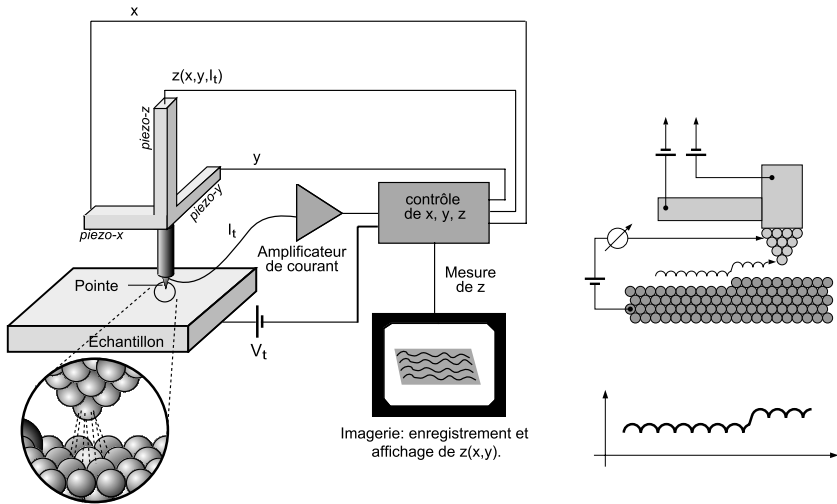


FIGURE 4.1: Principe de base d'un microscope à effet tunnel. Un courant tunnel I_t entre la surface et la pointe est maintenu constant en contrôlant la hauteur z de la pointe. Un balayage selon x ou y conduit à une variation de z , correspondant au profil de la surface.

Ce problème fut enfin vaincu en 1981 par Binnig et Rohrer, travaillant alors au centre de recherche IBM de Rüsckhikon, qui obtinrent les premières images à résolution atomiques à l'aide d'un microscope à effet tunnel [143, 144, 145]. Ils furent capables d'observer la désormais célèbre reconstruction (7×7) de la surface de Si(111) [144, 146]. Le Prix Nobel de Physique leur fut décerné en 1986 pour la découverte de la résolution atomique grâce à un STM.

Dès lors, cette technique s'est sans cesse améliorée et est actuellement largement diffusée. Les progrès ont été réalisés dans la partie mécanique, mais surtout électronique, où la rapidité croissante des circuits, les gains élevés des amplificateurs de courant et leurs grands rapports signal-sur-bruit permettent désormais de hautes performances. La résolution typiquement atteinte de nos jours est inférieure à 0.1 \AA sur x et y , et à 0.01 \AA sur l'axe z .

4.1.2 Modèles théoriques

L'effet tunnel doit être considéré sous une approche quantique. Il relève du fait que les fonctions d'onde des électrons, et par conséquent leur probabilité de présence, hors de la surface sont non nulles. Ainsi, lorsque deux surfaces sont suffisamment rapprochées l'une

de l'autre, les orbitales électroniques se recouvrent et un flux d'électrons s'établit à travers la barrière de potentiel, d'une électrode vers l'autre et inversement, résultant en un courant net nul. Si on applique une différence de potentiel, l'équilibre est rompu et un courant tunnel apparaît.

La détermination de ce courant nécessite la connaissance des structures électroniques de la pointe et de l'échantillon, ainsi que de l'extension des fonctions d'onde. Cependant, il est possible de simplifier le problème en choisissant habilement certaines hypothèses. C'est ce qu'a fait Bardeen lorsqu'il a étudié l'effet tunnel dans le cadre des jonction MVM (*metal-vacuum-metal*). Il a introduit un traitement perturbatif des hamiltoniens de transfert des électrons de la pointe et de l'échantillon [147]. Cela revient à dire qu'il a négligé l'interaction entre les deux électrodes, ce qui se justifie dans le cadre de faibles recouvrements des orbitales électroniques et d'une faible différence de potentiel. Le courant tunnel peut ainsi s'exprimer par :

$$I(V) = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} |T_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_\mu - eV, E_\nu) [f(E_\mu - eV, T) - f(E_\nu, T)] \quad (4.1)$$

où la somme est faite sur Ψ_μ et Ψ_ν , les états non perturbés de la pointe, respectivement de l'échantillon. Les valeurs propres E_μ et E_ν sont données relativement au niveau de Fermi. La distribution de Fermi-Dirac f assure que la transition se passe d'un état occupé vers un état inoccupé. Elle détermine l'occupation électronique en fonction de l'énergie E_i et de la température T . L'effet tunnel étant un phénomène élastique, c'est-à-dire que l'électron conserve son énergie durant son passage d'une électrode à l'autre, la fonction δ permet de s'en assurer. $T_{\mu,\nu}$ est la matrice de transition entre les états de la pointe et de l'échantillon. Ses éléments sont évalués sur une surface S_0 s'étendant dans la région séparant la pointe et l'échantillon, en tenant compte des fonctions d'onde non perturbées Ψ_μ et Ψ_ν .

$$T_{\mu,\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int_{S_0} (\Psi_\nu^* \nabla \Psi_\mu - \Psi_\mu \nabla \Psi_\nu^*) dS \quad (4.2)$$

Alors que cette approche considérait deux électrodes de forme indéfinie, Tersoff et Hamann [148, 149] ont assimilé les orbitales de conduction de la pointe à des orbitales de type s en faisant l'hypothèse d'une extrémité sphérique de faible rayon (figure 4.2). Ainsi le courant tunnel devient :

$$I(V, T, x, y, d) \propto e^{-2d\sqrt{\frac{2m_e(\bar{\Phi} - \frac{eV}{2})}{\hbar^2}}} \int_0^{eV} \rho_{ech}(E, x, y) \rho_{pte}(E - eV) dE \quad (4.3)$$

où x, y caractérisent la position latérale de la pointe relativement à l'échantillon, $\rho_{ech}(E, x, y)$ la densité d'état locale (LDOS) à la surface de l'échantillon, ρ_{pte} la densité d'état (DOS) de la pointe et $\bar{\Phi} = \frac{1}{2}(\Phi_{pte} + \Phi_{ech})$ la moyenne des travaux de sortie de la pointe et

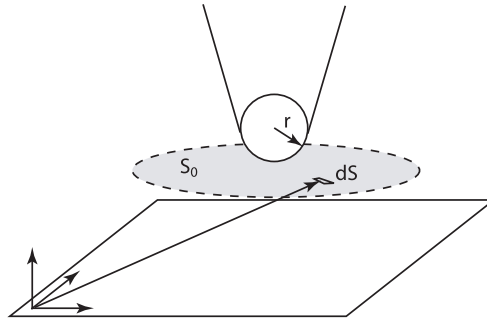


FIGURE 4.2: Géométrie d'une pointe d'après Tersoff et Hamann.

de l'échantillon. On remarque immédiatement que le courant dépend exponentiellement de la distance d . Ainsi la sensibilité est très élevée. Pour une augmentation de d de 1 \AA le courant tunnel décroît d'un facteur 10. Plus la distance d est courte, plus le volume d'existence du courant tunnel est localisé et meilleure sera la résolution latérale.

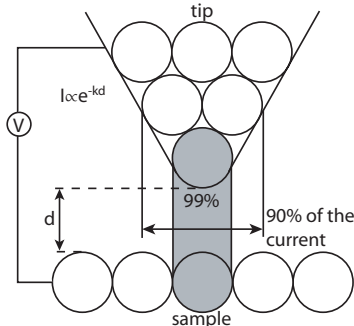


FIGURE 4.3: Pour des conditions tunnel typiques ($I_t \simeq 1 \text{ nA}$ et $V = 1 \text{ V}$), plus de 90% du courant est localisé sous l'atome terminal.

Bien qu'assez représentatif de ce que l'on observe expérimentalement, le modèle de Bardeen, faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas d'interaction entre la pointe et l'échantillon, est trop simpliste pour expliquer la résolution atomique atteinte par ce type de microscopes. Nous n'allons pas développer ici les modèles plus complets qui ont été suggérés par la suite, mais mentionner au lecteur intéressé par la question les publications de Sacks et Noguera [150, 151, 152] qui ont tenu compte de cette interaction forte, non négligeable lorsque la distance d est très faible. Par la suite, Chen *et al.* ont décrit un modèle unidimensionnel dans lequel ils ont incorporé les orbitales p et d de la pointe [153, 154]. Ce dernier modèle relate très convenablement

le comportement et la résolution des dispositifs actuels. Plus de 90% du courant tunnel provient de l'atome terminal (figure 4.3).

4.1.3 Modes de fonctionnement

Comme nous l'avons vu, le courant tunnel est lié exponentiellement à la distance d . Dès lors, deux modes de cartographie de la surface peuvent être exploités.

Imagerie à courant constant : le courant tunnel est imposé et la distance est régulée pour le garder constant lors du balayage de la surface. La position de la pointe est enregistrée. Ce mode est expliqué plus en détail ci-après, car c'est celui que nous avons utilisé lors de nos mesures (§ 4.1.4).

Imagerie à hauteur constante : contrairement à la méthode précédente, la hauteur de la pointe n'est plus régulée et le courant tunnel est observé. Le lecteur comprendra aisément que ce mode est beaucoup plus dangereux pour la pointe et l'échantillon. En effet, si la surface n'est pas plane et parallèle au plan de balayage, la pointe risque de toucher la surface, ce qui cause habituellement des dommages irréversibles.

Il existe un troisième mode de mesure, nommé STS (*Scanning Tunneling Spectroscopy*). Puisque le courant dépend de la densité d'état locale de l'échantillon sous la sonde, il est possible de sonder la structure électronique en variant la tension V appliquée, tout en conservant la pointe au-dessus d'un point fixe de la surface. En effet, cette variation change la quantité d'états libres dans lesquels les électrons peuvent passer, par le biais des bornes de l'intégrale de l'équation 4.3. La mesure de $I_t(V)$, ou plus précisément de $\frac{dI_t(V)}{dV}$, donne une représentation immédiate de la LDOS de l'échantillon sous la pointe. Il est donc possible de dresser une cartographie de la surface avec discrimination chimique, puisque chaque atome a une signature particulière. Cependant ce mode de mesure est très gourmand en temps d'acquisition, mais aussi de traitement, car il n'est pas aisé d'interpréter les données. Ceci doit être fait en conjugaison avec des simulations numériques de la densité d'états de la surface.

4.1.4 Imagerie en mode courant constant

Ce mode de mesure est le plus couramment employé. Un courant tunnel de consigne I_0 est imposé. Un système électronique mesure la différence $\Delta I = I_t - I_0$ et une boucle d'asservissement (*feedback loop*) ajuste la largeur de la barrière de potentiel en avançant ou reculant la pointe de la surface à étudier dans le but de garder $\Delta I = 0$. Dans la majorité des microscopes, la pointe est montée sur une céramique piézoélectrique dont l'allongement et le rétrécissement sont des fonctions quasi linéaires de la tension appliquée au-dit piézo. Dès lors, l'enregistrement du signal envoyé à cette céramique donne directement la position de la

pointe. Cependant, il faut noter que la topographie $z(x, y)$ calculée par le signal appliqué sur le piézo z est composée de la topographie réelle $t(x, y)$, mais aussi d'un terme $d(x, y)|_{I,V}$ qui est la variation de distance pointe-échantillon découlant de la nature de la structure électronique à l'endroit du scan.

$$z(x, y)|_{I,V} = d(x, y)|_{I,V} + t(x, y) \quad (4.4)$$

De l'équation 4.3 et puisque ΔI est idéalement nul :

$$d(x, y)|_{I_0,V} \propto d_0 + \frac{1}{2\sqrt{\frac{2m_e(\Phi - \frac{eV}{2})}{\hbar^2}}} \int_0^{eV} \rho_{ech}(E, x, y) dE \quad (4.5)$$

Ainsi, on se rend compte que $z(x, y)|_{I,V}$ ne représente pas directement la topologie, mais une surface d'isodensité de la LDOS de l'échantillon.

L'amplitude des effets spectroscopiques est faible et n'apparaît que lorsque la résolution atomique est atteinte ou que la rugosité est faible. Il convient alors d'observer la surface à différentes tensions de biaisage V afin de dissocier, si possible, la topographie et les effets de la structure électronique.

Interprétation des images

Aidons-nous de la figure 4.4 pour comprendre l'influence de la tension V sur le contraste de l'image. Remarquons premièrement que plus l'énergie est proche du niveau de Fermi plus la probabilité de transmission $T(E)$ est grande. Les électrons contribuant à I_t viennent donc essentiellement du niveau de Fermi de l'électrode au potentiel le plus faible. Notons par ailleurs que $\rho_{pte}(E)$ est généralement considérée comme constante.

- $V_{ech} < V_{pte}$: le courant d'électrons s'établit de la surface vers les états libres de la pointe. Suite à l'hypothèse faite précédemment – le nombre d'états libres de la pointe est quasiment constant – l'image est peu sensible au changement de tension V .
- $V_{ech} > V_{pte}$: les électrons passent du niveau de Fermi de la pointe vers les états libres de l'échantillon. La variation de V permet donc de sonder les états inoccupés de l'échantillon. Il s'agit du mode le plus couramment employé, car il permet d'obtenir une certaine sensibilité chimique aux éléments constitutifs de la surface.

Si l'un des atomes constitutifs d'une surface plane est remplacé par celui d'un autre élément, il peut, pour une même tension de biaisage, avoir une DOS plus importante que les atomes de la surface. Il apparaîtra donc comme une protrusion. Au contraire, si sa DOS est inférieure à celle de la surface, un courant tunnel plus faible obligera la pointe à s'avancer, rendant compte d'une déplétion (figure 4.5). Dans le cas particulier du $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, nous avons vu que la surface est composée de lignes parallèles de titane et d'oxygène (section 3). La figure 4.6

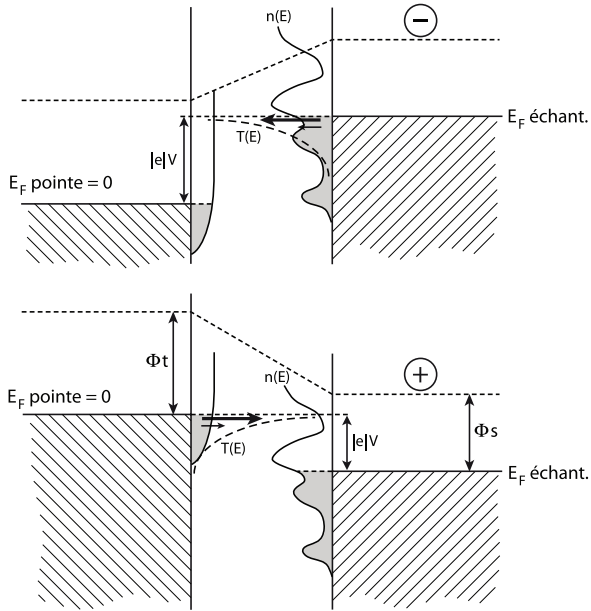


FIGURE 4.4: Contribution au courant tunnel en fonction de la polarité et de l'amplitude de la tension de biaisage. Le courant I_t dépend de la LDOS entre l'énergie de Fermi E_F de la pointe et le niveau de Fermi décalé $E_F + eV$ de l'échantillon. La probabilité de transition, indiquée par $T(E)$, est plus importante pour les électrons de plus haute énergie.

montre clairement le changement de contraste obtenu pendant un balayage sous conditions de tension et de courant de régulation constants alors que l'état de la pointe est modifié par la capture ou la perte d'un atome qui se situe à son apex. Notons que si l'on se fie uniquement à cette mesure, il est impossible de savoir si la rangée qui semble ressortir de l'échantillon est constituée de Ti ou de O.

Si la surface étudiée comporte différentes terrasses, de même composition, la hauteur apparente de la marche correspond réellement à la topologie de l'échantillon. Au contraire, si des îles composées d'atomes différents de ceux de la surface sont adsorbées sur celle-ci, les effets spectroscopiques et de possibles transferts partiels de charge perturbent la lecture de la différence de hauteur.

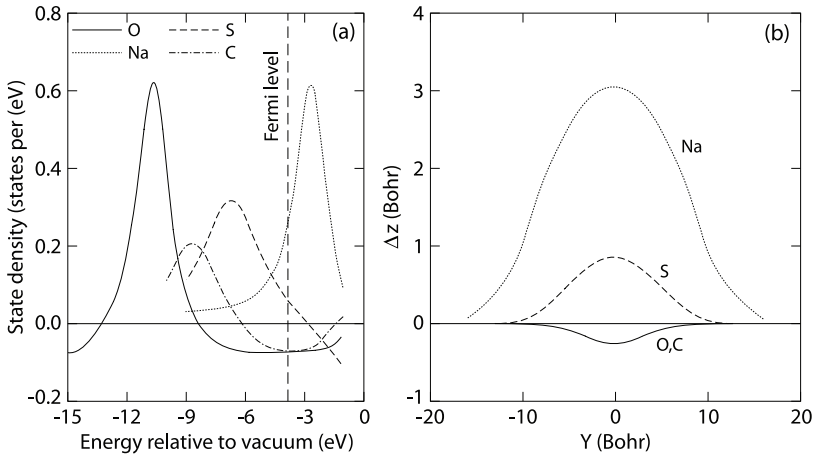


FIGURE 4.5: Lang a calculé la différence de DOS de différents atomes substitutif sur une surface de Na par rapport à la surface métallique. La figure (b) indique le déplacement vertical de la pointe en fonction de la distance au centre de l'atome étranger. D'après [155, 156]

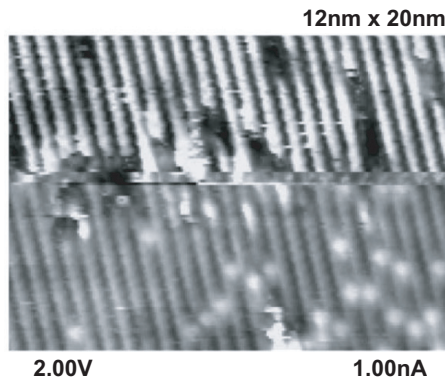


FIGURE 4.6: Illustration de la dépendance du contraste observé sur une surface de TiO_2 en fonction de l'état de la pointe. D'après [44].

4.1.5 Pointes pour la microscopie à effet tunnel

Les pointes d'un microscope à effet tunnel sont nos yeux pour observer la surface étudiée. Il faut donc en prendre grand soin, les préparer avec précautions, mais aussi savoir s'en méfier

lors de l'interprétation des images obtenues grâce à elles.

Problématique de la convolution de la pointe

La pointe utilisée pour balayer la surface n'étant pas infiniment étroite, la représentation tridimensionnelle de la surface dérive de la convolution de la topologie de l'échantillon et de la géométrie de la pointe. L'extension latérale de la pointe a pour conséquence d'augmenter la taille des protrusions et de diminuer celle des dépressions (figure 4.7), voire même de ne pas permettre d'observer des trous s'ils sont d'une taille plus restreinte que la pointe. De plus, le rayon de courbure de la pointe a tendance à gommer les détails fins et les flancs raides des structures de la surface, comme une roue sur un chemin caillouteux. Ces sources d'erreur ont une réelle importance lors de la mesure de petits motifs, mais peuvent rapidement être négligées dès lors que les objets sont suffisamment grands par rapport à la pointe. Les logiciels d'analyse de données STM sont couramment équipés d'un module permettant d'estimer la forme de la pointe en observant le profil des marches et de déconvoluer l'effet de la pointe sur la topographie à partir de ces résultats. A la lumière de ces informations, il est clair qu'il est important de fabriquer des pointes très effilées et pointues.

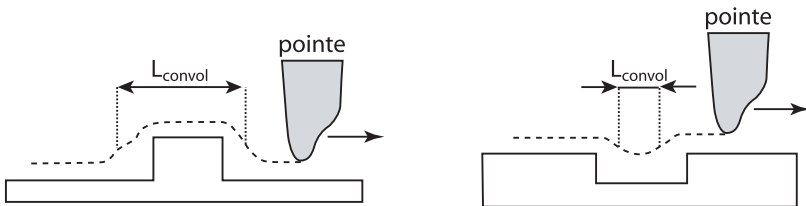


FIGURE 4.7: Effet de la dimension finie de la pointe et de son rayon de courbure. En traitillé se trouve le profil apparent, convolution du profil réel de l'échantillon et de la forme de la pointe. Les protrusions sont élargies alors que les trous sont réduits. La pente des marches reflètent par ailleurs la forme de la pointe.

Fabrication des pointes

De nombreuses méthodes ont déjà été proposées pour produire des pointes de bonne qualité. Nous nous basons principalement sur l'expérience qu'ont obtenu les précédents doctorants ayant travaillé dans notre groupe, ainsi que sur l'étude complète de Lucier qui en a fait l'objet de sa thèse [157]. Nous fabriquons au laboratoire des pointes en alliage platine-iridium (15%Pt-85%Ir) ou en tungstène (W), mais seules les deuxièmes sont utilisées avec le microscope sous vide. Les premières, faciles à faire mais plus souples et dont les performances sont

moindres, ont été principalement employées durant les phases de test du microscope, lorsque celui-ci fonctionnait en conditions ambiantes de pression et de température.

Nous préparons les pointes en tungstène par attaque électrochimique. L'extrémité d'un fil d'un diamètre de 0.25mm est plongée dans une solution de soude caustique (NaOH) à 2Mol. Un potentiel de l'ordre de 11V est appliqué entre le fil et une autre électrode immergée formant un anneau de quelque 10mm de diamètre autour du fil (figure 4.8(a)). Lorsque le courant s'établit, une réaction d'oxydoréduction s'engage et la pointe est progressivement rongée. Le fil se dissout en oxyde de tungstène suivant la réaction suivante.

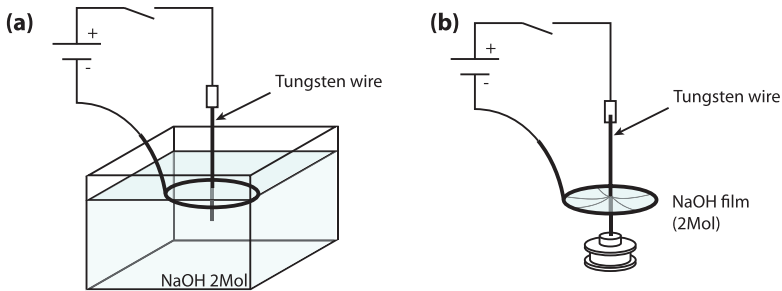
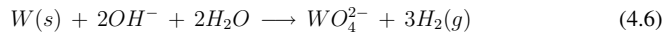


FIGURE 4.8: Schémas du dispositif de fabrication de pointes. (a) L'attaque est plus intense au niveau de l'interface liquide-gaz. L'extrémité du fil tombe dans la solution et sera jeté. L'interrupteur est alors ouvert pour éviter d'éroder l'apex de la pointe. (b) La soude caustique attaque le fil de tungstène au niveau du ménisque.

L'attaque continue même après que le fil se soit rompu. Un système électronique contrôle donc en permanence le courant et coupe la source de tension lorsque celui-ci chute en-deçà d'un seuil réglable par l'utilisateur. Les ions OH^- étant consommés durant la réaction, il faut prendre soin de renouveler régulièrement la solution de NaOH.

Nous avons aussi utilisé une deuxième méthode d'attaque électrochimique (figure 4.8(b)). Le fil ne trempe pas dans la solution, mais un film est tendu entre l'électrode circulaire et le fil de tungstène. Le porte-pointe est préalablement fixé à l'extrémité inférieure du fil. Lorsque celui-ci se rompt, le porte-pointe et la pointe tombent et sont récupérés sur de la mousse. Après rinçage, la pointe peut être vérifiée. Cette méthode est plus délicate car le film peut se rompre avant que la pointe ne soit formée. Il faut dans ce cas retendre une pellicule et continuer l'attaque.

Vérification des pointes

Les pointes obtenues sont tout d'abord vérifiées à l'aide d'un microscope optique (figure 4.9), afin d'écarter celles qui ont un défaut macroscopique comme un crochet ou une extrémité bifide.

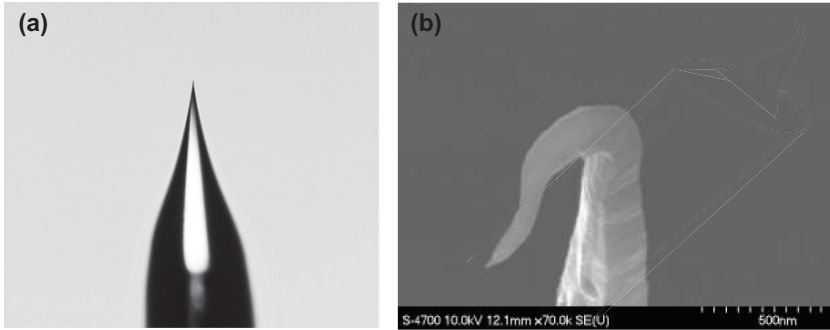


FIGURE 4.9: (a) contrôle à l'aide d'un microscope optique d'une pointe de tungstène que nous avons produite par attaque électrochimique, qui est *a priori* de bonne qualité. (b) pointe observée par microscopie électronique à balayage qui n'est à l'évidence pas bonne [157].

Suite à cela, nous les plaçons sous vide pour un dernier contrôle consistant en la mesure du courant émis dans des conditions d'émission de champ. Nous appliquons une différence de potentiel avec une contre-électrode, compris entre 0 et 3kV, et varions leur distance relative. Le courant est mesuré à l'aide d'un électromètre sécurisé par une résistance de protection. Si la pointe est suffisamment pointue, des électrons sont émis de son extrémité par effet de pointe ($I_{e^-} \propto 1/R_{courbure}$). Si ce n'est pas le cas, nous maintenons une tension élevée, ce qui peut éventuellement remodeler l'apex par mouvement des atomes à sa surface. Il est ainsi possible de récupérer, voire d'améliorer, certaines pointes. Attention cependant à respecter les polarités selon la figure 4.10. Si la pointe était au potentiel positif, elle serait bombardée par des électrons hautement énergétiques. Elle s'échaufferait rapidement, ce qui peut mener à sa fusion. Les pointes de bonne qualité ont un rayon de courbure inférieur à 5nm.

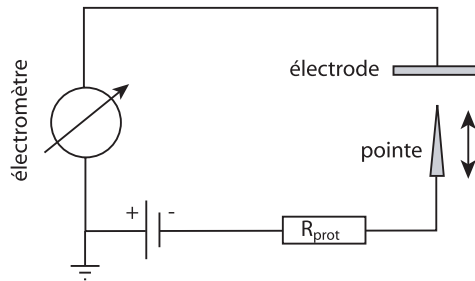


FIGURE 4.10: Schéma du montage utilisé pour effectuer la préparation par émission de champ des pointes destinées au microscope à effet tunnel.

4.2 Analyses des gaz désorbants de l'échantillon

Différentes méthodes sont utilisables lorsque l'on désire étudier l'énergie d'adsorption d'espèce sur des surfaces ou l'énergie d'activation de réactions se produisant en surface. Nous utilisons des méthodes aisément réalisables expérimentalement, rapides et demandant peu de matériel. Nous décrirons premièrement la technique utilisée pour déterminer l'énergie d'adsorption et ses bases théoriques. Il s'agit de faire adsorber une molécule à basse température sur le substrat choisi puis d'observer la pression des différents gaz qui désorbent en fonction de la température de l'échantillon alors que l'échantillon est chauffé (généralement de manière linéaire).

4.2.1 TDS, ou spectroscopie de désorption en fonction de la température

Cette analyse, couramment nommée TDS ou TPD dans la littérature (pour *Thermal Desorption Spectroscopy*, respectivement *Thermally Programmed Desorption*) donne accès à l'énergie d'adsorption des différents adsorbats, ainsi qu'à l'ordre de la réaction de désorption. Elle permet aussi de mettre en évidence si un même adsorbat peut se trouver lié à différents sites d'adsorption.

D'un point de vue théorique, l'équation de taux de désorption est généralement exprimée sous la forme de l'équation 4.7, lorsque la constante de taux k_n est décrite par une expression de type Arrhénius. Si le taux de pompage du système est élevé, on peut considérer qu'il n'y a pas de réadsorption ce qui nous amène à

$$r(t) = -\frac{d\theta}{dt} = k_n \theta^n = \nu_n \theta^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4.7)$$

où n est l'ordre de la réaction, θ le recouvrement, ν la fréquence d'activation et E l'énergie d'activation de la désorption. Cette relation est connue sous le nom d'équation de Polanyi-Wigner. Dans le cas où le recouvrement est suffisant pour que les particules adsorbées ressentent des interactions latérales, les paramètres de désorption deviennent fonction de ce recouvrement, i.e. $E = E(\theta)$ et $\nu = \nu(\theta)$.

De manière simplifiée, l'ordre de la réaction dépend de l'importance que revêt le recouvrement de la molécule. Si elle désorbe sous la même forme que celle qui est adsorbée, la réaction est d'ordre 1. Dans le cas où la désorption est recombinative, c'est-à-dire qu'il faut tenir compte de la présence de deux particules sur la surface pour en former une dans la phase gazeuse, on a affaire à un ordre 2. Prenons comme exemple le système N/Rh(110) : 2 atomes d'azote adsorbés forment une molécule de N_2 , donc le taux de réaction est fonction de θ_N^2 . Ainsi le maximum de désorption se déplace vers des températures plus basses lorsque le re-

couvrement augmente. Dans la pratique, les interactions entre les molécules et la possibilité de différents sites d'adsorption rendent ceci plus compliqué.

De nombreuses méthodes ont été proposées depuis quelques décennies dans le but d'obtenir les divers paramètres de désorption à partir d'un ou plusieurs spectres de désorption. De Jong [158] a publié un article dans lequel il applique toutes ces méthodes à un spectre simulé et juge de leurs précision, facilité d'utilisation et plage d'application. Elles peuvent être classées selon deux catégories principales.

Méthodes complètes : basées sur l'équation de Polanyi-Wigner, sans hypothèses supplémentaires, ces analyses requièrent un grand nombre de spectres de désorption, mais permettent de déterminer tous les paramètres. Elles ont le désavantage d'être longues, tant pour l'acquisition des données que pour leur traitement. Nous trouvons dans cette catégorie l'*analyse complète* de King [159] et la *leading edge analysis* proposée par Habenschaden et Küppers [160].

Méthodes simplifiées : plus rapides, ces méthodes ne nécessitent qu'un seul spectre. A partir d'informations facilement accessibles, comme la température du taux de désorption maximum, la largeur à mi-hauteur du pic ou encore la forme de ce pic, il est possible d'obtenir une partie des paramètres de désorption. Cependant, il est souvent indispensable de faire quelques hypothèses supplémentaires. Les informations obtenues sont moins précises qu'avec les premières méthodes. On trouve ici, entre autres, la méthode de Redhead [161], de Chan-Aris-Weinberg [162, 163] et celle de Konvalinka et Scholten [164].

Nous allons ici décrire les deux méthodes les plus performantes de leur catégorie, à savoir l'*analyse complète* et la méthode de Redhead, la première pour son usage universel et la deuxième, parce que c'est celle que nous utiliserons pour l'analyse de nos données. La figure 4.11 résume les valeurs obtenues par de Jong dans sa comparaison des différentes méthodes d'analyse. Notons que l'axe de gauche ne débute pas à zéro. La méthode de Redhead, bien qu'elle ait un comportement erroné en fonction du recouvrement ne s'éloigne pas excessivement de la réalité.

Analyse complète, selon King [159]

Il s'agit certainement de la méthode la plus longue. Elle nécessite un grand nombre de spectres de désorption et ne fait aucune simplification. Il est possible de déterminer les énergies d'activation, les préfacteurs et ordres de désorption. Cependant, tant l'énergie que le préfacteur ν_n dépendent du recouvrement et il est ainsi nécessaire de les déterminer séparément en fonction de chaque recouvrement.

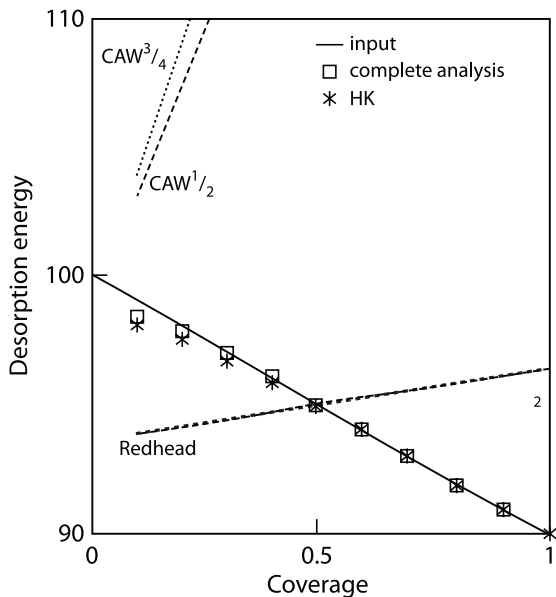


FIGURE 4.11: Résumé de la pertinence des différentes méthodes d'analyse de spectres de désorption simulés, d'après de Jong [158]. La ligne continue représente les valeurs de la courbe de référence simulée. Les méthodes complète et de Habenshaden-Küppers donnent les meilleurs résultats. Celles de Chan-Aris-Weinberg (CAW) dévient fortement de la réalité, sauf pour leur extrapolation à recouvrement nul. Quant à la méthode de Redhead, elle donne des résultats se situant dans la bonne gamme de valeurs.

La méthode est expliquée en se basant sur la figure 4.12. En (a) sont représentés plusieurs spectres de désorption pour différents recouvrements initiaux θ_0 . A l'extrémité droite de ces courbes, la température est suffisamment élevée pour que toutes les molécules aient désorbé de la surface. Le graphique (b) est créé en intégrant chaque spectre de désorption de (a) entre l'infini et T . Ces courbes représentent donc le recouvrement en fonction de la température. Un exemple est donné pour un recouvrement effectif de 15%. On observe sur (b) que plus le recouvrement initial est faible plus la température à laquelle il ne reste que 15% de monocouche de gaz adsorbé sur la surface est faible. Ceci se vérifie aussi sur l'illustration (a), où l'aire hachurée représente la même quantité de molécules, et par conséquent le même recouvrement $\theta = 0.15$. Finalement, le schéma (c) est construit en reportant les couples de valeurs $(-\frac{d\theta}{dt}; T)$ de (a) correspondant au recouvrement effectif $\theta = 0.15$. Il faut tracer un tel graphe pour chaque recouvrement effectif dans le but de déterminer les énergies de désorption et préfacteurs, puisque ceux-ci sont, en toute généralité, dépendants du recouvrement. Un graphique

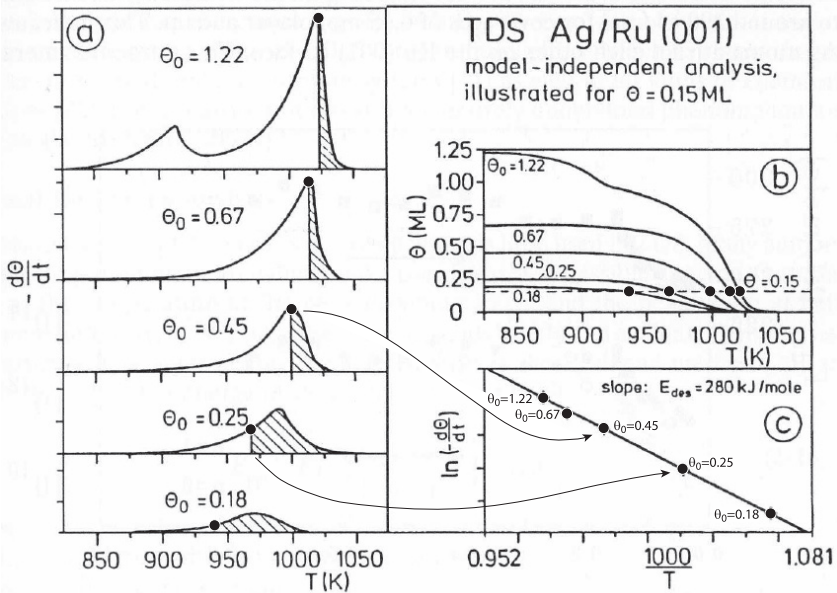


FIGURE 4.12: Principe de la méthode de King.

d'Arrhénius de $\ln(-\frac{d\theta}{dt})$ en fonction de $1/T$ permet de déterminer l'énergie de désorption à partir de la pente de la droite, car

$$\ln(r) = \ln\left(-\frac{d\theta}{dt}\right) = \ln(\nu_n \theta^n) - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (4.8)$$

Les préfacteurs et ordres de la réaction peuvent être déterminés à l'aide de l'ordonnée à l'origine, donnée par :

$$\ln(\nu_n \theta^n) = n \ln \theta' + \ln \nu(\theta') \quad (4.9)$$

Lorsque le recouvrement est faible (inférieur à 0.1ML), le premier terme est négligeable et le préfacteur est obtenu. Ne reste alors qu'à déterminer l'ordre de la réaction pour des recouvrements initiaux plus élevés.

Méthode de Redhead [161]

Cette méthode se base sur l'équation de Polanyi-Wigner et tient compte de quelques hypothèses supplémentaires :

- l'énergie E et le préfacteur ν ne dépendent pas du recouvrement

- la réaction est de premier ordre, donc

$$r(t) = -\frac{d\theta}{dt} = \nu_1 \theta \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4.10)$$

- la variation de la température est linéaire : $\beta = \frac{dT}{dt} = \text{const}$

L'analyse se base sur la mesure de la température à laquelle le spectre de désorption atteint son maximum. La dérivée du taux de désorption en fonction de la température est donc nulle.

Ainsi, en remplaçant T par $T_0 + \beta t$:

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{d^2\theta}{dt^2} = 0 \quad (4.11)$$

$$\nu_1 \frac{d\theta}{dt} \exp\left(-\frac{E}{\beta Rt}\right) + \frac{\nu_1 \theta E}{\beta R t^2} \exp\left(-\frac{E}{\beta Rt}\right) = 0 \quad (4.12)$$

En remplaçant $\frac{d\theta}{dt}$ par son expression donnée dans l'équation de Polanyi-Wigner (équation 4.7), puis en opérant le changement de variable $t = T_{max}/\beta$

$$\frac{E\beta}{RT_{max}^2} = \nu_1 \exp\left(-\frac{E}{RT_{max}}\right) \quad (4.13)$$

Soit,

$$\frac{E}{RT_{max}} = \left(\frac{\nu_1 T_{max}}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT_{max}}\right) \quad (4.14)$$

ce qui permet d'obtenir une relation pour l'énergie de désorption :

$$\frac{E}{RT_{max}} = \ln\left(\frac{\nu_1 T_{max}}{\beta}\right) - \ln\left(\frac{E}{RT_{max}}\right) \quad (4.15)$$

Cette équation n'admet pas de solution analytique. Il faut ainsi déduire une valeur approximative de l'énergie de désorption d'après les spectres expérimentaux et l'introduire dans la relation 4.15. La valeur de $\frac{E}{RT_{max}}$ qui en ressort y est à nouveau introduite, jusqu'à ce que la différence soit considérée comme raisonnable. Ce processus demande généralement quatre à six itérations. Afin de simplifier la méthode, Redhead a développé plus avant la théorie précédente. En faisant l'hypothèse réaliste que ν_1 vaut environ 10^{13} s^{-1} et en prenant une valeur moyenne pour le dernier terme de l'équation 4.15, nous obtenons

$$\frac{E}{RT_{max}} = \ln\left(\frac{\nu_1 T_{max}}{\beta}\right) - 3.64 \quad (4.16)$$

Cette approximation implique une incertitude raisonnable de $\pm 1.5\%$ sur $\frac{E}{RT}$ pour des valeurs de $\frac{\nu}{\beta}$ comprises entre 10^8 et 10^{13} K^{-1} . Ainsi, l'étude d'un seul spectre de désorption donne une première estimation de l'énergie d'adsorption d'un gaz sur la surface. La figure 4.13 représente différentes traces de l'énergie de désorption en fonction de la température du maximum de désorption pour des valeurs de β distinctes.

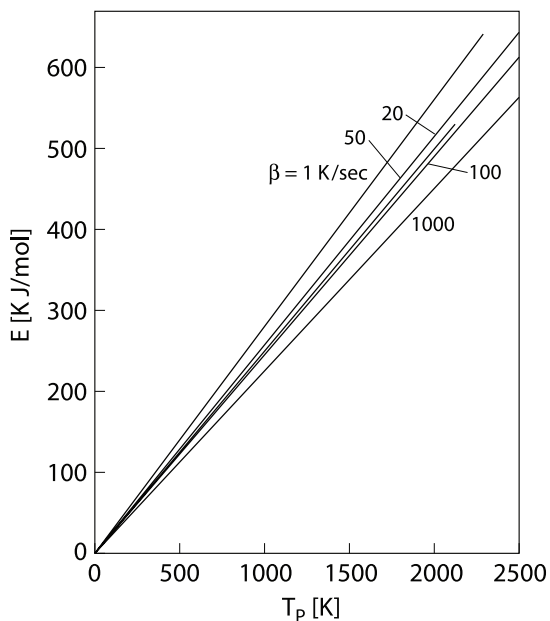


FIGURE 4.13: Energie d'activation de la désorption d'un processus de premier ordre en fonction de la température du maximum du spectre. Les différentes droites représentent diverses vitesses de rampes en température, toutes linéaires. Hypothèse : $\nu = 10^{13} \text{sec}^{-1}$. D'après [161].

Calibration quantitative du spectromètre de masse

Si l'on désire déterminer de manière quantitative l'efficacité du catalyseur, c'est-à-dire en exprimant le taux de conversion en molécules de gaz par sites actifs, il est indispensable de connaître la relation entre le courant, ou la pression, mesuré par le spectromètre de masse et le nombre de molécules de gaz. Pour ce faire, la méthode la plus simple consiste en la physisorption d'une monocouche d'un gaz tel N_2 sur une surface de taille connue, par exemple l'échantillon. L'intégrale du pic de désorption est ensuite déterminée en chauffant l'échantillon. La quantification de cette aire est calculée à l'aide de la dimension de la surface et de la surface élémentaire occupée par une molécule d'azote gazeux, équivalente à 0.16nm^2 .

Par la suite, il est possible de déterminer la surface occupée par les atomes du catalyseur en effectuant la même mesure, mais à température différente. En effet, l'énergie d'adsorption du gaz est différente sur chaque matériau. Il suffit que la température ne permette au gaz d'adsorber que sur la surface ou l'échantillon. Puisque la surface totale est la somme de celles de l'échantillon (recouvert) et du catalyseur, le calcul est évident. Pour doser des

surfaces métalliques, le monoxyde de carbone ou l'hydrogène moléculaire conviennent aussi particulièrement bien [27, 165, 166].

En poursuivant le raisonnement, il est clair que les monocouches suivantes n'auront pas la même énergie d'adsorption que la première puisqu'elles reposent sur une couche de gaz. Ainsi leurs pics de désorption seront déplacés. Les interactions étant plus faibles entre deux molécules de gaz qu'entre le gaz et le substrat, la température du maximum de désorption sera inférieure à celle correspondant au gaz adsorbé sur l'échantillon.

4.2.2 TPRS, ou réactivité programmée en température

Lorsque la méthode nommée TDS est utilisée pour mesurer l'énergie qu'il faut fournir pour activer une réaction chimique son acronyme change. On parle alors de TPRS (*Temperature Programmed Reaction Spectroscopy*). Pour pouvoir estimer de manière fiable cette énergie d'activation il est nécessaire que l'énergie de désorption des produits soit inférieure à l'énergie d'activation de la réaction. La réactivité peut alors être étudiée en fonction de la taille des particules sur la surface.

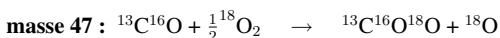
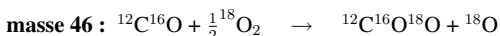
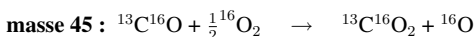
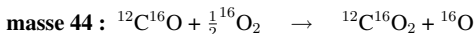
Afin de minimiser la pression dans l'enceinte à vide, bien qu'il faille une pression partielle des réactants relativement élevée sur l'échantillon, il est avantageux d'utiliser des faisceaux moléculaires, continus ou pulsés. Ainsi la pression locale est bien supérieure à la pression de fond. La méthode que nous avons le plus employée consiste à introduire une pression statique de l'un des réactants dans toute l'enceinte et de pulser l'autre gaz, à travers un capillaire, directement sur l'échantillon. Les produits de la réaction, ainsi que les réactants, sont monitorés à l'aide d'un spectromètre de masse pompé différentiellement (section 5.8).

Il est ainsi possible de mesurer le temps de résidence des réactants sur la surface en fonction de la température, pour autant que l'on connaisse le taux de pompage effectif du système et la forme du pulse, mais aussi d'étudier la cinétique de la réaction en observant la pression des réactants et produits en fonction du temps. On peut alors extraire, pour les différentes étapes de la réaction les constantes de taux, les ordres de la réaction et les valeurs des barrières d'activation. Nous pouvons aussi observer l'efficacité de la réaction à différentes pressions partielles des réactants, ainsi qu'à différents rapports de ces pressions. Finalement, la stabilité dans le temps du catalyseur peut être étudiée en observant l'évolution temporelle des produits de la réaction, pouvant mettre en évidence une éventuelle désactivation de l'échantillon, que ce soit par modification de sa structure géométrique ou électronique, par empoisonnement, ou autre.

4.2.3 Précautions expérimentales

Dans le cas où la surface contient des atomes de même espèce que l'un des réactants, nous sommes en droit de nous demander s'il y a échange d'atomes durant l'adsorption ou la diffusion des adsorbats, voire pendant la réaction. Afin de s'en assurer, nous utilisons au laboratoire des gaz isotopiques, c'est à dire composés d'un isotope atomique qui n'est pas le plus abondant à l'état naturel. Il est par exemple possible de mettre en évidence si l'adsorption est moléculaire ou dissociative (formation éventuelle de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ partir de $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ et $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, qui n'est par ailleurs pas probable).

Le monoxyde de carbone à l'état naturel est composé d'un atome de carbone de masse atomique 12 et d'un atome d'oxygène de masse 16 et se note $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$. De même l'oxygène moléculaire naturel est le $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, ou plus simplement $^{16}\text{O}_2$. La masse totale de ces deux molécules est de 44, respectivement 32amu. Les gaz isotopiques dont nous disposons sont le $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ et le $^{18}\text{O}_2$. Dès lors, la combustion du monoxyde de carbone peut produire différentes molécules de CO_2 suivant le chemin emprunté par la réaction. Les combinaisons possibles sont passées en revue ci-dessous, en fonction de la masse de la molécule de CO_2 produite.



Chaque chemin possible de la réaction amène à la création d'une molécule de masse différente. Il nous est alors possible de déterminer le processus de la réaction en fournissant au système Au/TiO₂ des gaz choisis, puis en mesurant la concentration des gaz produits à l'aide d'un spectromètre de masse ayant la résolution suffisante pour séparer ces espèces.

Chapitre 5

Dispositif expérimental

Sommaire

5.1	Vue d'ensemble	79
5.2	Système de vide	81
5.3	Nettoyage et préparation de la surface	83
5.4	Manipulation et stockage de l'échantillon et des pointes	84
5.4.1	Le porte-échantillon	84
5.4.2	Le manipulateur	85
5.4.3	Systèmes de stockage	88
5.5	Aide optique à l'approche de la pointe	91
5.6	Source d'agrégats	93
5.6.1	Production des agrégats	93
5.6.2	Guidage et sélection des agrégats	94
5.6.3	Mesure du courant d'agrégats	95
5.6.4	Depôt	96
5.6.5	Pression de gaz dans les enceintes	97
5.7	Analyse morphologique : STM	99
5.7.1	Cryostats	99
5.7.2	Bloc STM	100
5.7.3	Isolation mécanique	101
5.7.4	Performances	104
5.8	Analyse chimique : RGA et sniffer	106
5.8.1	Renifleur	106
5.8.2	Simulation	107

Dans ce chapitre nous décrirons les différents appareils de mesure, de manipulation et de préparation de l'échantillon dont nous disposons, ainsi que leur organisation globale au sein de l'ensemble du dispositif. Nous les regrouperons par modules fonctionnels qui sont assemblés autour de l'enceinte à vide. Après une brève vue d'ensemble (5.1), le système de vide sera exposé (5.2), suivi des dispositifs permettant la préparation et la manipulation de la surface (5.3). Suivra une explication du fonctionnement de la source d'agrégats ainsi que du système de sélection en masse et en énergie de ces derniers (5.6). Les principales caractéristiques du STM destiné à l'analyse morphologique et de sa chambre à vide seront dévoilées (5.7), à l'exception de son cœur qui fera l'objet du chapitre 6. Nous conclurons par une description et une simulation de fonctionnement du dispositif permettant la mesure sélective des gaz dans le but d'étudier la combustion du CO (5.8).

5.1 Vue d'ensemble

L'ensemble du dispositif expérimental a été conçu dès l'origine dans le but d'étudier des particules de la taille du nanomètre sur des surfaces dont la température peut être variable, de 7K jusqu'à environ 1100K, et qui seront utilisées pour des mesures de réactivité chimique. L'étude des surfaces nécessite que celles-ci restent propres et ne soient pas recouvertes de gaz adsorbé durant le temps que dure l'expérience. Les mesures de catalyse demandant d'avoir un environnement gazeux parfaitement contrôlé, il est nécessaire de travailler sous ultra haut vide ($p \leq 10^{-9}$ mbar). De plus, afin que l'échantillon composé de particules d'or déposées sur une substrat de TiO_2 n'évolue plus par diffusion des particules, nous devons pouvoir le figer. L'échantillon peut être refroidi à l'aide d'azote ou d'hélium liquide tant pendant le dépôt d'agrégats que pendant les mesures, à l'aide du manipulateur (§5.4.2), respectivement du cryostat de l'enceinte du microscope (§5.7.1).

L'enceinte (figure 5.1) est principalement composée de trois parties : (A) la chambre de dépôt, ou principale, (B) la source d'agrégats et (C) l'enceinte du STM. Une chambre intermédiaire, dite chambre de transfert (B'), est située entre la chambre principale et le microscope. Elle peut être fermée à ses deux extrémités par des vannes UHV afin d'isoler chaque chambre. En remettant cette petite enceinte à l'air, la chambre du microscope peut être découplée et déplacée sur une table amortissant les vibrations (§5.7.3). La chambre de transfert sert aussi de sas pour l'introduction d'échantillons dans le système.

Nous allons à présent décrire les différents modules fonctionnels qui sont assemblés autour de l'enceinte à vide. Pour plus de détails, le lecteur peut se diriger vers les thèses de Jödicke [15] et Schaub [17].

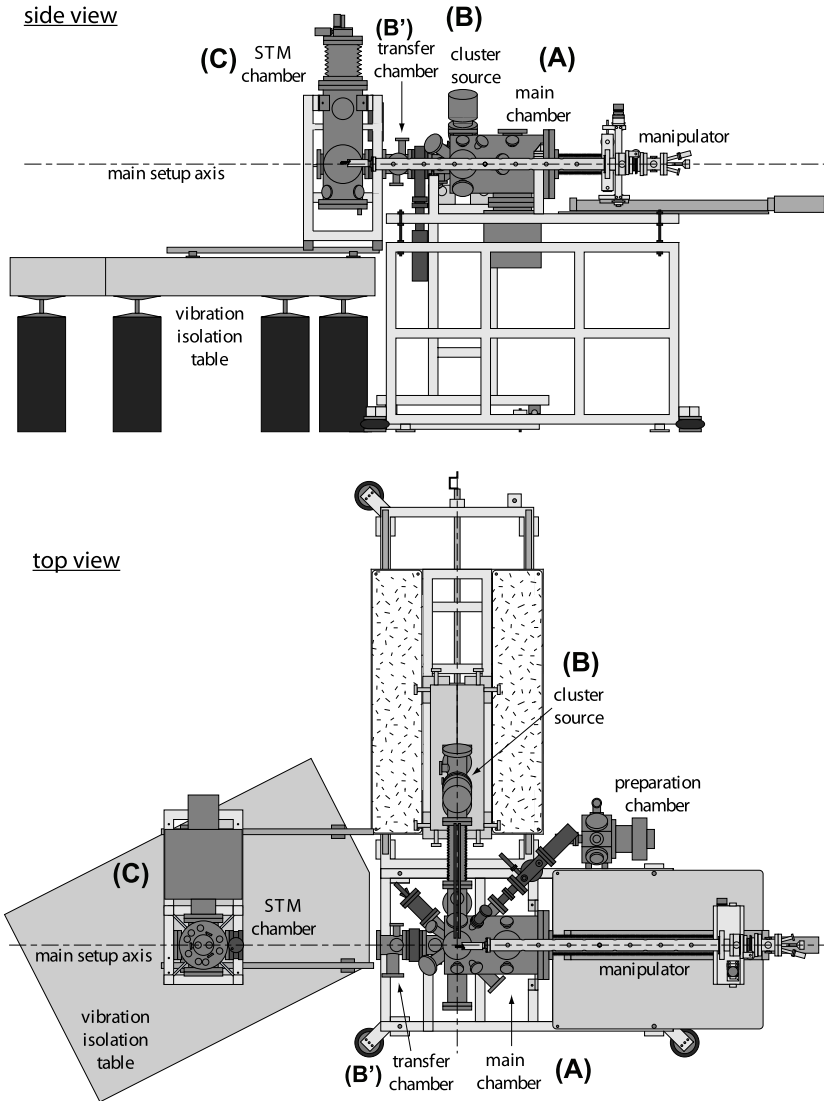


FIGURE 5.1: Schéma du dispositif expérimental. La préparation de l'échantillon et le dépôt d'agrégats ont lieu dans la chambre de dépôt (A). L'échantillon est ensuite transféré dans le STM (C) qui peut être séparé mécaniquement (comme sur la vue du dessus), lorsque la chambre de transfert (B') a été mise à l'air.

5.2 Système de vide

Afin d'atteindre des vides poussés, le système de pompage est composé de 9 pompes turbomoléculaires associées à 4 pompes à palettes à haut débit. La principale pompe turbomoléculaire (1000l/s), connectée directement sur la chambre principale, est mise en série avec une plus petite (50l/s) afin d'augmenter la compression de l'hydrogène et d'abaisser encore la pression de base dans l'enceinte. Deux petites unités sont utilisées pour pomper différentiellement le système d'analyse de gaz et le canon à pulvérisation pour le nettoyage de l'échantillon. La chambre de production d'agrégats est pompée différentiellement et mobilise 4 pompes. La dernière est connectée à la chambre de transfert et permet d'abaisser rapidement sa pression lorsqu'elle a été mise à l'air pour introduire un nouvel échantillon ou isoler le microscope. Ce dernier étant très sensible aux vibrations, aucune pompe mécanique n'est fixée à son enceinte. Ainsi, lorsqu'il est découplé, seule une pompe ionique *Meca2000 PIDG 1040*, assure le maintien de sa très basse pression.

Plusieurs systèmes de pompage cryogénique sont installés. Premièrement, la pompe ionique possède un réseau de tubes soudés à ses électrodes et reliés à l'extérieur de l'enceinte. Nous pouvons y faire circuler de l'azote liquide pour augmenter le coefficient de collage des gaz résiduels sur ces surfaces. Le même principe est appliqué dans la chambre principale, où nous avons inséré un cylindre de cuivre d'environ 250mm de diamètre et 600mm de longueur, entouré d'un serpentín dans lequel circule le fluide cryogénique. Un deuxième cylindre, plus petit est placé au centre du premier et lui est connecté. Il y a suffisamment de place au centre pour permettre le passage du manipulateur. De nombreuses autres pièces métalliques sont refroidies pendant le fonctionnement de l'expérience, comme le manipulateur ou les cryostats. Leur surface totale est très importante, ce qui participe aussi au pompage de l'enceinte.

L'hydrogène compose la plus grande fraction de gaz résiduels. Les pompes turbomoléculaires ayant un faible taux de compression pour ces molécules légères, un autre système de pompage a été installé. Il s'agit de pompes à sublimation de titane, appelée pompes *getter*. Des filaments de titane sont chauffés afin d'évaporer du métal et de le déposer sur les parois alentours, piégeant les gaz soit par enfouissement, soit par formation de composés stables. L'efficacité de telles pompes est fortement augmentée lorsque les surfaces sur lesquelles se dépose le titane sont froides. De plus, le dépôt de titane augmente la surface active de la pompe. Nous avons donc installé cinq filaments entre les deux cylindres de cuivre de la pompe cryogénique de l'enceinte principale. Deux filaments supplémentaires sont disposés à proximité de la plus grande pompe turbomoléculaire.

Il y a un inconvénient majeur aux pompes ioniques, cryogéniques et à sublimation. Elle font partie des systèmes de pompage à fixation, c'est-à-dire qu'elles n'évacuent pas les gaz

vers l'extérieur de l'enceinte. On se retrouve donc tôt ou tard confronté aux phénomènes de diffusion et de désorption. Pour cette raison, il faut de temps en temps chauffer ces pompes pour évacuer les gaz qu'elles ont piégés.

Afin d'effectuer des mesures de catalyse, nous pouvons introduire du gaz dans la chambre par l'intermédiaire du canon à ions, mais aussi par deux capillaires à proximité de l'analyseur de gaz (section 5.8). Nous disposons de nombreuses lignes de gaz interconnectées et reliées à plusieurs bouteilles de gaz sous pression, nous permettant ainsi aisément de choisir par quelle voie introduire le gaz choisi dans la chambre de mesure, ou le délivrer localement sur l'échantillon.

5.3 Nettoyage et préparation de la surface

Avant chaque série de mesures, l'échantillon doit être mis en conditions pour recevoir un nouveau dépôt de particules. Il est donc nettoyé de tout ce qui a été mis volontairement ou qui a adsorbé sur sa surface. Les gaz peuvent être enlevés par simple chauffage, mais pour obtenir une surface dépourvue de particules métalliques, il est nécessaire de la bombarder avec un faisceau de ions énergétiques. L'enceinte est équipée d'un canon à ions *IQE 12/38* fabriqué par *Leybold-Heraeus* et pompé différentiellement. Un faisceau de cations d'argon est dirigé sur la surface avec une énergie comprise entre 800 et 3000eV. Le flux de cations, dépendant du courant d'émission d'électrons, de l'énergie du faisceau et de sa focalisation, est généralement compris entre 50 et 300nA, pour une tache d'environ 6 – 7mm de diamètre.

Après bombardement, la surface de l'échantillon ne présente pas de plan atomique bien organisé. Dans le cas du TiO_2 , elle est recouverte d'une succession de canyons sans structure à longue échelle. Pour reconstruire la surface et obtenir des terrasses de quelques centaines d'Ångströms d'envergure, l'échantillon est chauffé entre 850 et 1100K par le filament présent sur le manipulateur décrit ci-après (§5.4.2). Dans le cas où l'échantillon est de couleur bleu foncé, indiquant qu'il est fortement réduit, il est possible de le recuire sous atmosphère d'oxygène et d'ainsi réoxyder sa surface, comme nous l'avions mentionné au chapitre 3. L'oxygène est alors introduit dans la chambre par le canon à ions, dont le pompage différentiel et l'alimentation des différentes lentilles et filaments auront été préalablement mis hors service.

Lors du bombardement ionique, l'échantillon est immobile et le faisceau est choisi suffisamment large pour englober toute la surface. Il est aussi possible de choisir un faisceau étroit (diamètre d'environ 1mm) et de balayer la surface, mais nous n'utilisons plus cette méthode.

5.4 Manipulation et stockage de l'échantillon et des pointes

Etant donné les nombreux dispositifs de préparation et d'analyse présents dans l'enceinte et par conséquent les positions dans lesquelles doit pouvoir être placé l'échantillon, nous disposons d'un manipulateur motorisé. Celui-ci permet de saisir un porte-échantillon protégeant la surface et facilitant sa manipulation. Le manipulateur a été conçu précédemment [15, 17] et n'a subi que de légères modifications. Quant aux porte-échantillon, nous en avons usiné de nouveaux sur les mêmes dessins qu'auparavant, à l'exception de leur hauteur qui a été ajustée pour correspondre au nouveau microscope.

5.4.1 Le porte-échantillon

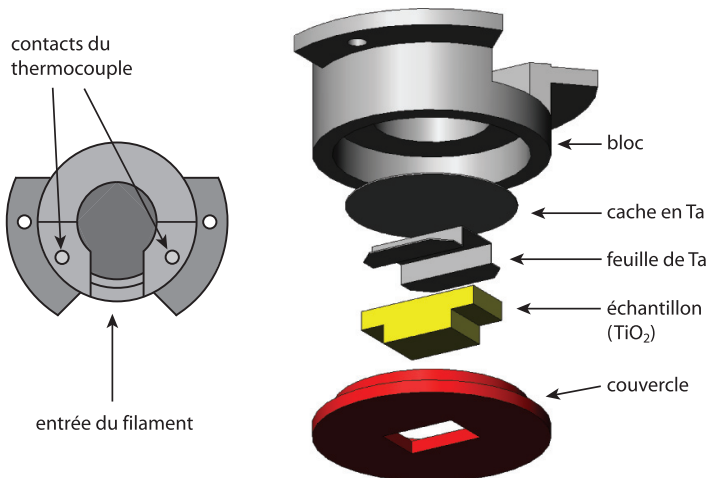


FIGURE 5.2: Vue supérieure et éclaté du porte-échantillon. Les fils du thermocouple ne sont pas représentés sur l'éclaté.

L'échantillon étant de petite taille, il est fixé sur un porte-échantillon plus massif, construit en molybdène, qui est représenté sur la figure 5.2. Il est composé de deux pièces : le corps, ou bloc, et le couvercle. Le corps comporte deux ailettes latérales percées d'un trou de chaque côté, afin de pouvoir le saisir avec le manipulateur, ainsi qu'un espace central évidé. Une feuille de tantale est soudée par points sur sa partie supérieure pour occulter la partie centrale, creuse. Ceci évite que les électrons émis par le filament de chauffage (§5.4.2) ne s'échappent dans la chambre à vide. Ainsi, l'efficacité du chauffage est meilleure et les électrons ne per-

turbent pas les mesures des instruments électroniques fonctionnant à proximité. Un thermocouple de type K (chromel-alumel) traverse le corps du porte-échantillon et est positionné dans un trou foré à l'arrière du cristal. Il est donc possible à tout moment de mesurer sa température. Les fils dépassent légèrement du porte-échantillon afin de toucher des lamelles conductrices sur le manipulateur sans risquer de contacter une autre pièce métallique.

Lors de l'assemblage, l'échantillon est tout d'abord fixé à l'aide d'une feuille de Ta sur le couvercle, percé d'un trou à sa forme, puis le thermocouple y est attaché. Par la suite, ce module est maintenu solidaire du corps du porte-échantillon à l'aide de bandes de Ta soudées par points sur les deux parties en Mo (figure 5.2).

5.4.2 Le manipulateur

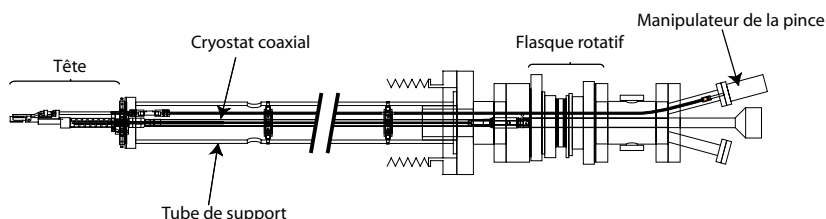


FIGURE 5.3: Bras du manipulateur. On distingue la flasque rotative qui permet d'orienter l'échantillon face à tout dispositif de préparation et de mesure à l'intérieur de l'enceinte à vide. La tête est décrite plus en détails sur les figures 5.4 et 5.5.

Le manipulateur est un long bras de plus d'un mètre (figure 5.3) terminé par un pince permettant de saisir le porte-échantillon décrit au paragraphe 5.4.1. Il peut être déplacé d'environ 700mm sur z , l'axe central de l'enceinte, à l'aide d'un chariot linéaire et de presque 35mm dans le plan perpendiculaire xy . De plus, il est fixé sur une flasque rotative qui tourne de 360 degrés autour de l'axe z . Ainsi la surface peut être positionnée précisément devant la canon de bombardement ionique, devant la source d'agrégats ou même amenée et déposée dans le microscope. Nous disposons de 4 degrés de liberté : les translations x, y et z , ainsi que la rotation θ_z .

Ce manipulateur permet aussi de contrôler la température de l'échantillon, entre 25 et 1200K. Pour ce faire, un cryostat coaxial composé de deux tubes coaxiaux est situé au centre du bras (figure 5.4) et permet de faire circuler un flux d'azote ou d'hélium liquide. Le fluide arrive par le tube intérieur et repart, plus chaud, voire en phase gazeuse, par l'extérieur, écrantant ainsi le premier. En bout de bras, un échangeur de chaleur permet d'évacuer la chaleur de

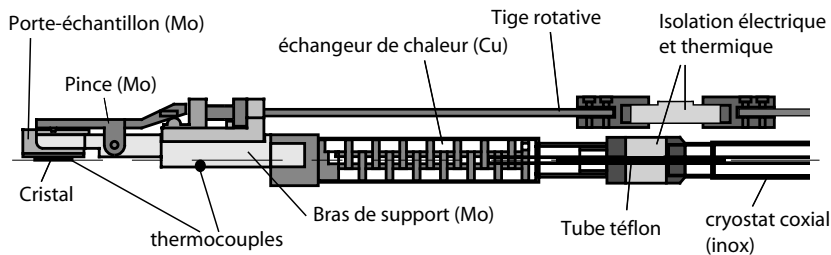


FIGURE 5.4: Coupe de l'extrémité du manipulateur.

la pince vers le fluide cryogénique et par conséquent de refroidir l'échantillon.

Pour chauffer l'échantillon, un filament provenant d'une ampoule halogène de 50W/12V est installé au milieu de la pince (figure 5.5). Nous pouvons le faire fonctionner de deux manières. Premièrement, à faible courant le rayonnement émis permet de chauffer le porte-échantillon. Si l'on désire une plus grande puissance, nous pouvons chauffer le filament jusqu'à émission électronique. En accélérant les électrons sur l'échantillon, nous le chauffons par bombardement électronique. Pour ce faire, tant le filament que l'échantillon sont isolés de la masse et l'on peut indépendamment leur imposer le potentiel désiré. Les valeurs maximales utilisées pour le chauffage sont un courant d'émission de 100mA et une différence de potentiel d'environ 500V, ce qui représente une puissance de chauffage totale d'environ 100W. Notons que le potentiel appliqué à l'échantillon permet aussi de définir l'énergie d'impact des agrégats lors de leur dépôt ; nous en reparlerons plus loin (section 5.6).

Afin de réguler la puissance de chauffage ou de refroidissement transmise à l'échantillon, il est possible de serrer ou de relâcher la pression exercée par la pince. La figure 5.5 reprend plus en détail son fonctionnement. La partie inférieure de celle-ci, solidaire du bras du manipulateur, comporte une surface bien plane sur laquelle repose la partie inférieure des ailettes de l'échantillon. La partie supérieure peut pivoter autour d'un axe, comme une mâchoire, et contient deux petits cônes qui viennent s'encastrent dans les trous percés au travers des ailettes. Ils permettent ainsi de retrouver une position constante de l'échantillon sur la pince et empêchent que celui-là ne glisse, tourne et tombe du manipulateur lorsqu'il n'est pas maintenu dans le plan horizontal (pour se mettre face au canon à ions ou à la source d'agrégats par exemple). Finalement, deux languettes souples en chromel et en alumel font contact avec les fils de mêmes matières insérés dans le porte-échantillon dans le but de mesurer la température du cristal. Notons qu'un deuxième thermocouple est soudé sur la pince elle-même. Il est donc possible de s'assurer que le manipulateur ne devienne pas trop chaud lorsque l'échantillon est recuit à haute température. Lors de ces recuits, la pince est desserrée afin de minimiser

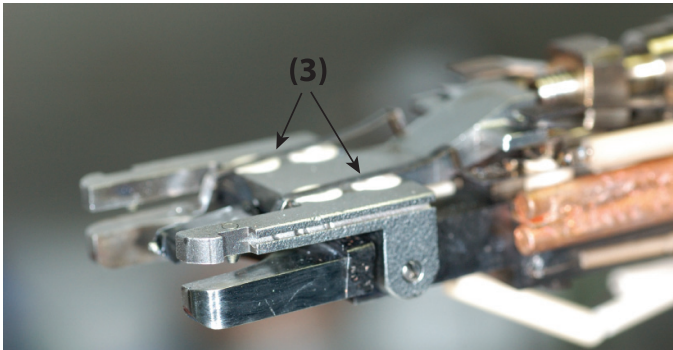
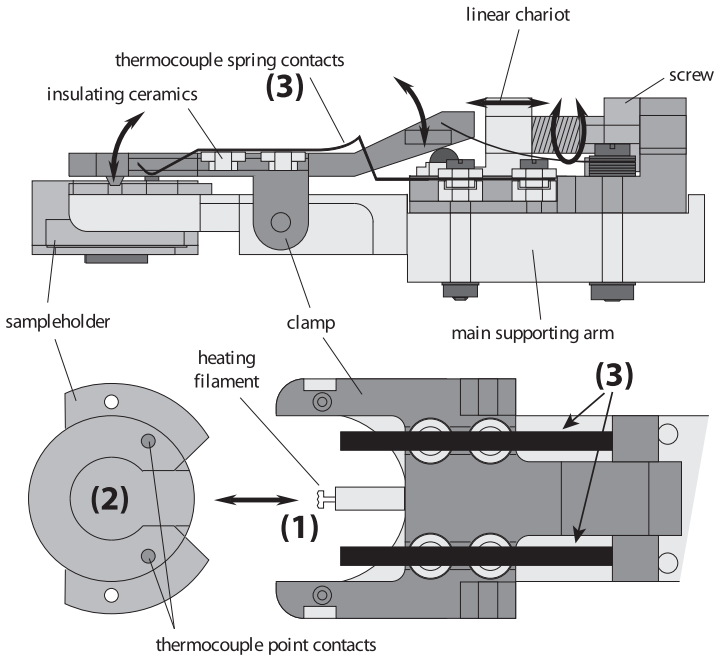


FIGURE 5.5: Pince située à l'extrémité du manipulateur. Le filament de chauffage (1) s'insère dans la cavité (2) au milieu du porte-échantillon. On distingue les ressort (3) en chromel et alu-mel qui viennent toucher les contacts correspondants du porte-échantillon pour mesurer en tout temps la température du cristal.

le contact thermique, de sorte que le chauffage soit transmis en majorité à l'échantillon. Le flux de liquide cryogénique est maintenu pour garder le manipulateur à des températures ne l'endommageant pas. Il est ainsi possible de conserver le manipulateur en dessous de 150K même lors de recuits de l'échantillon à plus de 1000K.

5.4.3 Systèmes de stockage

Dans le but de minimiser le temps pendant lequel l'enceinte, ou seulement la chambre de transfert, est mise à l'air, nous avons conçu trois dispositifs de stockage, à la fois pour des pointes et des échantillons. Cela nous permet d'en préparer assez et de les mettre sous vide, où ils resteront jusqu'à ce que nous ayons besoin de les échanger avec, par exemple, la pointe de STM si elle venait à subir des dommages irréversibles.

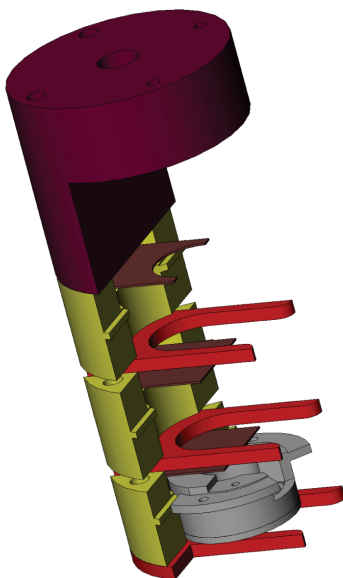


FIGURE 5.6: Système de stockage des échantillons sous vide. Un porte-échantillon est posé à l'étage inférieur et est maintenu par un ressort.

Stockage d'échantillons

Deux dispositifs quasiment identiques (figure 5.6) pour le stockage d'échantillons sont placés l'un dans la chambre principale et l'autre dans la chambre de transfert. Il s'agit de trois

" tiroirs " fixés sur une traversée linéaire qui peut s'avancer dans la chambre, ou se reculer pour laisser le passage libre pour effectuer les transferts. On peut y prendre ou y déposer des porte-échantillon à l'aide du manipulateur. Les porte-échantillon sont maintenus par une languette en cuivre-beryllium faisant office de ressort.

Stockage de pointes

Puisqu'il faut aussi parfois changer de pointe, une troisième traversée linéaire est terminée par un aimant, placé à l'horizontale, sur lequel nous pouvons stocker quatre pointes fixées dans leur porte-pointe magnétique. Etant donné qu'ils sont beaucoup plus petits que les porte-échantillon (diamètre : 3mm, respectivement 24mm), nous avons dû construire un outil dédié (figure 5.7) qui puisse se fixer au manipulateur et qui permette de les saisir aisément et de manière fiable.

Un porte-échantillon de dimensions normales est prolongé par une tige de près de 50mm terminée par une "fourchette". Cette dernière peut saisir les porte-pointes et dispose d'un rebord empêchant qu'ils ne glissent vers l'avant. Une pièce métallique orientée à 45 degrés est polie et fait office de miroir. Elle est disposée en-dessus de la fourchette pour que l'utilisateur ait un meilleur point de vue lorsqu'il doit prendre ou déposer la pointe sur le support de stockage ou dans le microscope. Lorsqu'il n'est pas utilisé, cet outil peut être déposé sur le système de stockage de la chambre de transfert, à l'étage inférieur spécialement modifié à cet effet.

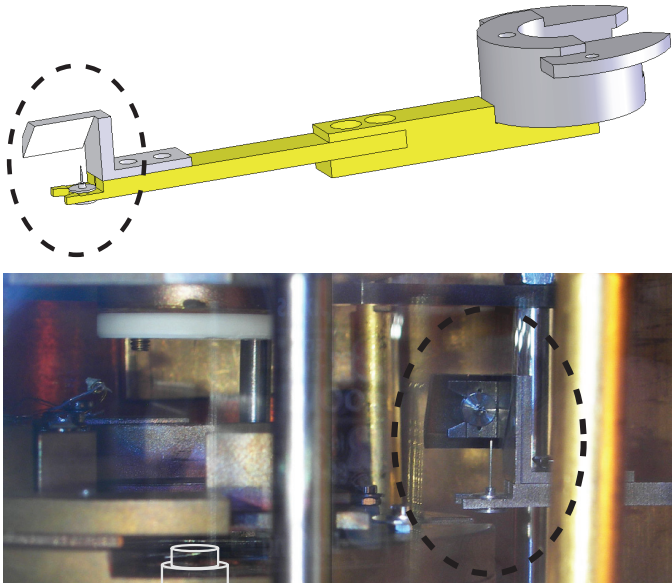


FIGURE 5.7: Schéma de l'outil de manipulation des porte-pointe, nommé la "fourchette", et photographie en situation. On distingue la pointe au bout de la fourchette ainsi que son reflet dans le miroir. Nous disposons ainsi de points de vue latéral et supérieur lorsque l'on désire enlever la pointe ou la reposer sur son support. Le tube de balayage du microscope n'est pas directement visible, mais son emplacement est schématisé en blanc sur la photographie.

5.5 Aide optique à l'approche de la pointe

L'approche de la pointe vers la surface à l'aide de l'électronique de contrôle étant un processus relativement long si elle sont trop éloignées au départ, nous avons mis en place un système optique (figure 5.8) pour visualiser avec un fort grossissement l'extrémité de la pointe et la surface de l'échantillon. Il est mobile et peut rapidement être fixé sur le bâti de la chambre du microscope ou enlevé si nous avons besoin de la place. Il est possible, à l'aide de cet outil, d'approcher visuellement la pointe à quelques dixièmes de millimètres de la surface avant de confier l'approche au système automatique, en observant à la fois la pointe et son reflet dans l'échantillon.

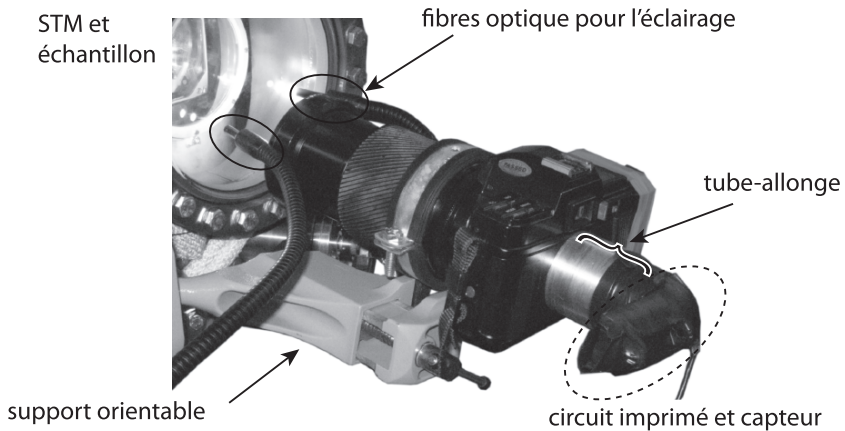


FIGURE 5.8: Dispositif servant à l'approche grossière de la pointe afin de diminuer le temps de l'approche automatique.

Le dispositif que nous avons conçu consiste en un boîtier d'appareil photo reflex (*Minolta 7000*) sur lequel est fixé un téléobjectif de 135mm de focale. Afin de permettre une mise au point rapprochée, il est couramment fait usage de bagues-allonge pour éloigner le plan-film de l'appareil. Cette modification ne permet plus une mise-au-point à l'infini, mais ce n'est pas un problème pour l'utilisation à laquelle nous destinons ce dispositif. Au-lieu d'insérer une bague-allonge entre le boîtier et l'objectif, nous avons percé le dos de l'appareil et fixé un tube métallique au bout duquel se situe le plan-film. Le circuit imprimé d'une caméra web à haute résolution a été extrait de sa coque plastique. Il est maintenu solidairement au cylindre métallique. Nous avons pris soin de placer le capteur sur l'axe optique de l'optique et perpendiculairement à celui-ci.

Ce montage a le grand désavantage de diminuer fortement l'ouverture de l'objectif et par conséquent sa luminosité. Nous l'employons donc conjointement à une source de lumière de 150W illuminant la zone d'intérêt à l'aide de fibres optiques flexibles. La résolution du capteur est de 4 millions de pixels, ce qui permet d'afficher une image en haute résolution d'une zone d'environ 8mm sur 6mm, comme le montre la figure 5.9. On voit sur le haut de l'image la réflexion de la pointe sur une surface dorée du microscope.

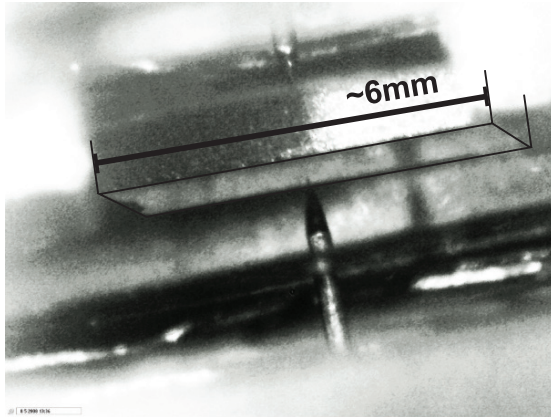


FIGURE 5.9: Exemple typique de la vue que procure l'aide à l'approche visuelle. Le diamètre de la pointe est de 0.25mm. Le cristal de TiO_2 ($6 \times 4 \text{mm}^2$) est mis en évidence.

5.6 Source d'agrégats

L'une des parties très importante dans le cadre de notre étude est la chambre contenant la source d'agrégats (figure 5.10). Il s'agit d'une enceinte montée sur des rails et reliée à la chambre de dépôt par un soufflet. Ainsi, l'extrémité du quadripôle décrit ci-après peut s'avancer en direction de l'échantillon ou être retirée afin de laisser la place dans la chambre principale pour le manipulateur (§5.4.2), l'analyseur de gaz résiduels (section 5.8) ou pour le faisceau du canon de préparation (section 5.3).

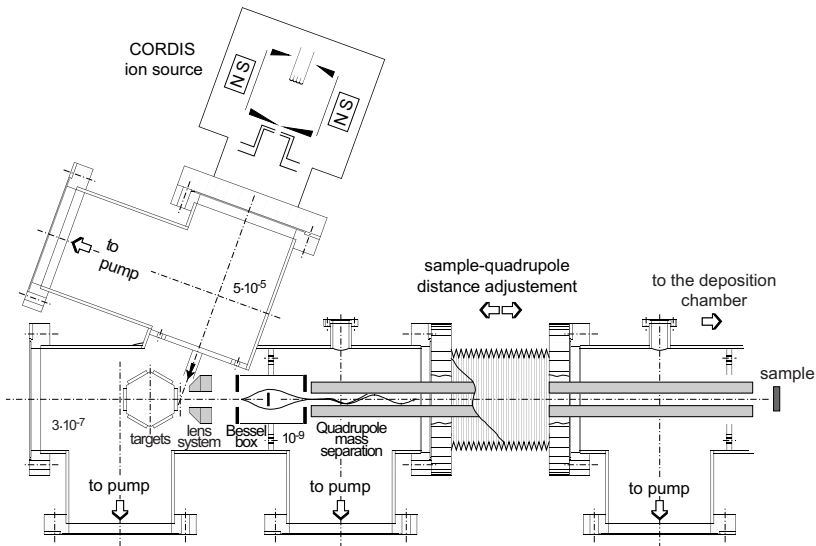


FIGURE 5.10: Schéma de la chambre de production et de sélection des agrégats.

5.6.1 Production des agrégats

Les agrégats sont produits par bombardement ionique. La source d'ions primaires est de type CORDIS (*Cold Reflex Discharge Ion Source*) et a été décrite précédemment dans la thèse de Vandoni [167]. Un plasma d'ions de gaz rare (en l'occurrence du Kr) est produit en émettant des électrons à partir de six filaments de Ta chauffés résistivement et baignant dans environ 10^{-3} mbar de krypton. Une partie des ions est extraite, focalisée par une optique électrostatique, puis accélérée sur une cible métallique par une différence de potentiel de 20kV. Le courant d'ions primaires est de l'ordre de 10mA. Lors de leur impact, leur quantité de mouve-

ment est transférée aux atomes de la cible. Des collisions linéaires en cascade en découlent, ce qui a pour conséquence de vaporiser un petit volume de la cible. Ce processus est appelé pulvérisation par bombardement ionique, ou *sputtering* (§2.1.1). Les atomes sont éjectés dans le vide, de manière isolée ou déjà sous la forme de petits agrégats. Les agrégats produits par bombardement ionique sont très chauds, à la limite de leur température d'ébullition [168].

Le taux de pulvérisation de l'or, c'est-à-dire le nombre d'atomes éjectés par ion incident, est maximal pour une énergie d'environ 100keV (figure 5.11). Si l'énergie était trop faible, seuls quelques atomes en surface seraient éjectés, alors que pour des énergies trop élevées, la cascade aurait lieu trop profondément dans la matière. La cible peut être choisie dans notre installation parmi de l'or, du fer ou de l'argent, toutes montées sur un cylindre rotatif dans lequel circule de l'eau afin de dissiper l'énergie apportée par le faisceau hautement énergétique de krypton. La puissance maximale absorbée par la cible est de 200W.

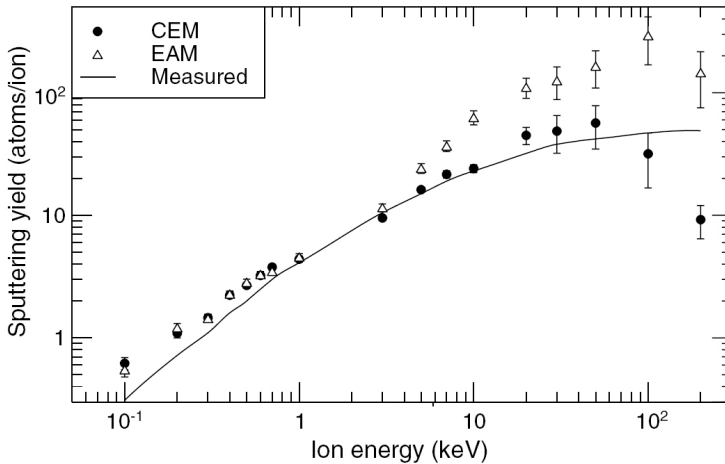


FIGURE 5.11: Taux de pulvérisation, expérimental et simulés, d'une cible d'or en fonction de l'énergie des ions incidents de Xe^+ . En fonction du système et du gaz utilisé, le taux de pulvérisation maximal se situe entre 50 et 100keV. EAM (*embedded atom method*) et CEM (*corrected effective medium*) sont deux modèles utilisés pour les simulations de dynamique moléculaire. D'après [169].

5.6.2 Guidage et sélection des agrégats

Une fois dans le vide, la petite proportion d'agrégats chargés est focalisée puis dirigée par un système de lentilles électrostatiques. Nous nous intéressons à ceux qui portent une charge positive. Le premier dispositif de tri qu'ils rencontrent est une *Bessel Box* (figure 5.10) qui

fonctionne comme filtre en charge et en énergie. Elle est de géométrie cylindrique, son axe principal se confondant avec l'axe optique du système de tri et de guidage. Une électrode centrale est placée dans l'axe du faisceau, arrêtant la course des particules neutres. Celles qui sont correctement chargées et qui ont l'énergie adéquate contournent cette électrode, puis se recentrent sur l'axe de propagation sous l'effet d'une autre électrode cylindrique qui entoure la première. Les différentes tensions appliquées à ces électrodes permettent, en plus de la charge, de sélectionner l'énergie des particules. Notre dispositif dispose d'une fenêtre en énergie de $\pm 7.5\text{eV}$.

Les cations sont ensuite dirigés à l'entrée d'un quadripôle. Ce dernier fonctionne à la fois comme guide, afin de transférer les agrégats dans la chambre de dépôt jusqu'à l'échantillon, et comme sélecteur de masse. Il est formé de quatre barres métalliques de section circulaire disposées autour d'un axe central. Le principe est de créer un profil de potentiel de sorte que les particules soient focalisées sur l'axe central du quadripôle. Si elles s'éloignent, elles sont rappelées par une force de rappel de forme $F = -k\Delta r$, ce qui conduit à un potentiel hyperbolique. Un potentiel oscillant est appliqué à chaque paire de barres se faisant face, de la forme :

$$U(t) = U_0 + V \cos(\omega t) \quad (5.1)$$

où U_0 , V et ω sont des constantes. U_0 est la valeur du potentiel sur l'axe principal du sélecteur ; la tension sur les deux paires de barres est déphasée de π . Un minimum de potentiel sur l'un des axes transverses du quadripôle correspond alors à un maximum sur l'axe perpendiculaire. En choisissant habilement les tensions U_0 et V ainsi que la pulsation ω , seules les particules répondant à un certain rapport masse-sur-charge $\frac{m}{q}$ ont une trajectoire stable et franchissent le quadripôle. Les autres sont déviées et s'écrasent sur les barres ou les parois de la chambre. V définit la masse transmise, le rapport $\frac{U}{V}$ la résolution $\frac{m}{\Delta m}$. L'électronique de contrôle de notre quadripôle nous permet de sélectionner une masse comprise entre 0 et 2800amu, ce qui correspond à des agrégats d'or compris entre le monomère et l' Au_{14} . Des informations plus détaillées sur le guidage et la sélection d'ions à l'aide de champs radiofréquence inhomogènes peuvent être trouvées dans la référence [170].

5.6.3 Mesure du courant d'agrégats

Afin de connaître le courant d'agrégats qui traverse le quadripôle, nous avons conçu une cage de Faraday (figure 5.12) qui est placée dans la chambre de dépôt. Le courant d'agrégats pourrait être directement mesuré sur l'échantillon par l'intermédiaire du manipulateur, mais le long bras ce dernier n'est pas blindé. Puisque le courant d'agrégats est inférieur à 1nA (typiquement 300pA pour l' Au_7), il est important de minimiser les perturbations élec-

tromagnétiques. La cage est fixée sur une traversée linéaire qui peut descendre pour retirer le dispositif, ou monter pour le placer face aux barres du sélecteur de masse. Elle est constituée de deux électrodes isolées de la masse : le châssis, percé d'un trou face au quadripôle de sélection en masse, et l'électrode intérieure, qui récolte les agrégats chargés. Elles sont reliés par l'intermédiaire d'un câble coaxial à une traversée UHV isolée de la masse, ce qui permet de mesurer le courant différentiel entre les deux électrodes. Le potentiel de la cage peut être choisi en fonction de l'utilisation. Nous mesurons le courant à l'aide d'un électromètre *Keithley 617* avec une précision de $\pm 0.1\text{pA}$ dans la gamme de mesure utilisée.

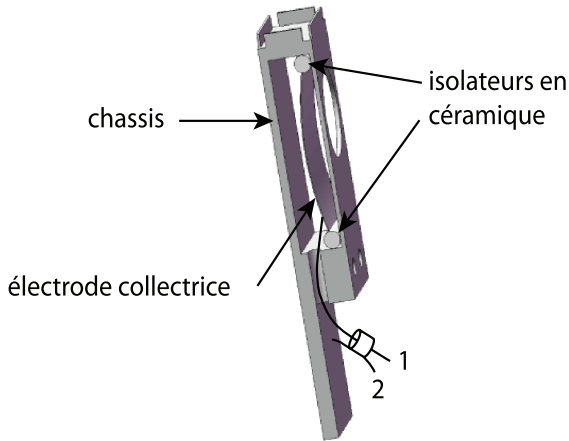


FIGURE 5.12: Illustration de la cage de Faraday. Les côtés du châssis (ouverts ici pour plus de clarté) sont fermés par des feuilles de tantale soudées. L'électrode de collecte est reliée à l'âme (1) du câble coaxial et la cage à sa gaine (2). Deux cylindres en céramique les isolent l'une de l'autre.

Un logement en forme de tour se trouve au sommet de la cage de Faraday. Nous l'avons prévu pour y placer deux petites cibles d'or et de fer ($6\times 6\times 2\text{mm}$) que nous pouvons bombarder à l'aide d'ions énergétiques d'argon provenant du canon de nettoyage présenté en 5.3. En plaçant l'échantillon à proximité de ces cibles, il est possible d'y déposer rapidement des particules, non sélectionnées en taille, de ces deux matériaux pour des expériences futures. On comprend aisément l'intérêt de pouvoir choisir le potentiel des cibles afin de déterminer l'énergie d'impact des ions servant au bombardement.

5.6.4 Dépôt

Lorsque les conditions de dépôt ont été atteintes et le courant déterminé, la cage de Faraday est retirée et nous plaçons l'échantillon en face des barres du quadripôle, puis commençons le

dépôt. L'énergie d'impact des agrégats est définie par la différence de potentiel entre la cible et l'échantillon, à laquelle il faut ajouter l'énergie des particules lors de leur extraction de la cible :

$$E_{\text{impact}} = E_{\text{initiale}} + q(V_{\text{cible}} - V_{\text{éch}}) \pm 7.5 \quad (5.2)$$

Les particules sont en grande majorité ionisées une seule fois. La charge q prend donc la valeur e de la charge de l'électron. Une fois le temps écoulé, nous vérifions à nouveau le courant d'agrégats à l'aide de la cage de Faraday et corrigeons si nécessaire l'estimation du nombre de particules déposées. Le recouvrement estimé est donné par la relation suivante :

$$\theta_{\text{estimé}} = \frac{\left\{ (I \cdot t) \cdot \frac{1}{e} \right\} \cdot n}{\rho_S \cdot S} \quad (5.3)$$

La partie entre parenthèses du numérateur représente le nombre de charges déposées, celle entre accolades le nombre d'agrégats, alors que le numérateur en entier représente le nombre total d'atomes, puisque n est la taille de l'agrégat. La densité surfacique ρ_S est choisie comme le nombre d'atomes d'or présents sur la surface d'Au(111), à savoir $1.39 \cdot 10^{15} \frac{\text{atomes}}{\text{cm}^2}$ et la surface S est celle sur laquelle se déposent des agrégats. Elle correspond à la tache produite par le faisceau. Celui-ci a un diamètre d'environ 6mm à l'endroit de l'échantillon, soit une surface de 0.28cm^2 . La figure 5.13 donne une base de calcul pour le temps de déposition à effectuer en fonction du recouvrement souhaité et du courant d'agrégats.

5.6.5 Pression de gaz dans les enceintes

Le fonctionnement de la source d'agrégats nécessitant une pression de gaz rare relativement importante (de l'ordre de 10^{-3}mbar), il est très important de disposer de plusieurs étages de pompage différentiel (figure 5.10), afin que la pression de base dans la chambre de dépôt reste aussi faible que possible ($< 10^{-9}$). L'inévitable augmentation de pression dans la chambre principale lors de l'utilisation de la source provient en majorité de gaz rare, non réactif. Cependant, il peut quand même adsorber sur la surface si elle est maintenue à basse température. Le krypton a été choisi comme gaz de bombardement parce qu'il est relativement lourd, a un faible coefficient d'adsorption et est inerte.

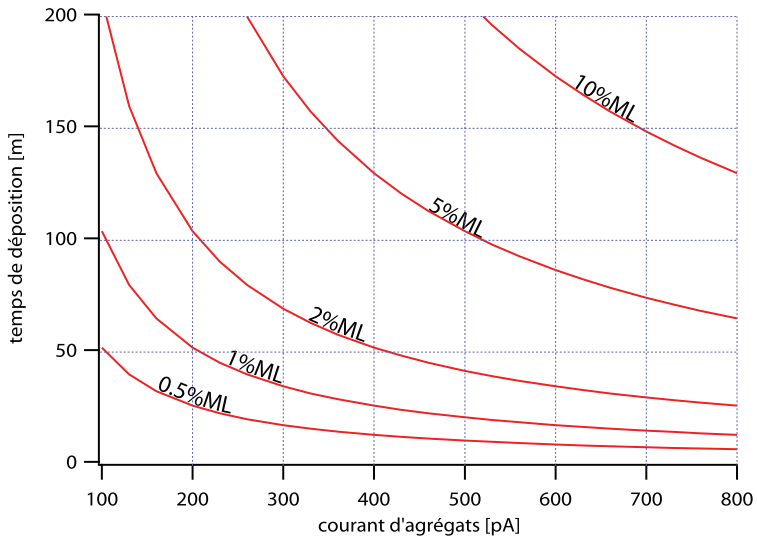


FIGURE 5.13: Temps de déposition en fonction du courant d'agrégats pour différentes valeurs de recouvrement. Les courbes sont calculées pour Au_1 . Si l'on désire déposer des agrégats Au_n , il suffit de diviser le temps obtenu par n .

5.7 Analyse morphologique : STM

Le microscope à effet tunnel conçu et utilisé dans le cadre de cette thèse est une évolution du dispositif utilisé précédemment par Convers [16]. Nous avons utilisé l'enceinte à vide existante ainsi que la majorité des éléments présents. Seul le cœur du microscope, à savoir la partie contenant le système d'approche pointe/échantillon et la tête de balayage, a été entièrement reconstruit. Nous allons décrire ici ce qui n'a que peu été modifié, alors que la grande partie du travail, à savoir la conception du nouveau STM, sera décrite au chapitre 6.

L'enceinte est grossièrement composée d'un tube à axe vertical de 300mm de diamètre intérieur dont la flasque supérieure est le support de tout le microscope. Les cryostats, ainsi que le STM lui-même y sont suspendus. Une sortie latérale, munie d'une vanne tiroir tout-métal permet de coupler cette chambre à la chambre de transfert afin d'opérer un échange de pointe ou d'échantillon. Une deuxième sortie donne accès au système de pompage, alors que deux traversées coaxiales situées à la base de l'enceinte connectent les signaux du courant tunnel I_t et de la tension de contre-régulation V_z . La pression dans l'enceinte est mesurée sur sa flasque inférieure.

5.7.1 Cryostats

Le dispositif a été construit dans le but de faire des mesures à des températures comprises entre 4 et 300K. Afin de refroidir l'échantillon et l'ensemble du microscope, nous disposons de deux cryostats concentriques agencés de la manière suivante. Le premier est un récipient cylindrique placé dans la partie supérieure de l'enceinte. Il est prolongé par un cylindre creux qui peut être fermé à son extrémité. Ce récipient peut contenir 5.2 litres d'azote liquide et constitue le premier étage du système de refroidissement. Il fonctionne comme écran thermique pour le deuxième étage. Celui-ci est inséré dans la partie inférieure, dans le tube d'extension. Il peut être rempli d'environ 3 litres d'azote ou d'hélium liquide. Il est prolongé lui aussi par un tube dans lequel sont vissés le microscope et son support, ce que nous appelons le bloc STM. Il y a plusieurs raisons à la présence des deux cryostats. La première est le fait que la puissance rayonnée par un corps répond à la relation de Stefan-Boltzmann :

$$P[W] \propto \epsilon \sigma T^4 \quad (5.4)$$

où T est la température en Kelvin, σ la constante de Planck et ϵ l'émissivité. Les parois de la chambre à vide sont aux environs de 293K. Le cryostat extérieur, rempli d'azote liquide, est à environ 77K. Il rayonne donc environ 210 fois moins que les parois de la chambre. L'hélium liquide ayant une très faible capacité calorifique ; il s'évapore d'autant plus rapidement que le flux d'énergie qu'il reçoit est important. Le cryostat le moins froid sert donc d'écran

thermique au second. La deuxième raison à la présence de deux cryostats est que lors de leur évaporation les fluides cryogéniques produisent des bulles, dont la quantité est proportionnelle aux pertes du cryostat. Les vibrations produites sont transmises au microscope. Les pertes thermiques du cryostat intérieur sont limitées par le cryostat extérieur. Il est possible de pomper sur le cryostat extérieur afin d'évaporer de l'azote liquide. Ce processus, endothermique, abaisse la température du fluide au point de le solidifier. Le cryostat extérieur refroidit et son rayonnement diminue. L'ébullition de l'azote disparaît et celle de l'hélium liquide est diminuée.

Lorsque l'on désire refroidir le bloc STM, les deux cryostats sont remplis d'azote liquide. Une fois la température minimale atteinte, le récipient intérieur est vidé, puis rempli d'hélium liquide. Deux portes coulissantes, l'une sur chaque cryostat, peuvent être actionnées par des manipulateurs externes. Une fois ouvertes, nous pouvons pénétrer avec le manipulateur au cœur du microscope afin d'y placer ou retirer une pointe ou un échantillon. Lors des mesures à basse température, ces portes sont fermées.

De même qu'il est possible de refroidir l'échantillon, nous avons voulu qu'il y ait une possibilité de réchauffer le STM si le besoin s'en faisait sentir. Dans ce but, nous avons inséré une résistance d'environ $3k\Omega$ dans l'une des pièces en cuivre du bloc STM. Elle est noyée dans une gangue de colle *Epotek H77* non conductrice. Nous pouvons ainsi chauffer le microscope par effet Joule.

5.7.2 Bloc STM

Le bloc du STM est composé de deux parties, principalement en cuivre, le support et le bloc à proprement parler (figure 5.14). Le support est vissé à l'extrémité du tube fixé sous le cryostat intérieur et se trouve donc à la même température. Le bloc repose quant à lui sur ce support par l'intermédiaire de trois pieds de forme conique afin de le centrer et de retrouver d'une fois sur l'autre la même position dans l'enceinte. Cependant, lorsque nous voulons mettre le microscope en conditions de mesures, le bloc est soulevé à l'aide de trois ressorts fixés à la flasque supérieure de la chambre. Ceux-ci peuvent être plus ou moins tendus, afin de régler la hauteur du bloc. Lorsqu'il est ainsi suspendu, le bloc doit quand même être refroidi, alors même qu'il n'est plus en contact direct avec le cryostat. Plusieurs dizaines de fils d'or de $100\mu\text{m}$ de diamètre et d'environ 25mm de long relient ces deux corps, afin d'assurer un transfert thermique suffisant. De plus, une trentaine de fils transmettent les signaux électriques nécessaire au pilotage du STM. Puisqu'ils sont aussi fixés au cryostat extérieur, ils sont majoritairement en inox gainé de Téflon. Ce choix s'est imposé afin de transmettre un minimum de chaleur du cryostat extérieur, à 77K, à l'intérieur lorsqu'il est refroidi à l'hélium liquide. En effet, l'inox possède un faible coefficient de conduction thermique. Finalement,

deux diodes silicium de mesure de température sont fixées, l'une sur le bloc, l'autre sur le tiroir du porte-échantillon. Elles sont reliées au support par huit fils en cuivre gainé de Kapton de $50\mu\text{m}$. Sur le support, quatre prises regroupent tous les contacts électriques ce qui permet une manutention aisée de la tête du microscope lors de son démontage.

Sur le bloc se trouve le système de positionnement et de maintien de l'échantillon. Fixés au bloc, trois moteurs en piézocéramiques de cisaillement supportent un tiroir mobile. Trois lamelles de saphir sont collées au sommet des piézos, ainsi que sous la pièce mobile, nommée "tiroir du porte-échantillon" dans la figure 5.14(b) et (c). Il est possible de déplacer le tiroir dans le plan perpendiculaire à la pointe du STM, et par conséquent de choisir la zone de la surface qui sera imagée. Le tiroir est isolé de la masse de la chambre et relié à l'électronique de contrôle afin de définir la tension de biaisage de l'échantillon.

Un système de pince à ressorts permet de serrer l'échantillon et son tiroir fermement contre le bloc lorsque l'on désire prendre des mesures, alors qu'un piston pneumatique peut l'ouvrir pour effectuer un changement d'échantillon ou de pointe.

L'intérieur du bloc contient toute la tête de balayage du microscope ainsi que le système d'approche grossière. Cet assemblage complexe a été construit durant la thèse et est présenté au chapitre 6.

5.7.3 Isolation mécanique

La microscopie à effet tunnel permet d'imager des surfaces à l'échelle atomique. Il est donc primordial d'assurer une stabilité de la distance pointe-échantillon inférieure à 10^{-12}m si l'on veut un rapport signal-sur-bruit sur le courant tunnel de l'ordre de 10%. Les sources de vibrations sont nombreuses sur un tel dispositif. Elles s'étendent des pompes en fonctionnement aux vibrations structurelles du bâtiment en passant par les ondes acoustiques.

Le choix du design du microscope ainsi que des matériaux de construction tend vers une construction compacte et massive, de sorte que les fréquences propres du STM soient le plus possible éloignées de la plage de fréquences de fonctionnement. Nous en reparlerons au chapitre 6. Cette approche est toutefois limitée et il est nécessaire de placer l'ensemble du microscope sur un système d'amortissement. Il faut alors trouver un bon compromis entre séparation mécanique et transfert thermique entre les cryostats et l'échantillon. Voici les différentes sources de vibrations et les méthodes employées pour tenter de réduire leurs effets :

Pompes en fonctionnement : qu'elles soient à palettes ou turbomoléculaires, les pompes sont composées de pièces mécaniques en rotation. Dès lors, elles vibrent et les fréquences qu'elles produisent se propagent à toute l'enceinte à vide par l'intermédiaire de ses parois. Pour remédier à ce problème, les pompes à palettes - les plus bruyantes

- ne se trouvent pas dans le laboratoire, mais au sous-sol et de longs tuyaux de grande section remontent jusqu'aux pompes turbomoléculaires. Celles-ci doivent à tout prix être attachées directement à la chambre, sous peine d'augmenter le volume à pomper et de diminuer les constantes de temps du pompage. Seule une pompe ionique est fixée sur l'enceinte du microscope. Cette dernière peut être découplée du reste de la chambre et déplacée sur des rails (figure 5.1). Elle est alors positionnée au milieu d'une table en béton de 1600kg, de plus de 200mm d'épaisseur, à laquelle tous les câbles électriques sont fermement maintenus.

Vibrations du bâtiment : quatre pieds *Newport I2000* à flux d'air laminaire soulèvent la table et l'enceinte du STM. Les fréquences structurelles du plancher et celles induites par les pompes sont rapidement atténuées. A partir de 10Hz, la transmission est déjà inférieure à 1%. La fréquence propre de ce système est d'environ 0.5Hz.

Vibrations de l'enceinte : bien qu'une grande partie des vibrations ait déjà été fortement réduite, un étage d'amortissement supplémentaire est installé. L'enceinte elle-même vibre, de même que les cryostats, surtout lorsque le fluide cryogénique s'évapore, produisant des bulles. Le bloc STM est suspendu par trois ressorts de plus de 600mm à la flasque supérieure de la chambre. Le choix de leur longueur permet d'augmenter l'atténuation de vibrations de fréquence supérieure à quelques Hertz. Pour diminuer la constante de temps de l'amortissement, des ailettes métalliques verticales sont fixées sur le pourtour du bloc STM mobile (figure 5.14). Ces ailettes bougent, avec le bloc, entre des aimants en CoSm qui sont solidaires de la partie fixe. Ainsi, lors de chaque mouvement du cœur du microscope, un courant de Foucault est créé dans les ailettes et une force de Lorentz s'exerce à l'encontre de leur mouvement. On parle d'atténuateurs par courant de Foucault (ou *Eddy Current Dampers*).

Ondes acoustiques : les ondes sonores arrivant contre l'enceinte perturbent la stabilité des mesures et diminuent la qualité des images obtenues. Pour remédier à ce problème, l'ensemble de l'enceinte reposant sur la table à coussins d'air peut être entourée d'une boîte revêtue, à l'intérieur d'une mousse structurée, à l'extérieur d'une feuille métallique reliée à la masse. Cette cage fonctionne donc à la fois comme chambre anéchoïde et comme cage de Faraday.

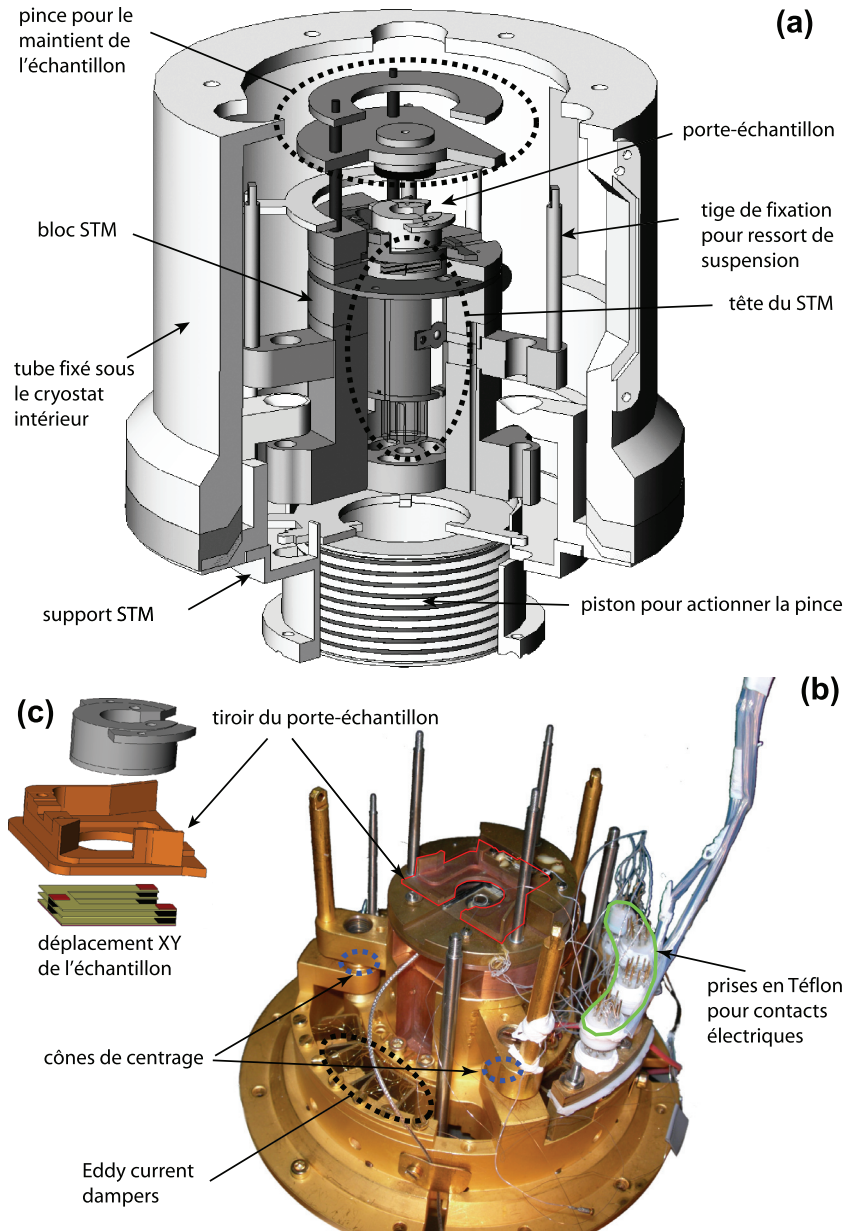


FIGURE 5.14: (a) coupe partielle du bloc STM placé dans l'écran thermique, sous le cryostat intérieur. (b) photographie du système à nu. (c) détail du système de déplacement de l'échantillon.

5.7.4 Performances

Nous avons parlé des différents éléments permettant de maintenir des conditions idéales pour l'acquisition de données. Leurs performances sont passées en revue dans les paragraphes suivants.

Système de refroidissement

Si l'on désire abaisser la température du microscope et de l'échantillon à l'aide d'azote liquide, il suffit de 4 à 5 heures pour atteindre une température stable d'environ 79K (figure 5.15). Nous pouvons alors vider le cryostat intérieur et le remplir d'hélium liquide, ce qui permettra de descendre la température du bloc et de l'échantillon jusqu'à un minimum de 7.7K en un peu moins de 3 heures supplémentaires. Ceci fait, il est possible de mesurer la puissance de chauffage transmise au cryostat intérieur en observant le flux d'hélium gazeux qui en sort. Le tableau 5.1 résume les propriétés des deux cryostats. Plus d'informations peuvent être trouvées dans les travaux de thèse de Jödicke [15] et Convers [16].

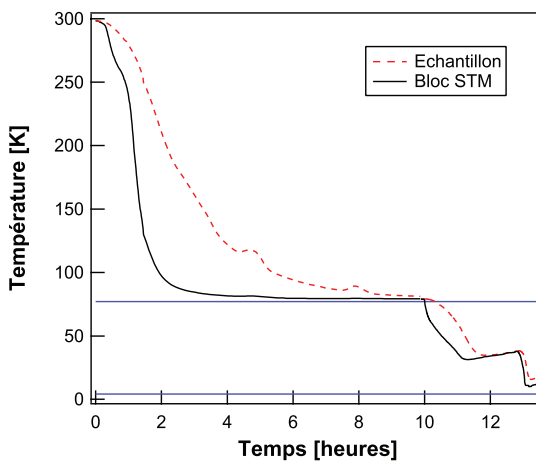


FIGURE 5.15: Mesure de la température du bloc STM et du tiroir pour pe porte-échantillon lors d'un refroidissement à l'aide d'azote liquide, puis avec de l'hélium dans le cryostat intérieur. D'après [16].

Conditions de vide

Lorsque le microscope n'est pas utilisé, son enceinte est simplement pompée par la pompe ionique, après une phase de mise sous vide où nous ouvrons la vanne communicant avec la

Volume des cryostats	LN ₂	5.2 l
	LHe	3 l
Température minimum	du bloc	7 K
	du tiroir	7.7 K
Puissance absorbée par les cryostats	LN ₂	15 W
	LHe bloc libre	50 mW (50 l _{gaz} /h)
Temps estimé entre 2 remplissages	LN ₂	30 h
	LHe bloc libre	54 h

TABLE 5.1: Propriétés du système de refroidissement.

chambre de transfert pour utiliser la pompe turbomoléculaire qui y est fixée. Vanne fermée, sans refroidir les cryostats, le vide dans l'enceinte est de 10^{-10} mbar. Lorsque les cryostats sont refroidis, la pression à la base de l'enceinte du STM est de 10^{-11} mbar. La pression est encore plus faible à l'intérieur même des cryostats, là où se trouve l'échantillon. En effet, l'échantillon est entouré de pièces métalliques à une température inférieure à 10K. Le *sticking coefficient* de presque toutes les molécules est proche de l'unité et par conséquent leur pression partielle est quasiment nulle. Seuls l'hydrogène et l'hélium n'adhèrent pas bien et constituent la majorité des gaz résiduels.

5.8 Analyse chimique : RGA et sniffer

En complément à l'analyse morphologique de l'échantillon, nous désirons avoir accès à des informations sur l'activité catalytique du système Au/TiO₂. Il nous faut donc un moyen de mesurer les gaz qui en désorbent. Pour ce faire, nous nous sommes inspirés du dispositif expérimental utilisé par Judai [171]. Nous avons installé un analyseur de gaz résiduel (ou RGA, pour *Residual Gaz Analyser*) *Prisma200* de la maison *Pfeiffer Vacuum* sur une flasque montée sur une traversée linéaire permettant de le retirer du trajet du manipulateur ou au contraire de l'avancer en direction de l'échantillon.

5.8.1 Renifleur

Afin de récolter la majorité des gaz désorbant de la surface, nous avons conçu un renifleur ou *sniffer* qui est fixé autour du RGA. Une illustration de cet assemblage est représentée dans la figure 5.16. Il est constitué d'un tube en inox dont le diamètre intérieur épouse la forme du RGA et qui s'étend en direction de la surface. Une ouverture d'un diamètre de 4.9mm est percée à son bout et peut être positionnée à distance choisie de la surface, du contact à plusieurs dizaines de millimètres. L'extrémité du renifleur est en forme de cône pour deux raisons. Premièrement, les molécules de gaz partant de l'échantillon et qui ne passent pas par le trou sont déviées loin de l'échantillon pour ne pas être diffusées à nouveau en direction de celui-ci. Deuxièmement, cela permet d'amener du gaz sur l'échantillon par l'intermédiaire de deux capillaires qui longent le renifleur et sont coudés à leur extrémité. Le faible angle qu'ils font avec la surface permet de délivrer le gaz sur l'échantillon de manière plus précise et localisée que s'ils étaient parallèle à celle-ci. Ces fins tubes traversent la flasque qui supporte l'analyseur et sont reliés à des vannes solénoïdes pulsées, série 099 de *General Valve*. Elles sont pilotées par un contrôleur *Iota One* du même constructeur. Lors de nos expériences (chapitre 8), elles ne pouvaient être actionnées que de manière synchrone. Un nouveau dispositif permettra sous peu de les ouvrir indépendamment l'une de l'autre. Le temps d'ouverture de chaque valve ainsi que sa fréquence sont réglés à l'aide du contrôleur. Nous pouvons donc amener des réactants sur la surface de manière contrôlée en temps afin d'obtenir des informations quant à la dynamique de la réaction chimique catalysée par l'échantillon. La pression de gaz en amont de chaque vanne peut varier entre 0 et 1000mbar. La valeur généralement employée est de 300mbar.

Afin de récupérer la plus grande quantité possible de gaz, le renifleur est fixé de façon hermétique à la flasque supportant le RGA. Ainsi, la seule ouverture vers la chambre est l'orifice situé face à l'échantillon. Le volume intérieur, d'environ 75cm³, doit être pompé efficacement pour abaisser la constante de temps de pompage du système et permettre d'analyser la

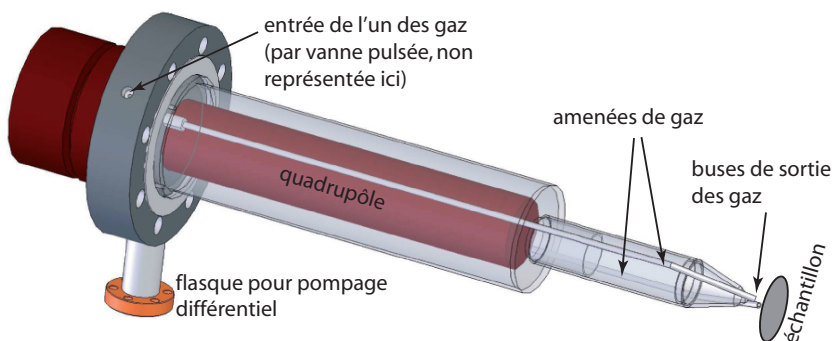


FIGURE 5.16: Schéma de l'analyseur de gaz résiduels muni de son renifleur.

dynamique de la réaction. Pour cette raison, une pompe turbomoléculaire l'évacue par l'intermédiaire d'un trou de 17mm de diamètre percé à l'arrière du RGA.

Ce dispositif a un inconvénient majeur : les capillaires qui délivrent le gaz sur la surface sont relativement longs et étroits, et comportent un coude à angle droit au niveau de la flasque. A cause de la diffusion des molécules le long des parois, des obstacles à l'écoulement linéaire et des interactions entre particules, le profil du pulse de gaz est étalé durant son cheminement. Il serait intéressant de conserver un flanc montant très abrupte, afin de pouvoir observer le temps de réponse de la réaction catalytique.

Dans le but de contrôler plus précisément la libération de gaz sur la surface, il serait avantageux de disposer de vannes miniaturisées dont l'orifice se trouverait au plus près de l'échantillon. Ce dispositif est actuellement en phase de développement au sein de notre groupe et remplacera les actuelles vannes pulsées et capillaires s'il s'avère concluant.

5.8.2 Simulation

Nous avons simulé l'évolution d'un pulse de gaz le long du chemin qu'il emprunte, de la vanne jusqu'au détecteur de gaz, à l'aide du logiciel *Igor Pro 5.04*¹. Le programme que nous avons écrit se compose de plusieurs modules qui calculent la forme du pulse au niveau de la vanne pulsée, après la capillaire, dans la chambre principale, puis dans le renifleur. Nous allons les décrire plus précisément ci-dessous. Les résultats de la simulation ont été comparés avec trois courbes expérimentales obtenues pour des pulses d'hélium, d'azote et d'argon. Le temps d'ouverture de la vanne était à chaque fois de 190 μ s. Nous pouvons varier différents paramètres d'entrée de la simulation, comme la température du gaz, la masse des molécules,

1. <http://www.wavemetrics.com>

les taux de pompages ou la longueur effective de la capillaire, afin de coller au plus près aux courbes réelles.

Forme du pulse au niveau de la vanne pulsée

Bien que le temps d'ouverture de la vanne soit contrôlé par un signal électrique de forme carrée, il est évident que le gaz ne traverse pas la vanne avec un même profil temporel. Les débuts et fins de rampe sont adoucis. La courbe a des flancs se rapprochant plus de deux sigmoïdes. Les temps d'ouverture que nous utilisons expérimentalement sont généralement compris entre 170 et 500 μ s, ce qui fait que le plateau à flux maximal n'est pas très long. Nous avons donc modélisé le profil par une gaussienne, qui se rapproche assez bien de la forme souhaitée et qui est de plus facilement paramétrable. La largeur à mi-hauteur (*FWHM*) pour la simulation a été imposée à 150 μ s. La fonction décrivant le nombre de particules délivrées par la vanne à l'instant t vaut ainsi :

$$n_{pulse}(t) = \frac{a\Delta t}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.5)$$

La coefficient a exprime le nombre total de molécules contenues dans le pulse et σ est relié à la largeur à mi-hauteur par $FWHM = 2.354\sigma$.

Forme du pulse à la sortie de la capillaire

Deux approches différentes ont été utilisées. Le modèle de propagation dans la capillaire est le même dans les deux cas. Nous avons considéré que les molécules traversent le tube, de longueur paramétrable, en fonction de leur vitesse. Ceci ne tient pas compte des phénomènes de diffusion sur les parois, de rétro réflexion, ni même des chocs entre les molécules elles-mêmes. Nous avons simplement estimé la forme du pulse en calculant le temps de passage dans la capillaire en se basant sur une distribution de Boltzman des vitesses :

$$n_{cap}(t) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \frac{L^2}{\Delta t^2} \exp\left(-\frac{mL^2}{2k_B T \Delta t^2}\right) \quad (5.6)$$

où L est la longueur de la capillaire et m la masse de la molécule de gaz. Δt est l'intervalle de temps choisi pour la simulation. Il est à noter que la longueur de la capillaire nécessaire pour faire correspondre la simulation aux mesures expérimentales est de plusieurs fois la longueur réelle. Ceci s'explique principalement par le fait que les hypothèses sur les trajectoires des molécules, mentionnées ci-avant, ne sont pas réalistes. Le chemin effectif des molécules est donné par leurs collisions avec les parois et entre elles.

La première approche considère que toutes les molécules de gaz sont introduites dans la capillaire à l'instant $t = 0$ et il n'y a donc pas de modifications à apporter à la distribution 5.6.

La deuxième approche, plus réaliste, regarde l'évolution d'un pulse de gaz délivré par la vanne, de forme gaussienne. A chaque pas temporel de la simulation, nous avons calculé la forme qu'aurait un pulse de gaz traversant la capillaire selon le modèle précédent, mais avons pondéré ce résultat par le nombre de particules libérées à cet instant par la vanne pulsée. En sommant ces courbes individuelles, nous obtenons une courbe plus réaliste, illustrée à la figure 5.17.

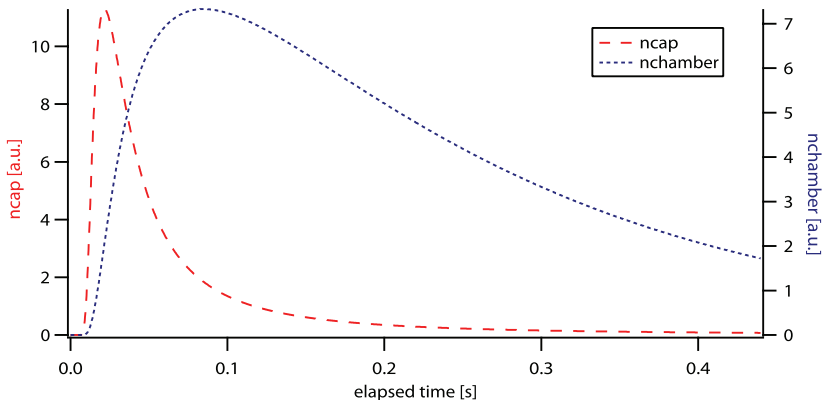


FIGURE 5.17: Forme d'un pulse de gaz à la sortie de la capillaire lors de l'utilisation du modèle le plus complet (n_{cap}) et son évolution dans la chambre en tenant compte du pompage de cette dernière ($n_{chamber}$).

Passage des molécules de gaz par la chambre principale

Les molécules qui sortent de la capillaire sont dirigées sur l'échantillon. Une partie d'entre elles est diffusée directement dans le renifleur alors que le reste se dilue dans la chambre principale et augmente la pression résiduelle. Si l'on estime que les molécules entrant en contact avec l'échantillon adsorbent temporairement puis sont diffusées en $\cos^2(\theta)$, nous pouvons définir à partir de considérations géométriques de notre dispositif la proportion de molécules qui pénètrent directement dans le renifleur. Le positionnement du sniffer face à l'échantillon est relativement difficile à reproduire d'une fois sur l'autre et dépend fortement de l'utilisateur. Cependant, dans des conditions normales d'utilisation, plus de 75% des molécules devraient être directement réfléchies à l'intérieur. Celles qui vont dans la chambre pourront par la suite revenir dans le sniffer, mais nous avons remarqué qu'elle sont si peu nombreuses que ce facteur de réflexion n'a pas une grande importance tant que l'on s'intéresse, qualitativement, à la forme de la courbe et non pas à la quantité exacte de molécules qui la composent. Cepen-

nant, elles sont nécessaire pour expliquer la queue du pulse. Nous avons donc fait l'hypothèse que la pression locale du gaz à proximité de l'échantillon est plus importante que la pression moyenne dans la chambre. Un facteur multiplicatif dont nous reparlerons ci-après a été introduit dans la simulation pour tenir compte de cette hypothèse.

Forme du pulse dans la chambre

Afin de déterminer la pression dans la chambre, nous effectuons itérativement un bilan du nombre de particules qui y arrivent pendant chaque intervalle de temps et de celles qui en partent, retirées de l'enceinte par le pompage. Nous pouvons exprimer la variation du nombre de particules à l'itération i comme :

$$\delta n_{ch}[i] = (1 - R)n_{cap}[i] - n_{ch}[i - 1] \cdot S \cdot C_S \quad (5.7)$$

Les n_j indiquent le nombre de molécules dans le volume j . Le coefficient $(1 - R)$ est la proportion de particules qui restent dans la chambre et S le taux de pompage. Le coefficient de pompage C_S tient compte de l'efficacité de pompage des pompes turbomoléculaires pour les différentes molécules. Il vaut 1 pour l'argon, 0.95 pour l'azote ainsi que pour le CO et 0.81 pour l'hélium. Le paramètre indiquant le nombre de particules dans le pulse de gaz ($a = 2.5 \cdot 10^{10}$) a été ajusté pour faire correspondre l'augmentation de pression observée dans la chambre à celle calculée à l'aide de la relation précédente (de l'ordre de $2 \cdot 10^{-8}$ mbar).

Forme du pulse dans le renifleur

Nous procédons de même manière pour déterminer la quantité de molécules présentes à chaque instant t dans le renifleur. Cependant le bilan comporte une plus grande quantité de termes.

Les molécules qui entrent proviennent directement de la capillaire par une équation de même type que 5.7 à ceci près que le premier coefficient est cette fois égal au taux de réflexion (nous avons choisi $R = 0.8$). Les molécules peuvent aussi venir de la chambre, puisqu'une partie du pulse de gaz y a été relâché. Nous calculons ce terme à l'aide du nombre de collisions de molécules sur une surface équivalente à l'ouverture entre la chambre et le renifleur. Le facteur multiplicatif tenant compte de l'inhomogénéité de la pression dans la chambre est utilisé dans cette expression. De l'autre côté de la balance se trouvent deux termes. Premièrement, certaines molécules peuvent ressortir en direction de la chambre. Ce terme est le pendant direct de celui que nous venons de mentionner. Il peut devenir important si la pression dans le renifleur est très élevée face à celle régnant dans la chambre. Finalement, le sniffer est pompé différemment par une pompe turbomoléculaire. Le conduit qui les relie limite la conductance et il serait faux de considérer le taux de pompage comme celui de la pompe. Nous avons

plutôt tenu compte du diamètre de l'ouverture percée à l'arrière du renifleur et de la vitesse moyenne des particules de gaz à température T :

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}} \quad (5.8)$$

Ainsi, plus la masse de la particule est élevée, moins grande sera sa vitesse moyenne. La pression partielle de ce gaz va donc diminuer plus lentement dans le sniffier. Le comportement de la simulation est illustré à la figure 5.18.

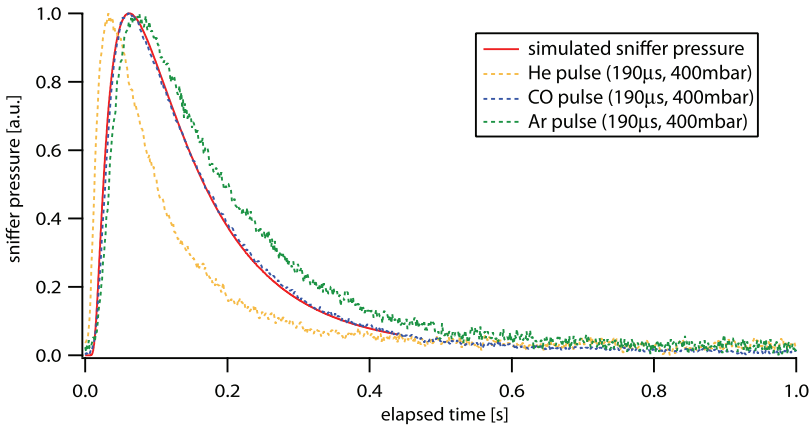


FIGURE 5.18: Simulation de l'évolution d'un pulse de gaz. Toutes les courbes ont été normalisées. Les paramètres pour le calcul (courbe continue) sont les suivants. Le pulse d'origine est de forme gaussienne et son évolution via la capillaire a été calculée avec la méthode la plus complète. Le facteur de réflexion vaut 0.8, la température est de 300K et la masse du gaz (CO) vaut 28amu.

La courbe simulée correspond très bien à la mesure expérimentale de CO lorsque la longueur effective de la capillaire est de 900mm, alors qu'elle est d'environ 200mm dans la réalité. De plus, la pression partielle de CO au niveau de l'ouverture du sniffier est considérée comme valant 300 fois la pression partielle moyenne dans la chambre afin que la décroissance du pulse ne soit pas trop rapide.

Lorsque l'on modifie les paramètres d'entrée de la simulation pour correspondre à un autre gaz, le profil du pulse nouvellement calculé s'approche de la valeur expérimentale, mais il n'y correspond pas aussi bien. Cela se voit à la fois sur la position du maximum et la queue du pulse. Le cas de l'hélium est montré sur la figure 5.19, celui de l'argon sur la figure 5.20. L'influence de la masse atomique joue sur la position du maximum et est correctement estimée. La forme de la queue est fortement dépendante du coefficient de pompage, tant de la chambre principale que du renifleur. Son effet se voit sur les deux pulses.

Les résultats obtenus montrent que le modèle est cohérent avec les données expérimentales et l'on s'en satisfera dans le cadre de cette thèse. Il pourra être utilisé pour analyser des mesures de l'activité chimique des échantillons telles celles présentées au chapitre 8.

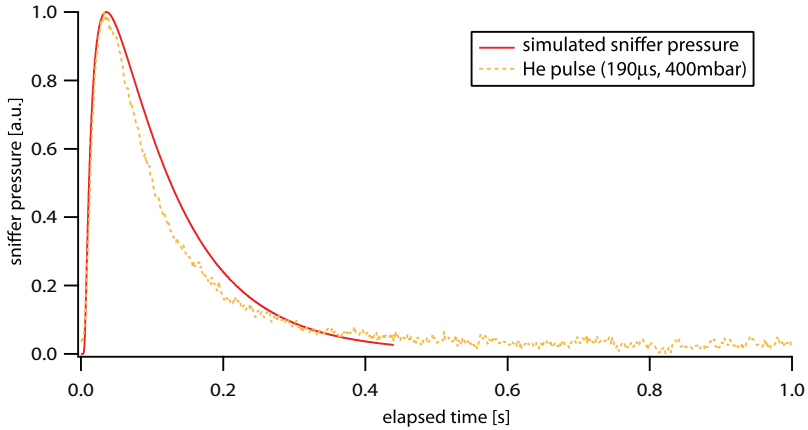


FIGURE 5.19: Simulation de l'évolution d'un pulse d'He. La courbe simulée reflète la diminution de la masse de la molécule (par rapport au CO) en atteignant son maximum plus rapidement. La tendance est correcte, mais l'écart de la queue du spectre avec la courbe expérimentale montre que le modèle doit être perfectionné.

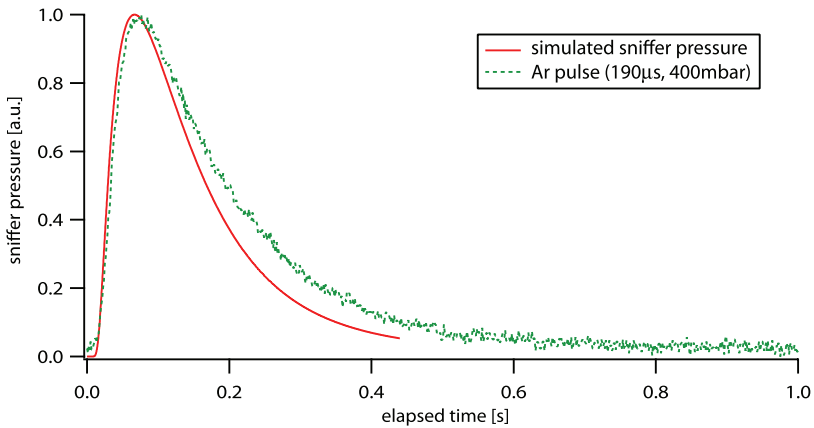


FIGURE 5.20: Simulation de l'évolution d'un pulse d'Ar. La tendance est opposée au pulse d'hélium et correspond à l'augmentation de la masse atomique du gaz.

Chapitre 6

Conception d'un STM à basse température

Sommaire

6.1	Contraintes et matériaux	115
6.2	Conception du nouveau STM	116
6.2.1	Agencement de la tête du STM	116
6.2.2	Caractérisation des piézocéramiques utilisés	117
6.2.3	Mouvements macroscopiques : moteur <i>stick&slip</i>	120
6.2.4	La tête de balayage	124
6.2.5	Performances attendues	126
6.2.6	Modes propres du piézo central	128
6.2.7	Problématique du câblage	129
6.2.8	Principales caractéristiques des matériaux utilisés	131
6.3	Mise en service du nouveau STM	134
6.3.1	Performances du moteur linéaire	134
6.3.2	Performances de la tête de balayage	134
6.3.3	Capacité des actuateurs	138
6.4	Conclusion	139

La conception d'un nouveau microscope à effet tunnel fut la première tâche effectuée lors de cette thèse. En effet, il était nécessaire de corriger certains défauts que présentait le dispositif précédemment construit dans le cadre de la thèse de Convers [16]. Principalement, le système d'approche grossière de la tête de mesure vers l'échantillon ne fonctionnait pas à des températures inférieures à 150K, rendant impossible la mise en conditions du STM et par

conséquent les mesures elles-même à la température de l'azote liquide (77K), et encore moins à celle de l'hélium liquide (4K).

Afin de mener à bien les études de l'activité catalytique de nanoparticules d'or dans la combustion du CO, nous avons besoin de pouvoir observer à l'échelle atomique les propriétés morphologiques, voire électroniques, de ces structures. A température ambiante, l'agitation thermique active certains processus comme la diffusion ou la désorption. Il est donc indispensable de refroidir la surface et de la maintenir dans ces conditions pour l'imager. Nous espérons ainsi pouvoir déterminer la position et la forme des agrégats déposés ainsi qu'éventuellement des molécules de gaz qui y adsorbent. Par conséquent, le nouveau STM doit répondre au cahier des charges suivants :

- Il doit fonctionner aussi bien à basse température (77K) qu'à température ambiante (300K), mais aussi à très basse température (environ 4K).
- Il faut que les matériaux qui le composent ne dégagent pas sous UHV, afin de ne pas polluer la surface et de contrôler très précisément la quantité et la composition des gaz résiduels dans l'enceinte.
- Le microscope doit faire preuve d'une grande stabilité mécanique en étant compact et rigide, tout en permettant de déplacer latéralement l'échantillon pour étudier des portions différentes de sa surface.
- Afin d'éviter de trop lourdes et trop longues manipulations, il faut que l'échantillon puisse être repris par le manipulateur et reposé sans casser le vide ni briser la chaîne du froid.

Les deux derniers points étant déjà remplis par le dispositif précédent, par l'intermédiaire du bloc STM, il n'a pas été nécessaire de le reconstruire. Seules quelques légères modifications ont été appliquées, surtout pour rendre son utilisation plus pratique. *A contrario* l'ensemble de la tête du microscope a été repensée et reconstruite.

Les contraintes imposées par les performances que nous voulions obtenir, ainsi que par l'environnement de fonctionnement sont discutées dans la première partie de ce chapitre (section 6.1). Nous décrirons ensuite (section 6.2) la conception des nouvelles parties mobiles, à savoir le moteur linéaire permettant l'approche grossière (§6.2.3), puis la tête de balayage (§6.2.4), tant du point de vue mécanique que théorique. Finalement nous exposerons les mesures effectuées lors de la mise en service du microscope afin de déterminer ses performances (section 6.3).

6.1 Contraintes et matériaux

Les conditions d'utilisation et les éléments préexistants imposent de nombreuses contraintes au nouveau dispositif, tant dans le design que dans le choix des matériaux. La première, et pas des moindres, vient de la forme et des dimensions de l'espace à disposition dans le bloc STM. Pour améliorer les performances en stabilité, la nouvelle tête devrait être plus trapue et rigide que l'ancienne, ce qui permettrait d'écartier ses fréquences de résonance de la gamme de travail du STM. Son diamètre est cependant fortement limité puisque l'on ne désire pas modifier le bloc.

Afin d'assurer un changement rapide de la température de l'ensemble du microscope, il faut utiliser des matériaux dont le coefficient de conduction thermique est élevé. De plus, la qualité des surfaces de contact est importante. Pour éviter les pertes thermiques par rayonnement, il est préférable de choisir des matériaux avec un coefficient d'émissivité ϵ faible. Dans ce but, les pièces en métal que nous utilisons sont recouvertes d'un film d'or déposé à l'aide d'un magnétron. Puisque la gamme de température est très importante (de 4 à 300K) les coefficients de dilatation des différents matériaux doivent être choisis avec soin et le plus proche possible les uns des autres, sans quoi d'importantes contraintes se créeront entre les pièces. Ceci peut être un problème lorsque deux éléments sont collés l'un à l'autre, menant éventuellement à la rupture de la liaison.

Finalement, l'expérience nous a montré qu'il est souvent nécessaire de modifier, de réparer ou simplement de réviser tout dispositif expérimental n'existant qu'en un unique exemplaire. Il est donc primordial de le concevoir de manière à faciliter sa maintenance. Afin de permettre à son prochain utilisateur de le faire évoluer, il ne devrait pas être conçu en une pièce monobloc mais faire preuve de modularité.

6.2 Conception du nouveau STM

L'enceinte à vide dont nous disposons a déjà contenu plusieurs STM depuis sa création [15, 17, 16]. Le premier dispositif, de type *beetle*, a été remplacé par une conception inspirée du travail de Pan et Wiesendanger [172, 173]. La tête de balayage et de régulation de la distance pointe/échantillon est montée dans une pièce rigide qui peut se mouvoir linéairement le long de l'axe perpendiculaire à l'échantillon. Ce type de microscope fonctionne très bien et nous avons décidé de conserver le même principe. Il a quelques avantages intéressants :

- Sa géométrie est compacte, ce qui améliore sa stabilité mécanique.
- Son inertie thermique s'en voit réduite.
- La pression appliquée sur les parties mobiles est ajustable. On peut donc trouver un compromis entre vitesse de déplacement macroscopique et inertie thermique.
- L'amplitude du mouvement d'approche grossière est importante (plusieurs millimètres). Ceci impose moins de contraintes quant à la fabrication de pointes.
- Les surfaces de contact sont beaucoup plus importantes que dans le cas d'un *beetle* et améliorent la conduction thermique.

6.2.1 Agencement de la tête du STM

Avant de détailler les éléments qui ont été conçus, regardons comment ils s'ordonnent entre eux et à quoi servent les différentes parties. La figure 6.1 montre l'assemblage de manière éclatée.

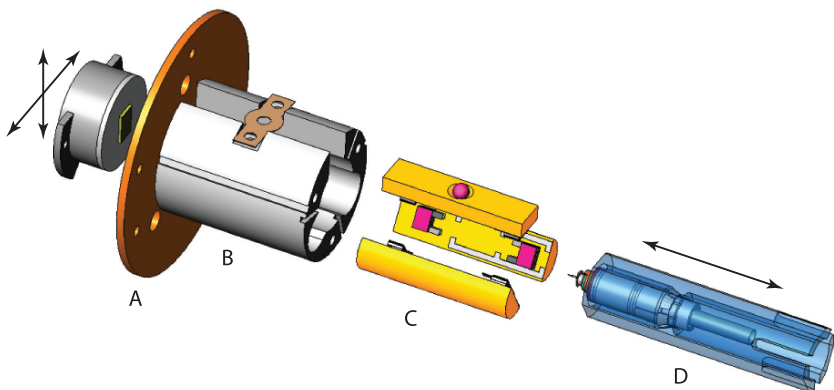


FIGURE 6.1: Aperçu global de l'ensemble de la tête STM nouvellement construite.

La pièce (A) est le seul lien rigide entre la tête et le bloc STM. Elle est usinée en cuivre afin d'assurer un bon transfert thermique entre le bloc et les autres éléments représentés sur l'illustration. L'échantillon se situe au-dessus, déposés sur le tiroir décrit à la section 5.7. Il peut être déplacé dans le plan perpendiculaire à l'axe principal de la tête. Le disque de cuivre (A) est solidement vissé au stator (B) en céramique, à la face inférieure duquel est vissé un anneau en cuivre dans le but d'augmenter sa rigidité. Les trois "languettes" (C) sont insérées dans le stator et contiennent le mécanisme (§6.2.3) qui permet d'effectuer l'approche grossière du prisme (D), en saphir. Elles sont plus ou moins serrées autour de ce dernier par l'intermédiaire d'une bille en saphir et d'une lamelle-resort en alliage de cuivre-béryllium vissée sur le stator. Le tube piézocéramique de balayage de la surface et de régulation de la distance pointe-surface est collé à l'intérieur du prisme. Les câbles électriques du piézo central sortent par les fentes ouvertes à la base du prisme puis rejoignent les connexions électriques à l'extérieur du bloc. Deux d'entre eux sont coaxiaux (Z et I_t) et passent dans des rainures le long du stator pour les séparer physiquement des autres signaux.

Le microscope est ainsi de conception compacte et toutes les pièces sont fixées entre elles de manière rigide. La construction de l'ensemble du bloc STM assure aussi que l'échantillon soit fortement maintenu. Ces caractéristiques sont un gage de stabilité mécanique et de faible sensibilité aux vibrations.

Nous allons dans les prochains paragraphes discuter des méthodes mises en œuvre pour déplacer la tête du STM, l'échantillon et balayer la surface. Elles font toutes appel à des céramiques piézoélectriques.

6.2.2 Caractérisation des piézocéramiques utilisés

Chaque élément piézocéramique a été étudié de sorte à satisfaire aux propriétés souhaitées, principalement à l'amplitude des mouvements.

Les céramiques piézoélectriques ont la particularité de répondre à une contrainte en créant un champ électrique entre leurs bornes, mais aussi de répondre à un champ électrique en se déformant (figure 6.2). Ce deuxième phénomène, l'effet piézoélectrique inverse, peut être exprimé par une relation tensorielle. Dans le cas des céramiques de type PZT, que nous utilisons ici, de nombreuses simplifications sont permises grâce à la symétrie du matériau. Si l'on admet la géométrie présentée sur la figure, la polarisation intrinsèque du matériau est dans la direction \vec{e}_3 . Le champ électrique \vec{E} peut être appliqué dans n'importe quelle direction. L'illustration montre les deux principaux modes de fonctionnement. On obtient la relation

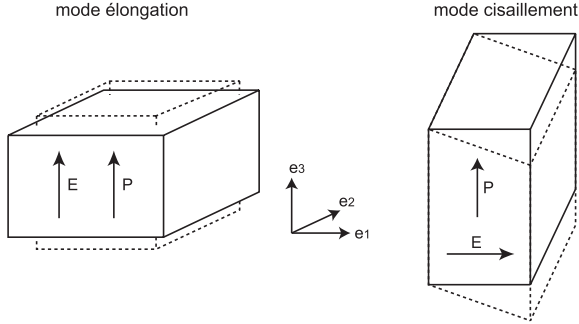


FIGURE 6.2: Géométrie de référence pour l'explication de l'effet piézoélectrique inverse. A gauche le champ électrique appliqué est parallèle à la direction de polarisation et la céramique se déforme linéairement. A droite il est perpendiculaire ; on a affaire au mode de cisaillement.

suivante pour la déformation ϵ [174] :

$$\begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{15} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \tag{6.1}$$

Les trois premiers coefficients de ϵ représentent l'élongation du matériau et les trois derniers son cisaillement. Dans le deuxième exemple de la figure, seul le terme ϵ_5 est non nul, résultant en un glissement relatif des faces perpendiculaires à la direction de polarisation selon le vecteur de base \vec{e}_3 . L'amplitude de la déformation se calcule pour l'élongation comme $\Delta x_i = \epsilon_i \cdot X_i, i = 1, 2, 3$. X_i représente la dimension selon les trois axes. Quant à la déformation par cisaillement, il faut multiplier $\epsilon_j (j = 4, 5)$ par l'épaisseur de la piézocéramique entre les deux électrodes. Le terme ϵ_6 est toujours nul, car il ne peut y avoir de cisaillement lorsque le champ électrique est parallèle à la polarisation.

La déformation maximale peut alors être estimée à l'aide des paramètres géométriques et physiques des actuateurs, ainsi que de la tension appliquée à leurs bornes. Les valeurs des coefficients piézoélectriques pour les piézocéramiques que nous utilisons sont données dans la table 6.1.

Le coefficient d_{33} relie la tension appliquée au changement d'épaisseur pour un piézo polarisé dans le sens du champ électrique, donc typiquement le tube de balayage. Quant à d_{31} , il représente le changement de dimension dans le plan perpendiculaire. Il est de sens opposé et

d_{31}	-171pm/V
d_{33}	374pm/V
d_{15}	585pm/V

TABLE 6.1: Coefficients piézoélectriques à température ambiante des céramique de type PZT-5A.

de valeur plus faible. Ceci se comprend aisément si l'on fait l'hypothèse que le volume de la céramique doit rester constant (figure 6.2). Quant à d_{15} , il s'agit du coefficient de cisaillement. On voit bien qu'à tension égale le déplacement est plus important. Pour cette raison et parce qu'ils permettent de générer des forces importantes, les piézos de cisaillement sont couramment utilisés dans les actionneurs industriels. Notons que les valeurs indiquées sont données à température ambiante. Avec la diminution de la température, celles-ci diminuent fortement, mais l'effet est plus ou moins prononcé suivant le type de piézocéramique (figure 6.3). Le matériau choisi, PZT-5A, est un bon compromis entre réduction des coefficients et amplitude des mouvements. Lorsqu'il est employé à basse température, il faut compter sur une réduction des performances d'un facteur 4 à 6 suivant le coefficient. Nous comparerons les valeurs théoriques obtenues dans les paragraphes suivants avec les mesures expérimentales à la section 6.3.

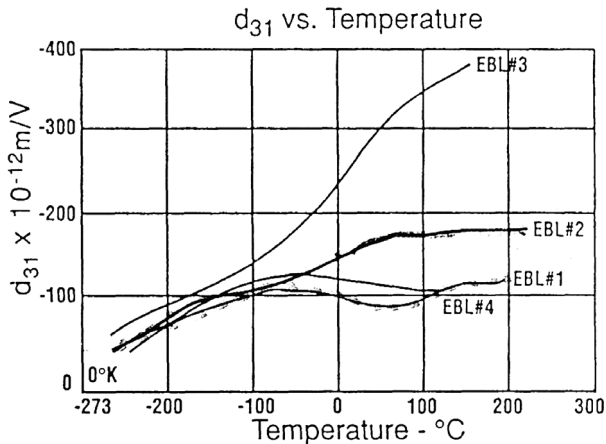


FIGURE 6.3: Variation du coefficient d_{31} en fonction de la température. La dénomination EBL#2 correspond au piézo de balayage que nous utilisons, de type PZT-5A. Source : *Staveley Sensors Inc.*

6.2.3 Mouvements macroscopiques : moteur *stick&slip*

Afin de déplacer le prisme à l'intérieur du stator et ainsi rapprocher la pointe de l'échantillon, nous avons utilisé des petits empilements (ou *stacks*) de piézos de cisaillement (*shear piezos*). Ceux-ci ont été préalablement polarisés parallèlement aux faces sur lesquelles ont été déposées les électrodes. L'amplitude du cisaillement répond à l'équation suivante [154, 175] :

$$\Delta_{x,y} = \epsilon_5 \cdot e = d_{15} \cdot U = d_{15} \cdot e \cdot E \quad (6.2)$$

où d_{15} est le coefficient piézoélectrique, e l'épaisseur de l'actuateur, U la tension à ses bornes et E le champ électrique le traversant. Lorsque l'on applique une tension à leurs bornes, ces deux plans se déplacent en glissant l'un par rapport à l'autre dans la direction de la polarisation (figure 6.4). Si la tension, et par conséquent le sens du champ électrique, est inversée, la déformation se produit dans le sens opposé. Une plaquette de saphir a été collée au sommet de chaque pile est en contact avec le prisme qui est fabriqué dans le même matériau. L'autre côté de l'empilement est collé sur les languette insérées dans le stator.

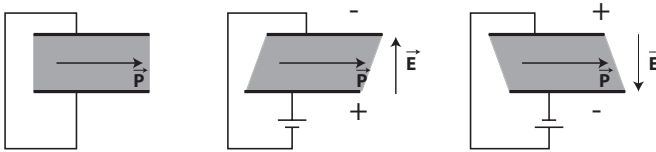


FIGURE 6.4: Piézo de cisaillement : le champ \vec{E} appliqué est perpendiculaire à la polarisation \vec{P} du matériau et provoque le cisaillement du piézo.

La figure 6.5 illustre la façon dont les propriétés des piézocéramiques de cisaillement sont utilisées pour permettre le mouvement linéaire du prisme. Si l'on varie lentement la tension appliquée, et par conséquent la déformation du stack, la force de frottement est suffisante entre les empilements et le prisme pour entraîner celui-ci et ce qu'il contient. Si au contraire on la change brutalement, les deux surfaces glissent l'une sur l'autre et le prisme reste immobile grâce à son inertie. Quelles sont les conditions pour qu'il y ait glissement ? Bien entendu la force de frottement entre les deux surfaces est un paramètre primordial. Elle dépend de la pression qui les plaque l'une sur l'autre. Cette dernière est réglée expérimentalement par la contrainte appliquée sur la lamelle-resort fixée au stator. Nous appellerons F_{blocage} la force perpendiculaire aux surfaces. Si l'accélération appliquée aux languettes de saphir collées sur les piézos est supérieure à celle que peut supporter la force de frottement, les plans glisseront. Si elle est inférieure ils ne décolleront pas et le prisme sera entraîné. Ainsi les conditions pour

le glissement sont :

$$\begin{cases} F_{\text{frot}} = \mu F_{\text{blocage}} \\ a_{\text{piezo}} > \frac{F_{\text{frot}}}{m} \end{cases} \quad (6.3)$$

où F_{frot} est la force de frottement, μ est le coefficient de frottement statique, m est la masse du prisme et a_{piezo} l'accélération de la languette collée sur le piézo. Ces paramètres peuvent être adaptés de plusieurs manières afin d'améliorer les performances du moteur linéaire. Un piézo de grande épaisseur parcourra plus de chemin pour le même champ électrique le traversant et donc l'accélération de ses faces sera supérieure. S'il est impossible d'augmenter la tension appliquée, plusieurs piézos peuvent être collés l'un sur l'autre pour obtenir le même résultat. La masse m du prisme ne peut pas être augmentée infiniment à cause de contraintes pratiques. Plus facilement, la force de frottement peut être diminuée en diminuant le serrage ou le coefficient de frottement μ . La diminution du serrage s'oppose évidemment à l'augmentation de la masse du prisme. En effet, dans notre dispositif le système est placé verticalement et le prisme risque de tomber s'il n'est pas assez fortement maintenu. Nous ne pouvons donc qu'agir sur la qualité des surfaces de glissement. Les plus efficaces sont constituées d'un matériau très dur et polies le plus finement possible. Le saphir est donc l'un des meilleurs choix que l'on puisse faire.

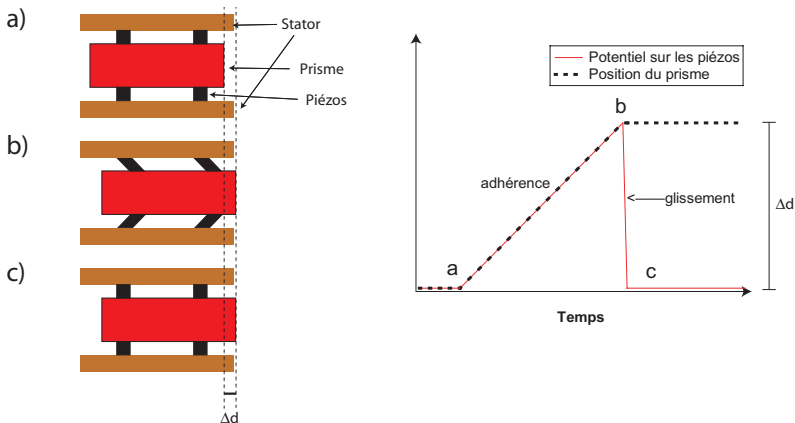


FIGURE 6.5: Schéma de principe du moteur linéaire en deux temps : a \rightarrow b : cisaillement lent des piézos (adhérence et déplacement du prisme). b \rightarrow c : cisaillement rapide des piézos (glissement). Le graphique représente la déformation des piézos et la position idéale du prisme en fonction du temps.

En résumé, en appliquant un signal en dents de scie aux empilements de piézos nous pouvons déplacer pas par pas le prisme dans la direction souhaitée. Ce type de moteur est appelé *stick&slip*. Dans la réalité, le mouvement ne peut suivre aussi parfaitement le graphique

de la figure 6.5 car l'accélération des piézos n'est pas infinie lors du changement de vitesse de rampe. Il y a donc un petit moment nécessaire pour vaincre la force de frottement et le prisme recule un peu à chaque pas. L'amplitude de chaque pas est limitée par les caractéristiques des céramiques. En effet, si la tension appliquée est trop forte, la polarisation est détruite et l'empilement ne se déformera plus. Les piézos de cisaillement ne peuvent être repolarisés et sont alors bons à jeter.

Assemblage des stacks pour l'approche grossière

Les coefficients de déformation des céramiques piézoélectriques diminuent beaucoup avec la température (figure 6.3). Pour cette raison, et afin d'augmenter le pas du mouvement grossier, trois piézos de cisaillement rectangulaires ont été collés l'un sur l'autre puis fixés par paire sur des demi-cylindres en céramique (figure 6.6). Ces derniers sont ensuite placés dans une gorge à l'intérieur du stator, lui aussi en céramique. Cette forme leur permet de s'orienter de manière à ce que les plaquettes de saphir collées à l'extrémité des empilements soient parallèles aux plans de glissement du prisme. Lors de l'assemblage, un grand soin a été apporté pour garantir que les languettes de saphir soient coplanaires sur une même languette céramique.

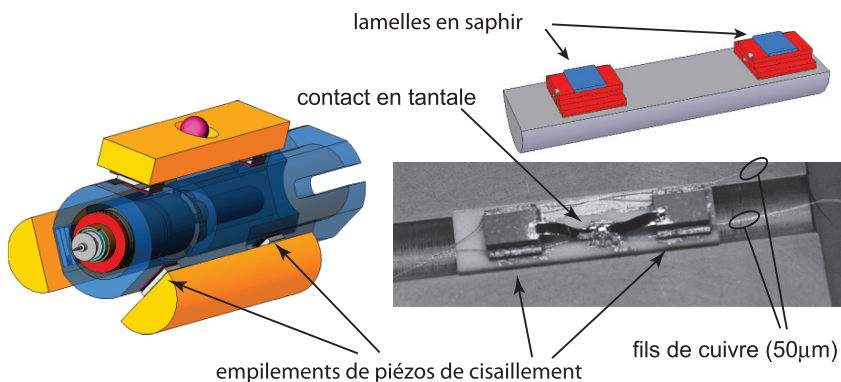


FIGURE 6.6: Représentation du moteur linéaire et d'une des languettes supportant les empilements lors de son assemblage.

Les trois piézos sont de taille décroissante (6×5 , 6×4 , puis $6 \times 3 \text{ mm}^2$) pour pouvoir fixer des conducteurs à leurs électrodes. Deux signaux suffisent pour alimenter tout le stack. Nous avons donc relié alternativement les électrodes sur une bande de conduction à gauche puis à droite de la languette (photo de la figure 6.6) à l'aide de fines feuilles de tantale d'une

épaisseur de $50\mu\text{m}$ pour garantir une bonne conduction et une bonne souplesse. Les deux pistes sont dessinées sur les languettes à l'aide de colle conductrice Epotek H27D. Deux fils de cuivre (diamètre : $50\mu\text{m}$) gainé de téflon y sont fixés et passent à l'extérieur du stator pour rejoindre les connexions électriques du bloc STM. Ils sont tous deux isolés de la masse pour pouvoir choisir le sens d'application du signal en dents de scie. Au sommet des empilements, la plaquette de saphir mesure $3\times 3\times 0.3\text{mm}^3$.

Comme on le voit sur la figure 6.6(a), seules deux languettes sont de la forme mentionnée ci-avant. La dernière est un parallélépipède rectangle qui se glisse dans l'ouverture du stator (figure 6.1). Par l'intermédiaire d'un ressort en CuBe appuyant sur une bille en saphir, la pression appliquée par cette dernière languette sur le prisme peut être contrôlée. Il faut alors trouver un compromis entre vitesse de déplacement et rigidité de l'ensemble.

Autre utilisation des piézos de cisaillement

L'échantillon peut être déplacé latéralement sur le bloc STM. En effet, le tiroir dans lequel il est posé lors des mesures repose sur trois empilements de piézos de cisaillement [16]. Contrairement au mouvement d'approche grossière, il est important ici de pouvoir le déplacer dans deux directions (x et y). Le principe utilisé est donc le même, à ceci près qu'il n'y a que deux piézos collés l'un sur l'autre et que leur direction de polarisation est tournée de 90 degrés. En appliquant le signal en dents de scie sur la couche inférieure des empilements, l'échantillon se déplace sur un axe, alors qu'en alimentant la couche supérieure, il se meut perpendiculairement.

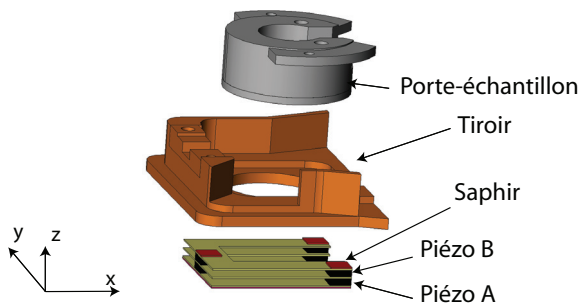


FIGURE 6.7: Système de déplacement latéral de l'échantillon. Les empilements de piézocéramiques entraînent le tiroir sur lequel repose l'échantillon.

6.2.4 La tête de balayage

La partie la plus importante du nouveau microscope contient le système de balayage de la surface et de contrôle de la distance pointe-échantillon. Toutes ces fonctionnalités sont regroupées dans un seul tube en piézocéramique. En comparaison avec celui qui était utilisé jusqu'à présent dans le STM construit par Convers [16], il a été choisi plus court et plus large afin de repousser ses fréquences de résonances vers des valeurs plus élevées et plus éloignées des fréquences utilisées lors de l'acquisition de données. Dans la même optique, la masse totale du piézo et du système de maintien de la pointe a été abaissée.

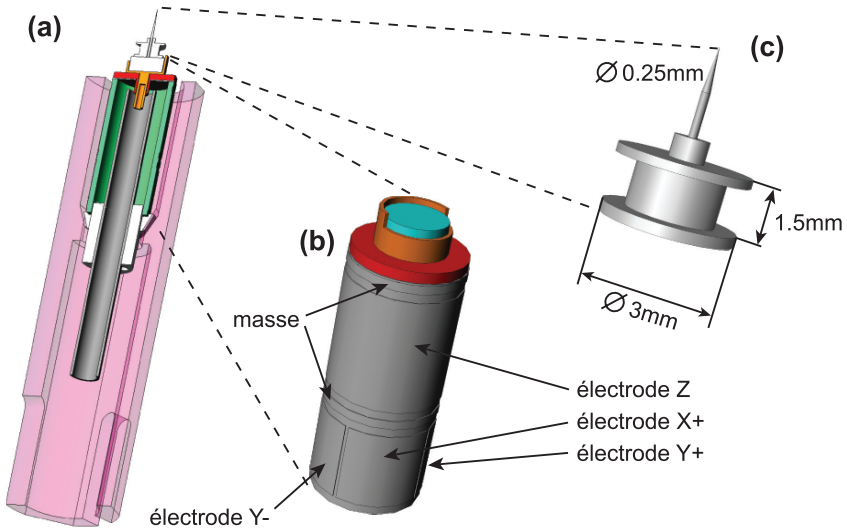


FIGURE 6.8: (a) coupe du prisme. (b) piézo central avec aimant. (c) porte-pointe. Les électrodes servant à déformer le piézo de balayage sont indiquées.

Le piézo central est collé par l'intermédiaire d'un petit support en céramique à l'intérieur du prisme en saphir (figure 6.8). Ses faces intérieure et extérieure sont revêtues d'une couche métallique. La polarisation d'un tel piézo est radiale. Ainsi, lorsque l'on applique une tension entre ces deux contacts, les parois vont s'amincir ou s'épaissir, ce qui aura pour conséquence de raccourcir, respectivement allonger, la totalité du tube. Sur la face extérieure, nous avons tracé des sillons de 0.5mm de large dans la pellicule métallique afin de dessiner des électrodes de la forme souhaitée.

A l'extrémité inférieure, quatre quadrants de 4.5mm de haut permettent de fléchir le tube. En effet, lorsque l'on applique à deux quadrants se faisant face une tension opposée, l'un

des côtés du tube va grandir et l'autre rétrécir. Une déflexion du tube va en résulter, déplaçant latéralement l'extrémité libre de quelques centaines de nanomètres suivant la longueur du tube et des électrodes. La déflexion étant très faible, on peut considérer en première approximation que cette extrémité se déplace dans un plan perpendiculaire à l'axe de symétrie du tube. La partie supérieure du tube ne contient qu'une électrode annulaire faisant tout le tour. Il s'agit du contrôle de la distance z pointe-échantillon. Les électrodes de déflexion et d'élongation sont séparées par un anneau (figure 6.8) mis à la masse dans le but de diminuer les effets de couplage capacitif. Les signaux appliqués aux électrodes ont tous la même référence, à savoir l'électrode qui recouvre l'intérieur du tube, reliée à la masse de l'électronique de contrôle. Il faut donc utiliser six conducteurs, fils d'inox de 0.5mm de diamètre gainés de téflon. Ils sortent à l'arrière du piézo central dans le prisme. Les fils X^+/X^- et Y^+/Y^- sont torsadés deux à deux de manière à former des *twisted pairs*. Ceci sert à minimiser leurs émissions de rayonnement électromagnétique puisque les signaux sont de valeur égale mais de signe opposé, ainsi qu'à diminuer leur sensibilité aux perturbations extérieures.

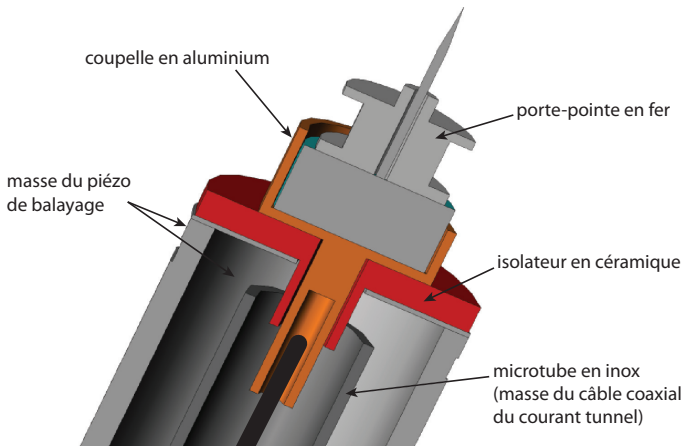


FIGURE 6.9: Coupe de l'extrémité du piézo central, avec le dispositif de maintien de la pointe et de mesure du courant tunnel.

Au sommet du tube de balayage est collé le système de maintien de la pointe (figure 6.9), isolé du piézo par une rondelle en céramique. Il consiste en une petite coupelle en aluminium qui se prolonge par un tube à l'intérieur du piézo central. Un aimant est collé dans la coupelle et l'on peut y déposer la pointe fixée dans son porte-pointe en fer doux. Ils sont magnétiquement maintenus en place. La force est suffisante pour éviter que la pointe ne bouge pendant le balayage. Cependant, elle est assez faible pour permettre de saisir le porte-pointe à l'aide du

manipulateur et de l'échanger si besoin est.

Le courant tunnel est mesuré sur la pointe. Un câble microcoaxial arrive par l'arrière du prisme et rentre dans un petit tube en inox collé dans la pièce en céramique qui maintient le piézo central (figure 6.8). Ce tube remonte autour de l'appendice de la coupelle porte-aimant afin de blinder la mesure du courant. La gaine du câble est fixée au tube alors que son âme est sortie dans la coupelle. Le tout est assuré à la base du raccord céramique par un bouchon en colle epoxy isolante. L'ensemble des connexions électriques sort par les trois fenêtres à la base du prisme et rejoint les connecteurs placés sur le bloc STM.

6.2.5 Performances attendues

A l'aide des relations qui régissent le comportement des piézocéramiques (§6.2.2), nous pouvons calculer les performances espérées pour la nouvelle tête du microscope.

Champs de dépolarisation des piézocéramiques

Lors de l'utilisation des piézocéramiques, il faut prendre soin de ne pas appliquer un champ électrique trop intense. En effet, la polarisation qui règne au sein du matériau peut être diminuée, détruite, ou même voir sa direction modifiée par une réorganisation des atomes du réseau. Pour cette raison, les fournisseurs de tels matériaux indiquent toujours une tension de seuil de dépolarisation. Dans le cas du PZT-5A il est souvent recommandé de ne pas dépasser 500 – 700V/mm. Si l'on utilise des actionneurs de cisaillement, le champ électrique est appliqué perpendiculairement à la direction de polarisation. En cas de dépolarisation de la céramique, il est impossible de la repolariser *in situ*. Il est par contre possible, dans une certaine mesure, de repolariser une céramique dont la polarisation est parallèle au champ électrique appliqué. Cependant, ce processus demande du temps et un champ électrique plus élevé (jusqu'à 50kV/mm pour PZT-5A).

Piézo de cisaillement pour l'approche grossière

Il s'agit de la relation la plus simple. La déformation est proportionnelle à la tension appliquée [154]. Le déplacement peut être calculé à l'aide de l'équation 6.2. Les rampes de tension appliquées par l'électronique de contrôle vont de $-U$ à $+U$. L'amplitude d'une rampe peut être variée à l'aide d'un potentiomètre entre 0 et environ 800V. Bien que le moteur ait été testé pendant plusieurs heures à l'amplitude maximale ($\pm 400V$) sans rencontrer de problèmes, nous appliquons en conditions normales d'utilisation une tension de $\pm 200V$, afin d'éviter tout risque de dépolarisation des actionneurs. Comme nous disposons de trois piézos par stack, l'amplitude d'un pas du moteur d'approche grossier devrait être de l'ordre de 702nm à température

ambiante, de presque 175nm à 4K.

Débattement xy de la tête de balayage

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les électrodes de balayage sont situées à la base du tube piézo et mesurent 4.5mm de haut. Le tube a un diamètre intérieur de 5.33mm et extérieur de 6.35mm, ce qui fait une épaisseur de paroi $e = 0.51\text{mm}$. La taille maximale de la zone de balayage sur l'échantillon se calcule, si l'on applique une tension de signe opposée à deux quadrants se faisant face ($\pm 130\text{V}$), à l'aide de la relation suivante [154].

$$\Delta_{x,y} = 2 \frac{1.8d_{31}h^2}{(\varnothing_{ext} + \varnothing_{int})e} U \quad (6.4)$$

ce qui donne une valeur d'environ 560nm. Il ne faut pas oublier que la pointe ne se trouve pas directement au bout de ces électrodes, mais perchée à la fin du piézo. Ainsi, bien que les électrodes mesurent 4.5mm, l'extrémité de la pointe se trouve à plus de 20mm de la base du piézo central. L'amplitude de la déviation de la pointe sur le plan xy est donc fortement sous-estimée. En première approximation l'on peut considérer que l'angle est très faible et que le rapport des longueurs 20/4.5 peut être reporté au débattement. Celui-ci s'approche alors de 2500nm, soit 2.5 microns. Cette amplitude est bien supérieure à la taille des images que nous souhaitons obtenir, ce qui nous permettra d'observer plusieurs zones de l'échantillon sans avoir besoin de le déplacer macroscopiquement entre chaque acquisition.

Amplitude sur z de la pointe du STM

Lorsque l'on balaye une grande région de la surface, il faut prendre garde à ce que celle-ci soit relativement plate, sans quoi la pointe risque de ne pas pouvoir être rétractée assez et de toucher l'échantillon. Pour éviter ce désagrément, il est avantageux de disposer d'un actuateur de régulation de la distance pointe-échantillon avec une course importante. Dans notre cas, l'électrode annulaire mesure 6.5mm de haut. L'équation 6.5 permet de calculer la course théorique maximale [154].

$$\Delta_z = \frac{d_{31}h}{e} U \quad (6.5)$$

L'électronique de contrôle permet d'appliquer $\pm 135\text{V}$ à cette électrode, ce qui nous donne une amplitude totale d'environ 567nm. A 4.2K, la valeur de d_{31} chute à -0.31Å/V ; la course est limitée à moins de 103nm. Il faut prendre garde à ne pas utiliser le moteur d'approche grossière à ses capacités maximales lorsque l'on est proche de la surface, sous peine d'y écraser la pointe.

6.2.6 Modes propres du piézo central

Le tube de scan est fixé par l'une de ses extrémités au prisme, la seconde étant libre. Comme tout corps élastique, il peut entrer en vibration et possède certaines fréquences propres, dépendantes de sa géométrie et de ses paramètres physiques. Si ses modes propres étaient dans la même gamme de fréquence que les sollicitations extérieures, le tube pourrait entrer en résonance et diminuer la qualité des mesures. La fréquence de résonance la plus basse est un paramètre important limitant la vitesse de balayage. Par conséquent, il est important de choisir le tube avec soin, afin qu'elle soit aussi éloignée que possible des fréquences de travail. Nous avons calculé les deux modes propres principaux, à savoir la fréquence de résonance longitudinale, appelée *stretch resonant frequency*, et celle de flexion, *bend resonant frequency*. Nous nous sommes basés sur les développements théoriques exposés dans les références [154, 16, 176] ainsi que sur le site web de PI Ceramics dont l'adresse a été donnée précédemment. Pour un tube piézoélectrique de masse m_{bal} , fixé par l'une de ses extrémités et au bout duquel est fixé un système porte-pointe de masse m_{pp} , les modes propres sont donnés par les relations suivantes.

Elongation

$$f_{stretch} = \frac{1}{2\pi} \frac{\alpha}{l} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (6.6)$$

où E est le module de Young, ρ la densité volumique¹, α dépend du rapport $\frac{m_{pp}}{m_{bal}}$ et $l = 14\text{mm}$ est la longueur du piézo. Le terme $\sqrt{\frac{E}{\rho}}$ représente la vitesse du son dans le matériau ; elle prend la valeur $c = 2.97 \cdot 10^3\text{m/s}$. Afin de visualiser le rapide abaissement de la fréquence de résonance avec la charge, nous montrons ici la figure 6.10, extraite de l'article [177] : $m_{piezo} = m_{bal}$ est la masse du tube piézo, m_{load} celle du porte-pointe, c'est-à-dire m_{pp} . Dans notre cas, les masses valent $m_{bal} = 0.98\text{g}$, respectivement $m_{pp} = 0.295\text{g}$. Leur rapport est de 0.3, ce qui implique $\alpha = 0.66$. La fréquence de résonance est donc abaissée de 33.7kHz par le piézo seul à 22.2kHz lorsqu'il est chargé.

Flexion

$$f_{bend} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{m_{pp} + 0.23m_{bal}}} \quad (6.7)$$

Le coefficient κ dépend de la géométrie du tube et vaut [154] :

$$\kappa = \frac{3DI_{tube}}{l^3} \quad (6.8)$$

1. La masse volumique ρ des piézos PZT-5A vaut $7.5 \cdot 10^3\text{kg/m}^3$ et leur module de Young $E = 6.6 \cdot 10^{10}\text{N/m}^2$.

où I_{tube} est l'inertie de surface, ou second moment d'inertie, et l la longueur du piézo. Pour un tube l'inertie de surface s'exprime sous la forme

$$I_{tube} = \frac{\pi}{64}(d_{ext}^4 - d_{int}^4) \quad (6.9)$$

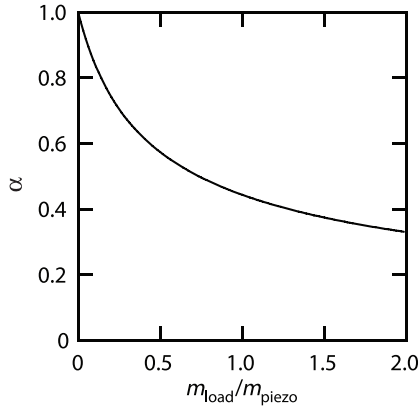


FIGURE 6.10: Facteur de correction α reflétant l'effet de l'accroissement de la charge au bout du tube piézo de balayage sur la fréquence de résonance longitudinale de celui-ci.

La masse du porte-pointe a une influence sur la fréquence de résonance du piézo de scan (equation 6.7), par l'intermédiaire du terme $\sqrt{m_{pp} + 0.23m_{bal}}^{-1}$.

Application numérique

Les modes propres du tube piézo de balayage que nous utilisons sont finalement résumés dans le tableau 6.2.

f_{bend}	11.9kHz
$f_{stretch}$	22.2kHz

TABLE 6.2: Valeurs des fréquences de résonance du piézo de balayage du nouveau STM lorsque le système porte-pointe y est fixé.

6.2.7 Problématique du câblage

Le choix des câbles utilisés pour les connexions électriques est un problème épineux. En effet, il faut satisfaire plusieurs paramètres qui s'opposent l'un l'autre. Il faudrait utiliser

des conducteurs de petit diamètre afin de diminuer la diffusion thermique et de minimiser le couplage mécanique de sorte à ne pas amener trop de vibrations à la tête du STM. Par contre, la diminution du diamètre augmente la résistance des conducteurs. De plus, si ces fils ne sont pas gainés, ils créent et sont sensibles à des perturbations électromagnétiques. Heureusement, les signaux utilisés pour le balayage en xy sont relativement élevés (plusieurs dizaines de volts) et sont par conséquent peu touchés. La régulation de z demande une grande précision, de même que la mesure du courant tunnel. En effet, la variation d'un volt sur le signal de régulation représente un déplacement de la pointe de l'ordre de 1.7\AA perpendiculairement à la surface à température ambiante (table 6.1). Par conséquent, il faut prendre grand soin à séparer ces conducteurs des autres. Pour ce faire, nous avons choisi de transférer V_Z et I_t par l'intermédiaire de câbles coaxiaux. Le désavantage est que ces câbles sont beaucoup plus épais et donc plus rigides. Puisqu'ils relient le prisme au bloc STM, ils diminuent la mobilité du prisme lors de l'approche grossière. Plus la température du microscope est abaissée, plus cet inconvénient se fait sentir. Une petite astuce a été mise en œuvre pour compenser cet effet. Une fois que les deux câbles coaxiaux ont été sortis à l'arrière du prisme, séparés entre eux et des câbles xy , ils ont été coupés sur environ 15mm. L'âme, respectivement la gaine, sont ensuite appondues par des fils d'or de $50\mu\text{m}$ de diamètre. La souplesse du dispositif est améliorée sans pour autant perdre de qualité dans la mesure du courant tunnel. Pour les autres signaux, nous avons utilisé des fils d'inox de 0.5mm entourés de téflon. Tous les câbles sont assurés autour du stator en macor avant de sortir vers les prises du bloc STM. Cet ancrage aide à diminuer la transmission de vibrations et de chaleur vers la tête de balayage.

Capacité des éléments piézocéramiques

Un autre point mérite d'être relevé. Les signaux servant au pilotage du microscope sont très importants. Leurs variations rapides, ou leurs dérivées élevées, sont primordiales pour la bonne marche du dispositif et ne devraient pas être amorties par une trop grande capacité des câbles. Nous avons calculé la capacité des électrodes X , Y et Z du piézo central. Elles seront comparées aux mesures effectuées lors de la mise en fonction du microscope (section 6.3). La formule générale pour la capacité d'un condensateur cylindrique est donnée par

$$C = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r h}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \quad (6.10)$$

où ϵ_r est la constante diélectrique relative du matériau et ϵ_0 la permittivité du vide, qui vaut $8.854 \cdot 10^{-12}\text{As/Vm}$. Dans le cas d'une céramique piézoélectrique polarisée perpendiculairement aux électrodes, $\epsilon_r = K_{11}^T$, qui vaut 1725 pour le PZT-5A.

Nous pouvons alors calculer directement la capacité totale de l'électrode cylindrique Z . Celle-ci vaut $C_z = 3.4\text{nF}$. Quant aux quatre quadrants, séparés par une rainure de 0.5mm, il

suffit en première approximation et si l'on néglige les effet de bord de pondérer la capacité d'un condensateur cylindrique de 4.5mm de hauteur par la proportion du périmètre du cylindre dévolue à cette électrode. Leur capacité prend alors la valeur $C_{xy} = 0.53\text{nF}$.

Nous avons aussi estimé la capacité des languettes. En effet, la forme du signal en dents de scie et par conséquent du déplacement appliqué aux lamelles de saphir est primordial pour le bon fonctionnement du moteur d'approche grossière. Puisque l'on utilise ici des piézos de cisaillement, il faut utiliser $\epsilon_r = K_{33}^T = 1700$ et la formule adaptée aux condensateurs plans :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \quad (6.11)$$

S étant la surface des électrodes et d la distance les séparant.

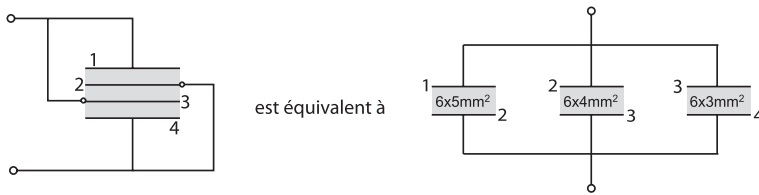


FIGURE 6.11: Circuit équivalent des empilements de piézos pour l'approche grossière.

La figure 6.11 représente le circuit équivalent pour chaque stack de piézos collé sur les languettes. La capacité totale d'un empilement et la somme des capacité des piézos le composant puisqu'ils sont placés en parallèle. Un stack a donc une capacité $C_{stack} = 1.81\text{nF}$ et une languette, composée de deux empilements identiques en parallèle, a une capacité $C_{languette} = 3.62\text{nF}$.

6.2.8 Principales caractéristiques des matériaux utilisés

De nombreux matériaux différents ont été utilisés lors de la construction du nouveau microscope. Leur choix a principalement été dicté par leurs caractéristiques physiques, leur compatibilité mutuelle et leur facilité d'utilisation. Mentionnons rapidement les arguments qui nous ont poussé à de tels choix.

Cuivre : La majorité des pièces du bloc STM sont faites de cuivre car il montre une bonne conductibilité thermique (401W/m·K contre 429W/m·K pour l'argent et 320W/m·K pour l'or). Il est de plus non magnétique et facile à usiner. Son coefficient de dilatation thermique relativement élevé vaut $14.2 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$, mais ceci n'a que peu d'importance car aucune pièce de cuivre ne sert à maintenir des éléments sensibles du STM entre eux.

CuBe : Cet alliage, existant dans le commerce en différentes concentrations, conserve son élasticité à basse température. Nous l'avons utilisé pour la réalisation de la lamelle ressort qui presse sur l'une des languettes du moteur linéaire. Grâce au faible changement de son module de Young avec la température, il maintient une contrainte relativement stable sur le prisme.

Macor : Il s'agit d'une céramique usinable qui possède beaucoup d'avantages. Elle est premièrement compatible UHV et son coefficient de dilatation thermique est faible ($7.4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ entre -200 et 25°C), ce qui évite de trop déformer le stator, ce qui pourrait mener au grippement du moteur. Elle est de plus isolante et utilisable dans une grande gamme de température sans se détériorer. Malheureusement, comme toute céramique, elle conduit mal la chaleur. Sa conductibilité thermique n'est que de $1.46 \text{W/m}\cdot\text{K}$ à 25°C . Le refroidissement ou le chauffage de la tête de balayage sont donc limités puisqu'elle est fixée au bloc STM par l'intermédiaire du Macor.

Piézo-céramiques : Selon le fournisseur, la dénomination des piézos que nous utilisons est PZT-5A, EBL#2 ou encore Navy Type II. Parmi les autres *hard PZT*, ce type est un bon compromis entre toutes ses caractéristiques (figure 6.3). Les *hard PZT* ont un moins bon rendement que les *soft*, mais une durabilité accrue et une meilleure conductibilité thermique. Le coefficient de dilatation thermique du PZT-5A vaut $2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Ce matériau est compatible UHV. Il faut cependant faire attention à ne pas dépasser la température de Curie, ce qui dépoliariserait les moteurs. Celle du PZT-5A est la plus élevée des *hard PZT*, à savoir 350°C . Ceci est assez élevé, même lors de la soudure des fils sur les électrodes.

Saphir : Le saphir est le matériau le plus dur après le diamant ; son module de Young est de 345GPa . Par conséquent il est difficile et onéreux à usiner. Cependant ceci présente un avantage certain pour sa rigidité. Les fréquences de vibration du prisme sont très élevées. Sa dilatation thermique est aussi très faible ($6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Sa conductibilité thermique ($24 \text{W/m}\cdot\text{K}$ à 25°C) reste très bonne à basse température. Les moteurs *stick&slip* fonctionnent mieux si les plans de glissement sont très durs et le plus lisse possible, ce qui fait du saphir le matériau idéal pour cette application.

Colles : Nous avons utilisé deux colles compatibles UHV, toutes deux produites par la maison EpoTek. Il s'agit de la colle conductrice H27D et de l'isolante H77. Ce sont des résines epoxy à deux composants qui polymérisent après chauffage à 150°C pendant une heure. Elles sont très stables dans la gamme de température de fonctionnement du microscope et ne souffrent pas beaucoup des nombreux changements de température. Elles sont par contre sensibles à des températures trop élevées. L'approche d'un fer à souder maintenu à environ 400°C suffit à désagréger la résine. Ceci peut être tourné à notre avantage s'il

devenait nécessaire de décoller des pièces pour les modifier ou les réparer.

Câbles : Suivant l'utilisation que nous imposons aux différents conducteurs, nous avons besoin de caractéristiques particulières. Quoiqu'il en soit, la tendance est à minimiser leur dimension, comme nous l'avons expliqué précédemment. Des câbles coaxiaux conduisent les signaux qui ont besoin d'être protégés des perturbations extérieures. La table 6.3 présente un petit résumé des marques et types de câbles utilisés.

Type de câble	Marque et modèle	Isolation	Diamètre
fil d'or	Advent	-	50 μ m
inox	Advent ss AISI 316	téflon	0.5mm
cuiivre	-	kapton	50 μ m
coax inox	Lakeshore CC-SS AWG32	téflon	1mm

TABLE 6.3: Les différents types de câbles utilisés.

6.3 Mise en service du nouveau STM

Le microscope a été soumis à de nombreux tests à la fin de chaque phase décisive de son assemblage. Les mesures ont été effectuées premièrement en condition ambiantes de pression et de température, puis sous vide et finalement à basse température en fonction de l'avancement du projet. Nous avons ainsi pu vérifier les prédictions quant au comportement du STM et caractériser ses propriétés. Nous allons présenter ci-après les principaux résultats.

6.3.1 Performances du moteur linéaire

Ce dispositif est très sensible à la température de fonctionnement. En effet, comme nous l'avons expliqué précédemment, l'une des trois languettes qui supporte les empilements de piézocéramiques de cisaillement et pressée contre le prisme en saphir à l'aide d'un ressort en alliage de cuivre-béryllium. Le module de Young de celui-ci augmente lorsque la température baisse, ce qui a pour conséquence d'augmenter la force exercée sur la languette, ainsi que la force de frottement entre les plans de glissement en saphir (équation 6.3). Si elle est trop importante, le moteur ne peut plus déplacer le prisme.

Les performances de ce moteur ont été testées à température ambiante. Nous avons mesuré le temps de déplacement nécessaire pour parcourir une distance donnée en fonction de l'amplitude du signal en dents-de-scie. La distance moyenne parcourue par pas peut être déduite de ces mesures et de la fréquence des rampes du signal (2kHz). Les résultats sont résumés sur la figure 6.12.

Nous n'avons, à 10K, effectué que des mesures qualitatives. Le moteur a été testé en position verticale pour différents réglages de la contrainte. Il a finalement été réglé à température ambiante pour un serrage légèrement inférieur à celui qui donne les meilleures performances, afin de compenser l'augmentation de la contrainte lors du refroidissement du microscope. Ce réglage a montré que même à froid le moteur continue à fonctionner convenablement.

6.3.2 Performances de la tête de balayage

Ces mesures sont plus faciles à obtenir de manière quantitative, car il est possible de prendre comme référence des surfaces cristallines bien définies, de les observer à l'aide du STM, puis de le calibrer.

Amplitudes

Nous avons par exemple imagé du HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) lors des tests en conditions ambiantes, puis de l'Au(110) et du TiO₂(110) sous vide, tant à 300K qu'à

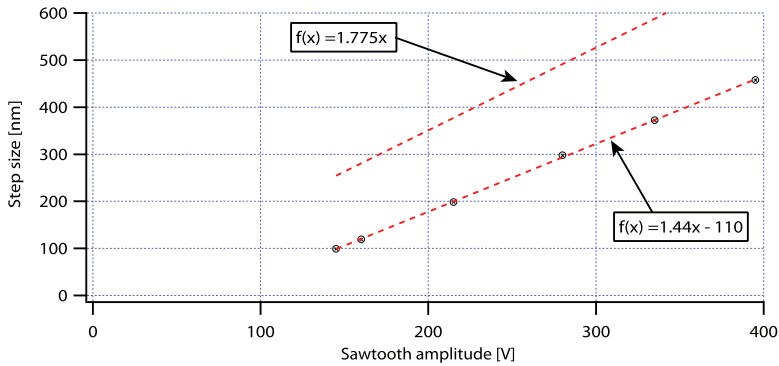


FIGURE 6.12: Calibration des empilements de piézos de cisaillement pour l'approche grossière à température ambiante. La fréquence des rampes est de 2kHz. On observe qu'il faut dépasser une tension de seuil (environ 76V) pour que le prisme commence à se déplacer. La courbe de déplacement théorique est aussi indiquée.

80 ou même 8 Kelvin. Quelques exemples sont donnés sur la figure 6.13. Les paramètres de maille de ces surfaces étant connus, ainsi que la hauteur des marches atomiques, il fut aisé de déterminer les rapports entre la tension appliquée au piézo central et les distances parcourues par la pointe. La table 6.4 résume les amplitudes maximales de balayage pour les températures de mesure les plus courantes. Ces valeurs sont à comparer avec les prédictions

Température [K]	Balayage horizontal x, y		Mouvement vertical z	
	Facteur [$\text{Å}/\text{V}$]	Amplitude [nm]	Facteur [$\text{Å}/\text{V}$]	Amplitude [nm]
300	110.7	2988	19.6	509
85	35.4	955	6.25	163

TABLE 6.4: Facteurs et amplitudes de déplacement du piézo de balayage en fonction de la température. Les amplitudes sont données pour les tensions maximales que peut fournir l'électronique de contrôle *Omicron Matrix*, à savoir $\pm 135\text{V}$ pour z et $\pm 130\text{V}$ pour x et y . Nous avons procédé au test du microscope à 8K, mais ne l'avons pas encore calibré.

théoriques. D'après les coefficients piézoélectriques fournis par les fabricants et les données géométriques à notre disposition, nous avons estimé (§6.2.4) l'amplitude maximale de balayage à température ambiante à 2500nm et le débattement vertical à 567nm. Les résultats expérimentaux montrent une concordance plus que satisfaisante avec les prédictions.

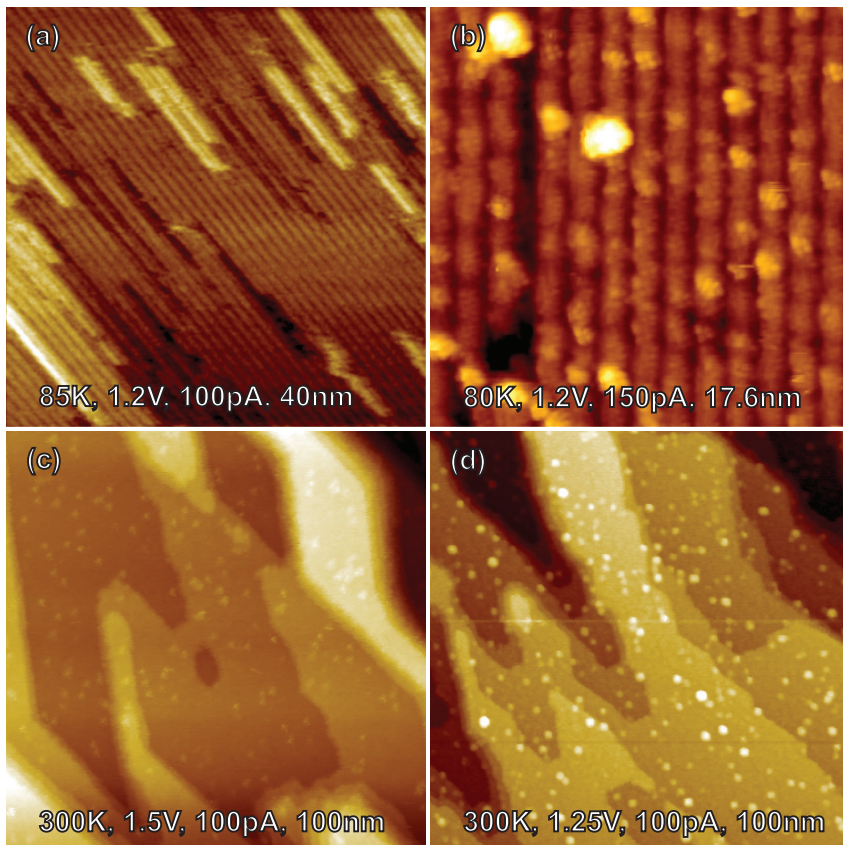


FIGURE 6.13: Quelques exemples d'images obtenues avec le nouveau dispositif. (a) surface d' $\text{Au}(110)-(2 \times 1)$. La séparation entre les rangées est de 8.16 \AA [178, 179]. (b) surface de $\text{TiO}_2(110)-(2 \times 1)$ (chapitre 3). (c) surface de $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$. (d) surface de $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ avec agrégats déposés. Toutes ces images ont été obtenues sans découpler la chambre du microscope de l'enceinte principale.

Modes propres

Les fréquences de résonance du microscope ont été mesurées à température ambiante sur le dispositif en conditions de mesure, c'est-à-dire sous vide et avec une pointe posée sur la tête de balayage. Pour ce faire, nous avons appliqué une tension sinusoïdale d'une amplitude crête-à-crête de 1V sur l'une des électrodes de déflexion du tube piézoélectrique (en l'occurrence X^+) et observé la réponse sur d'autres électrodes : celle lui faisant face (X^-), afin de mesurer

la fréquence propre de fléchissement (*bending mode resonant frequency*), ainsi que sur celle permettant la régulation de la hauteur de la pointe, soit l'électrode Z contrôlant l'élongation du tube, pour mesurer la *stretching mode resonant frequency*. La fréquence de l'excitation a été variée entre 0 et 15kHz et nous avons extrait l'amplitude de la réponse à la même fréquence et en phase avec le signal d'entrée. La figure 6.14 montre les mesures sur X^- et Z .

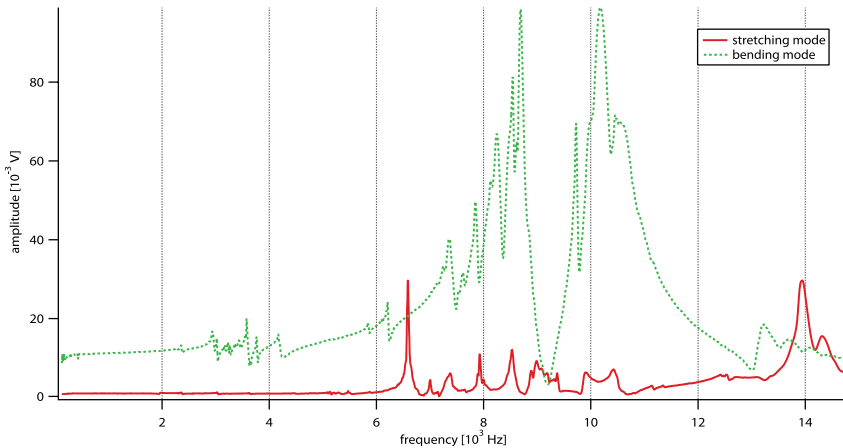


FIGURE 6.14: Amplitude de la réponse à l'excitation sinusoïdale appliquée à l'électrode X^+ en fonction de la fréquence de celle-ci.

On observe une première fréquence de résonance importante aux alentours de 6.5kHz pour le mode d'élongation. La résonance importante correspondant au mode de déflexion commence à environ 7kHz, ce qui est bien plus élevé que les fréquences typiques de balayage. De plus, les vibrations extérieures qui pourraient parvenir au microscope dans cette gamme de fréquence sont atténuées de manière très efficace par l'ensemble des dispositifs que nous avons décrits précédemment (§5.7.3).

Ces valeurs diffèrent des estimations théoriques que nous avons obtenues précédemment, soit environ 12kHz pour le *bending mode*, respectivement 22kHz pour le *stretching mode*. Ceci peut s'expliquer entre autres par des interfaces colle/pièces qui n'étaient pas prises en compte lors des calculs, par une moins bonne rigidité de l'ensemble, voire éventuellement par un maintien de la pointe sur l'aimant moins efficace qu'espéré. Ce dernier point semble particulièrement délicat. En effet, les dimensions tant de l'aimant que du porte-pointe ont été réduites au maximum. Dès lors, l'attraction qui les tient ensemble est relativement faible. Il est possible que la pointe oscille ou que le porte-pointe glisse légèrement sur l'aimant, induisant des fréquences propres à des valeurs bien inférieures à celles qui avaient été espérées. Dans

un cas idéal, le porte-pointe ne devrait toucher l'aimant que par trois points, à moins que la surface de contact ne soit parfaitement lisse. Ceci empêcherait une oscillation du porte-pointe. Nous ne pouvons assurer avec certitude que tel est bien le cas. Nous avons fabriqué des porte-pointes munis de trois "pieds", mais n'avons pas observé d'amélioration significative des images acquises avec ces dispositifs.

Quoi qu'il en soit, les fréquences de résonance mesurées devraient être suffisamment élevées pour ne pas poser de problème de stabilité du microscope durant l'acquisition des données.

6.3.3 Capacité des actuateurs

Nous avons mesuré la capacité entre chaque électrode et la masse au niveau de la prise 10 pins qui est fixée sur le bloc STM (figure 5.14). Il y a donc environ 12cm de fils en inox dont certains sont torsadés entre eux. Durant les mesures, deux électrodes étaient connectées à l'appareil de mesure alors que les autres étaient flottantes. Les résultats sont résumés dans la table 6.5.

	calcul	mesure
C_{xy}	0.53nF	0.75nF
C_z	3.4nF	4.2nF

TABLE 6.5: Capacités des électrodes du piézo central contre la masse (électrode intérieure).

Les valeurs estimées ne correspondent pas à la réalité, mais restent cependant assez faibles. La longueur des câbles coaxiaux qui transmettent les signaux de l'électronique de contrôle jusqu'à la tête de balayage (plus de 5mètres) a pour conséquence d'augmenter encore légèrement la capacité de chaque actuateur.

6.4 Conclusion

Le nouveau microscope fonctionne bien. Les prédictions théoriques ne reflètent pas exactement le comportement réel, mais les déviations restent acceptables. Nous avons vu que le STM permet d'acquérir des images à des températures comprises entre 8K et 300K, mais il nous reste à le calibrer pour la gamme 8 à 80K. Ceci n'a pas encore été fait, car les mesures exposées au chapitre 7 ont été obtenues entre 80 et 300K. En effet, l'utilisation du microscope à 8K alors que l'échantillon doit être recuit puis refroidit entre chaque mesure rend les mesures particulièrement contraignantes pour un travail quotidien.

La difficulté que rencontrait le dispositif à effectuer l'approche grossière à basse température a été contournée en remplaçant quelque 15mm des câbles coaxiaux véhiculant les signaux V_Z et I_t par des fils d'or de $50\mu\text{m}$, sans que cela affecte les performances du microscope. Le principal problème qui subsiste est la fréquence de résonance de la tête, plus basse qu'attendue.

Quoi qu'il en soit, au vu des images obtenues (figure 6.13), même sans découpler l'enceinte du microscope, nous pouvons être satisfaits de cette nouvelle tête de mesure.

Chapitre 7

Dépôts de Au_n^+ sur $\text{TiO}_2(110)$

Sommaire

7.1	Introduction	142
7.2	Caractérisation des agrégats Au_n^q	143
7.2.1	Relation entre hauteur et diamètre des îles	145
7.3	Au_n^+ sur $\text{TiO}_2(110)-(2 \times 1)$ à 7.1 eV par atome	147
7.3.1	Densité d'atomes sur la surface	147
7.3.2	Emplacement des îles	149
7.3.3	Hauteur et diamètre des îles	149
7.3.4	Stabilité des îles	150
7.3.5	Modèle de croissance	151
7.3.6	Au_n^+ sur $\text{TiO}_2(110)-(2 \times 1)$: résumé	155
7.4	Au_7^+ sur $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ à 7.1 eV par atome	156
7.4.1	Densité d'atomes sur la surface	158
7.4.2	Emplacement des îles	158
7.4.3	Hauteur des îles	160
7.4.4	Stabilité des îles	162
7.4.5	Modèle de croissance	163
7.4.6	Au_7 sur $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$: résumé	165
7.5	Conclusion	168
7.5.1	Modèle de croissance	168

7.1 Introduction

Ce chapitre est consacré au dépôt d'or sur une surface de $TiO_2(110)$ sous forme de petits agrégats Au_n^+ . L'évolution des distributions en taille de tels agrégats en fonction de la température de recuit des échantillons est importante pour la fabrication de systèmes dont les paramètres morphologiques permettent d'obtenir un échantillon actif pour la combustion du monoxyde de carbone sur les nanoparticules d'or.

Après avoir discuté de la géométrie des agrégats d'or, en phase gazeuse ou déposés sur une surface de MgO (section 7.2), nous présenterons les résultats obtenus sur la surface reconstruite (2×1) pour des agrégats de taille 5 et 7 (section 7.3), puis pour des agrégats Au_7 sur la surface (1×1) (section 7.4). Nous discuterons les différences observées et clôturerons ce chapitre (section 7.5) en suggérant un modèle de croissance des îles d'or.

L'évolution des particules sur la surface (1×1) (section 7.4) est de première importance, car nous utiliserons des échantillons produits de la même manière pour étudier la réactivité catalytique de nanoparticules d'or (chapitre 8). Nous pourrons alors mettre pour la première fois en relation directe la morphologie de l'agrégat et son activité catalytique dans la réaction de combustion du monoxyde de carbone.

7.2 Caractérisation des agrégats Au_n^q

La méconnaissance de la structure de l'état fondamental d'agrégats d'or isolés a poussé plusieurs groupes de recherche à effectuer des études pour tenter de la déterminer. De manière surprenante, les études théoriques, faisant appel à la DFT, ont montré que les agrégats d'or sont plans jusqu'à des tailles où ceux formés de cuivre ou d'argent se sont déjà repliés de sorte à former des structures 3D. Les tailles n de transition entre les structures 2D et 3D pour les agrégats neutres et chargés sont :

- Au_n^- : $n = 12$ selon des calculs [90, 180] et expérimentalement [90, 181].
- Au_n : d'après des calculs, $n = 7$ selon Landman *et al.* [182] et $n = 11$ selon Fernandez [180].

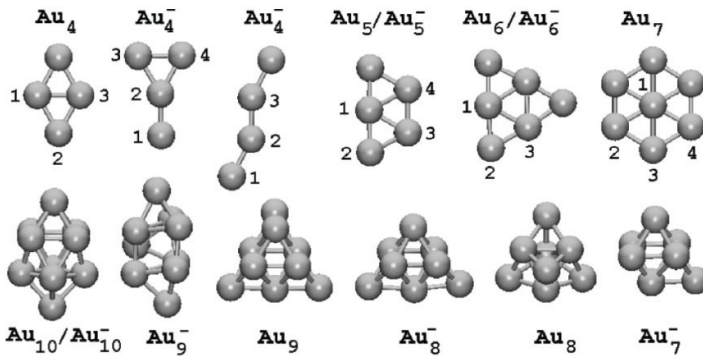


FIGURE 7.1: Représentations des états fondamentaux calculés de Au_n^0 et Au_n^- ($n = 4 - 10$). D'après Landman *et al.* [182].

- Au_n^+ : $n = 7$ selon des calculs [180] et des mesures de mobilité [183].

Nous nous intéressons plus précisément aux agrégats chargés positivement, puisque c'est ceux que nous extrayons de la source d'agrégats pour les déposer sur les échantillons de TiO_2 . La figure 7.2 représente les états fondamentaux de Au_n^+ ($n = 3 - 13$). Ils sont tridimensionnels pour $n \geq 8$. Mis à part $n = 8$ et $n = 10$, les structures déterminées par DFT correspondent à celles observées expérimentalement par le même auteur. Pour Au_8^+ et Au_{10}^+ , les états fondamentaux calculés sont plans et leur énergie est inférieure de 0.07eV et 0.11eV respectivement par rapport aux structures présentées.

Que se passe-t-il lorsque les agrégats sont déposés sur une surface ? Les interactions entre cette dernière et les agrégats peuvent modifier tant sa structure géométrique qu'électronique,

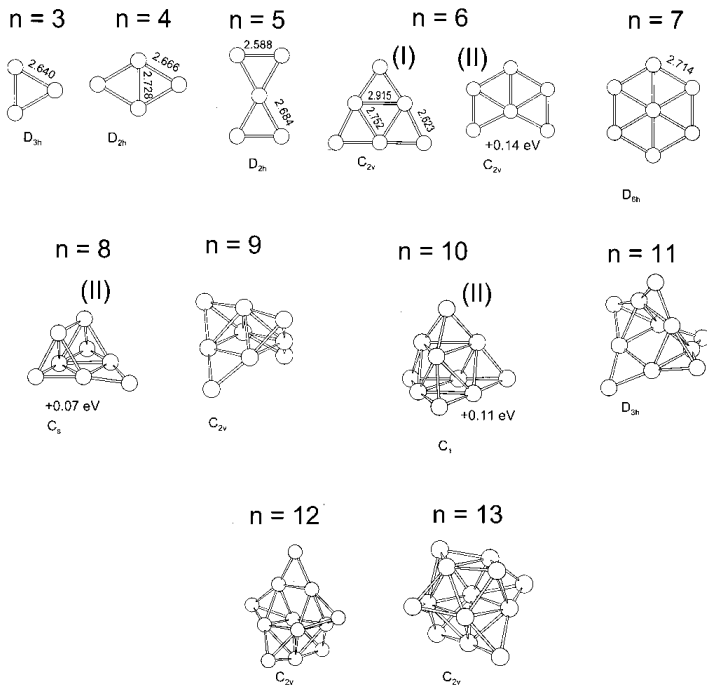


FIGURE 7.2: Représentations des états fondamentaux de Au_n^+ ($n = 3 - 13$) observés expérimentalement et déterminés par des calculs DFT. D'après Gilb [183].

qui sont bien entendu reliées entre elles. Heiz *et al.* se sont intéressé au cas de l' Au_8 déposé sur $MgO(001)$ riche en lacunes d'oxygène. Les agrégats sont adsorbés par ces défauts avec une énergie de liaison d'environ 5.6eV. Cette forte liaison définit leur forme et leur charge : ils sont tridimensionnels et partiellement chargés négativement [18,28]. Il est évident que le TiO_2 ne possède pas les mêmes propriétés que l'oxyde de magnésium et ces résultats ne peuvent être calqués directement à nos échantillons.

L'énergie d'impact est importante car elle peut mener à la déformation, voire à la fragmentation, de l'agrégat. De même, la façon de produire les agrégats peut influencer leur structure en phase gazeuse, suivant leur température, c'est-à-dire leur énergie interne. De fait les agrégats produits par notre source sont relativement "chauds", proches de leur point d'évaporation. Les agrégats en vol oscillent donc *a priori* entre différentes conformations structurales éloignées des structures à $T = 0K$. Parmi celles-ci se trouvent des structures bidimensionnelles, mais aussi tridimensionnelles. Après avoir été déposés, les agrégats sont

neutralisés sur la surface. Cette perte de charge modifie la structure électronique de ces derniers et il est fort probable que leur géométrie change pour s'y adapter. En phase gazeuse, les structures de plus basse énergie des agrégats de petite taille ($n \leq 7$) sont relativement similaires (figures 7.2 et 7.1), qu'ils soient neutres ou chargés positivement. Ils sont du moins tous planaires. Nous nous attendons à observer majoritairement des structures bidimensionnelles après dépôt d'agrégats sur le TiO_2 .

7.2.1 Relation entre hauteur et diamètre des îles

L'observation à l'aide d'un microscope à effet tunnel de nanoparticules déposées requiert quelques précautions quant à l'interprétation des données. En effet, la forme de la pointe, et surtout son extension latérale, introduit des incertitudes dans la mesure des dimensions dans le plan de balayage (§4.1.5). Quant à la mesure de la hauteur, elle dépend d'effets électroniques (§4.1.4). Elle reste cependant plus précise. *A priori* il devrait y avoir un offset, dû à la différence de LDOS du support et des particules, mais les hauteurs relatives des particules doivent refléter la réalité. Mitchell *et al.* [31] ont effectué une étude complète sur la forme d'îlots d'or sur $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ après recuit d'échantillons sur lesquels l'or a été déposé sous forme d'atomes par évaporation. Le recouvrement initial était compris entre 0.02 et 0.7ML. Les îlots mesurés sont tous tridimensionnels, mesurant au minimum 6\AA de hauteur. Ils ont pu mettre en évidence que la hauteur moyenne des îles croît avec leur diamètre moyen. Malgré une assez grande dispersion, les données peuvent être reliées à une courbe de régression de la forme

$$h[\text{\AA}] = 0.48(d[\text{\AA}] - 16.7) \quad (7.1)$$

Convers [16] a précédemment réalisé, dans la même enceinte que nous, des mesures de croissance d'agrégats d'or sur la reconstruction (1×1) et a vérifié que ses résultats répondaient à la même loi de régression (figure 7.3). On observe sur l'illustration une déviation pour de petits diamètres, ce qui s'explique aisément par les effets de convolution de la pointe du microscope et par le fait que certains de ces îlots sont bidimensionnels.

Parker *et al.* [184] ont établi que la première couche d'Or(111) sur TiO_2 a une hauteur de 2.35\AA . Cependant, il est difficile de déterminer le nombre de couches en fonction de la hauteur. En effet, suivant le type de préparation, les moyens et paramètres d'investigation, les résultats mentionnés dans la littérature ne concordent pas entièrement entre eux. Quoi qu'il en soit, la majorité des études qui ont été faites par la suite montrent à peu près la même tendance. Spiridis *et al.* [185] ont observé l'évolution d'atomes d'or sur la même surface et mesuré 2\AA pour les structures 2D et 4\AA pour celles en 3D. Une étude approfondie de Matthey *et al.* [186] sur la stabilité de monomères sur une surface de reconstruction (1×1) corrobore les valeurs précédentes. Ils ont mesuré la hauteur d'un atome comme valant 2.3\AA , et celle des structures

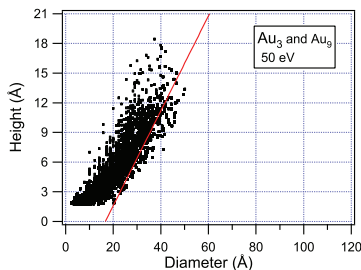


FIGURE 7.3: Relation entre la hauteur et le diamètre des îles d'or sur $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ pour deux tailles d'agrégats déposés à une énergie de 50 eV. La droite représente la relation de Mitchell [31]. D'après [16].

monocouches 2.5 \AA . Au vu de ces informations, la relation 7.1 suggère une valeur de seuil pour la croissance tridimensionnelle d'environ 23 \AA de diamètre, si l'on choisit une hauteur de 3 \AA . Mentionnons que le groupe de Buratto a aussi effectué des mesures de structures sur $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ après dépôts successifs d'atomes d'Or à 100 eV et obtenu des valeurs différentes, à savoir une hauteur de 1.3 \AA pour ce qu'ils ont identifié comme des atomes, et 2.1 à 2.3 \AA pour les îles formées par coalescence induite par l'échauffement local lors de l'impact [74]. Une autre étude de dépôt à 300 K de Au_n^+ ($n = 1 - 8$) à 2 eV/atom a été menée par le même groupe [73]. Les conditions de dépôt sont proches de la *soft-landing*, ce qui limite la formation de défauts de surface et la déformation des agrégats lors de l'impact. L'analyse montre une grande mobilité des monomères et une transition 2D/3D pour $n \geq 5$, en considérant que la première couche mesure 1.5 nm de hauteur et les suivantes 2 nm supplémentaires. Tong suggère que le cinquième atome d'or ne serait pas nécessaire pour une liaison maximale avec le substrat et qu'il commencerait à former une deuxième couche, et ainsi de suite pour les atomes suivants. Ces valeurs sont surprenantes, d'autant que le rayon d'un atome d'or dans le modèle de sphères solides est de 1.7 \AA [183].

7.3 Au_n^+ sur $TiO_2(110)-(2 \times 1)$ à 7.1 eV par atome

Nous avons étudié la morphologie d'agrégats d'or déposés sur $TiO_2(110)-(2 \times 1)$ sous ultra-vide. Des agrégats Au_5 et Au_7 sont produits à l'aide de la source CORDIS présentée au chapitre 5, puis déposés sur la surface maintenue à 300K à une énergie de 7.1eV par atome. Le recouvrement varie suivant les séries de mesures entre 0.5 et 4% de monocouche, où une monocouche est définie par rapport à la densité de l' $Au(111)$, soit $1.39 \cdot 10^{15}$ atomes/cm².

L'évolution de la morphologie des îlots d'or a ensuite été examinée à l'aide du microscope à effet tunnel *home-made* pour différentes températures de recuit de l'échantillon (300, 500, 600, 700 et 800K). Lors de ces recuits, les montées et descentes en température étaient limitées à une vitesse de 2K/s. Le plateau, à la température choisie, était maintenu durant 10 minutes. Les différentes caractéristiques des particules observées sur la surface ont par la suite été analysées à l'aide d'une procédure automatisée en utilisant le logiciel SPIP d'Image Metrology¹. Nous avons focalisé notre attention sur la hauteur, le diamètre et la position d'ancrage de ces îles d'or. Elles apparaissent sur les terrasses de TiO_2 comme des protrusions, de même que les lacunes d'oxygène et groupes hydroxyls. Cependant leurs hauteurs apparentes sont différentes. Afin de ne prendre en compte dans nos statistiques que des particules dont nous sommes certains qu'elles sont bien faites d'or, seuls les éléments dont la hauteur est supérieure à 1Å sont comptabilisés. Cette façon de faire écarte aussi les atomes d'or, ce qui ne devrait pas poser de problème puisque l'on ne s'attend pas à ce que les agrégats déposés se fragmentent. Les images ont été acquises à différentes températures, comprises entre 150 et 300K. Afin d'éviter de trop grandes marges d'erreur sur les dimensions, dues au changement des caractéristiques des piézocéramiques du microscope, chaque image a été calibrée séparément, en mesurant la distance qui sépare deux rangées de $TiO_2(110)-(2 \times 1)$. Nous avons vu à la section 3 que cette distance est de 1.3nm. Ces mesures ont été faites sur un profil, évidemment perpendiculaire aux rangées, qui incluait au minimum une dizaine de ces structures.

7.3.1 Densité d'atomes sur la surface

Les résultats de la déposition d' Au_5 ou d' Au_7 montrent les mêmes tendances, bien que les résultats quantitatifs ne soient pas les mêmes. Nous allons illustrer ce paragraphe en nous référant au dépôt d' Au_7 . La densité d'or observée par STM a été calculée en comptant le nombre de particules par unité de surface sur une série d'images obtenues juste après le dépôt. En faisant l'hypothèse que chaque particule contient 7 atomes d'or, c'est-à-dire en considérant qu'il n'y a ni fragmentation ni coalescence à la température de dépôt [73], puis en rapportant

1. Pour plus de renseignements, visiter le site web <http://www.imagemet.com>

ce nombre d'atomes à la densité de surface de la face (111) d'un cristal d'or, nous obtenons le recouvrement, exprimé en monocouches équivalentes. A l'aide de l'équation 5.3, nous avons déterminé le temps de dépôt nécessaire pour déposer 0.5%ML avec un courant de 300pA.

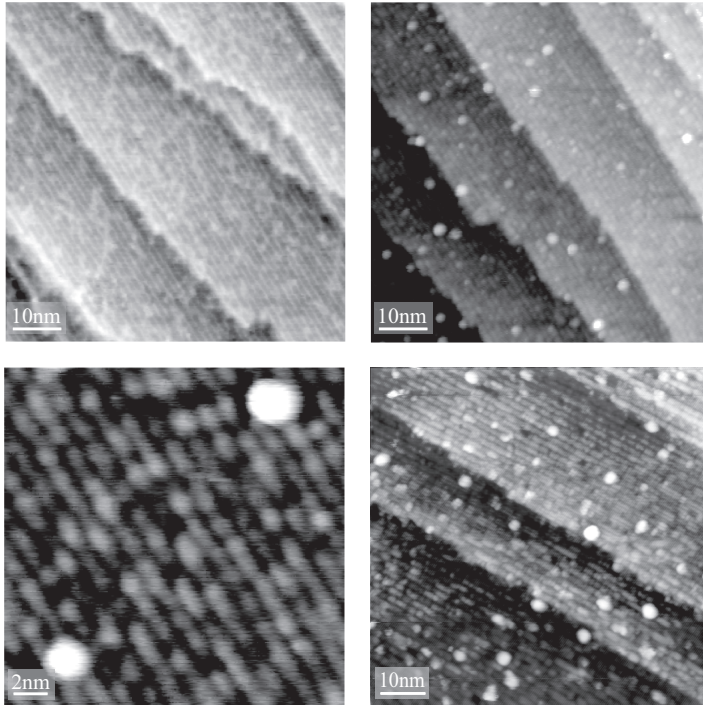


FIGURE 7.4: Image STM d'une surface de $TiO_2(110)-(2 \times 1)$ (a) propre. (b) La même surface après déposition à 300K de 0.005ML d' Au^+ à $E_d=7.1eV$ par atome. (c) Détail de la figure précédente montrant la reconstruction de surface et des agrégats Au_7 . (d) Même surface après recuit à 600K. (Conditions tunnel : $U=1.2V$, $I=0.15nA$, $T=300K$)

La quantité d'agrégats par nm^2 devrait être de $9.93 \cdot 10^{-3}$. Nous obtenons, sur trois zones différentes de l'échantillon, une valeur de 9.76, 6.01, respectivement $10.0 \cdot 10^{-3}$ agrégats/ nm^2 , soit une moyenne de 8.6 agrégats/ nm^2 . Cette déviation, de l'une des images, peut s'expliquer par le fait que le profil de densité de courant d'agrégats dans la tache du faisceau de déposition n'est pas constant. L'échantillon a été déplacé entre chacune de ces images de plus d'un millimètre dans le STM. Jödicke [15] précise que le profil a approximativement la forme d'une distribution gaussienne. Sa largeur à mi-hauteur dépend de la distance du quadripôle de sé-

lection en taille à l'échantillon et de l'énergie des agrégats. Il mentionne qu'à une distance typique de 3 – 5nm la FWHM est d'environ 3 – 4nm.

7.3.2 Emplacement des îles

La figure 7.4 illustre la déposition d'agrégats Au_7 à 300K. La distribution d'agrégats est homogène et ils ne semblent pas avoir migré vers les marches. Comme on le voit en (c), la concentration de défauts de surface est assez importante et il est désormais établi que les lacunes d'oxygènes et autres défauts de surface stabilisent les atomes [186]. Ils servent de centre d'attache aux agrégats, comme l'ont suggéré Wahlström [51] et Convers [16]. On voit sur la vue de détail que la densité de défauts ponctuels est telle que chaque agrégat est en contact direct avec un ou plusieurs de ceux-ci.

La propension des agrégats à se fixer aux marches atomiques du substrat est fortement liée à la concentration de ces marches. Environ 20% des particules de cette série de mesure se retrouvent localisées sur ces ruptures de terrasses, où les atomes ont moins de voisins que ceux des zones planes. Cette valeur est en accord avec celle d' $Au_n/TiO_2(110)-(1 \times 1)$ [16], où P_{step} varie entre 20 et 30% suivant la taille des agrégats déposés et leur énergie d'impact.

Après recuit de l'échantillon, P_{step} ne varie presque pas, bien que le nombre d'agrégats diminue. Ceci montre que certains agrégats sont fortement attachés à la surface et que d'autres, moins bien stabilisés, ont migré ou se sont dissociés. Les premiers ont servi de centres de nucléation pour la formation de particules de taille plus importante.

7.3.3 Hauteur et diamètre des îles

Pour débiter, nous avons tenté de déterminer si les agrégats, tels que déposés, ont une structure bidimensionnelle (2D) ou tridimensionnelle (3D). En phase gazeuse et dans leur état fondamental, tant l' Au_5 que l' Au_7 sont bidimensionnels dans leurs formes neutres et cationiques comme l'ont montré plusieurs études, dont [183, 182] (§7.2). Au vu de ce qui précède, nous pensons trouver majoritairement des objets 2D d'une hauteur apparente de l'ordre de 2 à 3Å sur la surface de $TiO_2(110)-(2 \times 1)$. Leur diamètre, si la relation de Mitchell (équation 7.1) se vérifie aussi dans nos mesures, devrait être inférieure à environ 23Å.

Les figures 7.5 et 7.6 résument nos séries de mesures. Nous avons déposé 3%ML d' Au_5 , respectivement 0.5%ML d' Au_7 . A partir de la distribution des hauteurs apparentes (figure 7.5(a) et figure 7.6(a)), nous obtenons une valeur moyenne de 2.8Å pour l' Au_5 et de 3.0Å pour Au_7 à 300K, c'est-à-dire à la température de dépôt. Ceci tend à prouver que les agrégats sont bel et bien bidimensionnels. Quant au diamètre, il est inférieur aux 23Å qui est prédit par la relation de Mitchell. Nous avons de plus vérifié que les hauteurs et diamètres

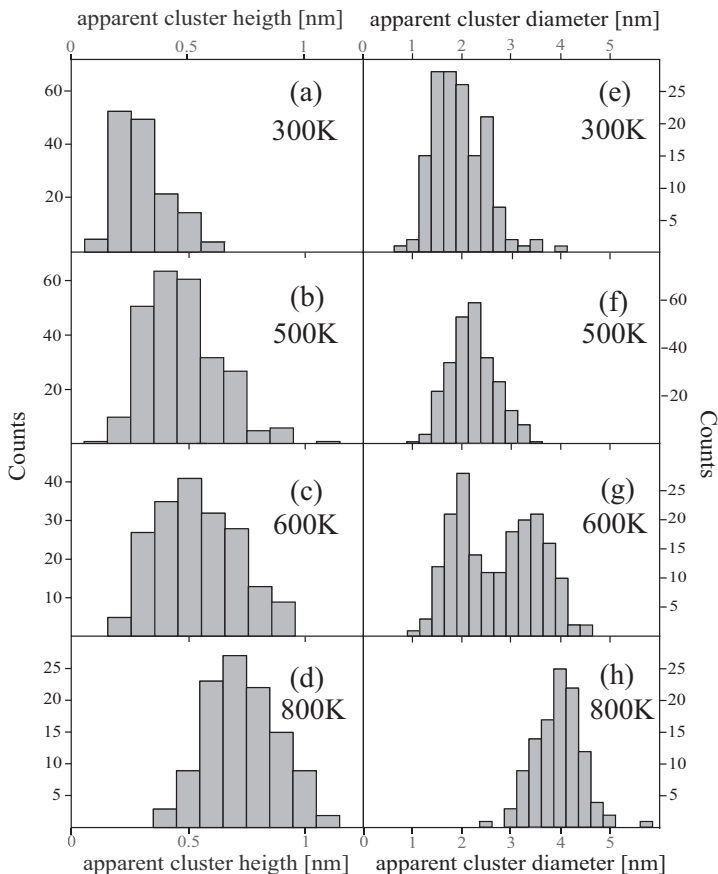


FIGURE 7.5: Evolution des hauteurs et diamètres des particules formées à partir d' Au_5 .

répondent à cette relation phénoménologique.

7.3.4 Stabilité des îles

Nous avons par la suite sondé la stabilité des agrégats sur la surface en effectuant plusieurs recuits. Nous voyons clairement que les îles évoluent rapidement vers des structures tridimensionnelles. Pour des températures supérieures à 500K, il n'y a quasiment plus de motifs 2D. En même temps que la hauteur, le diamètre des particules augmente de façon monotone. On retrouve la croissance de type Volmer-Weber typique des métaux sur des oxydes (§2.1.3).

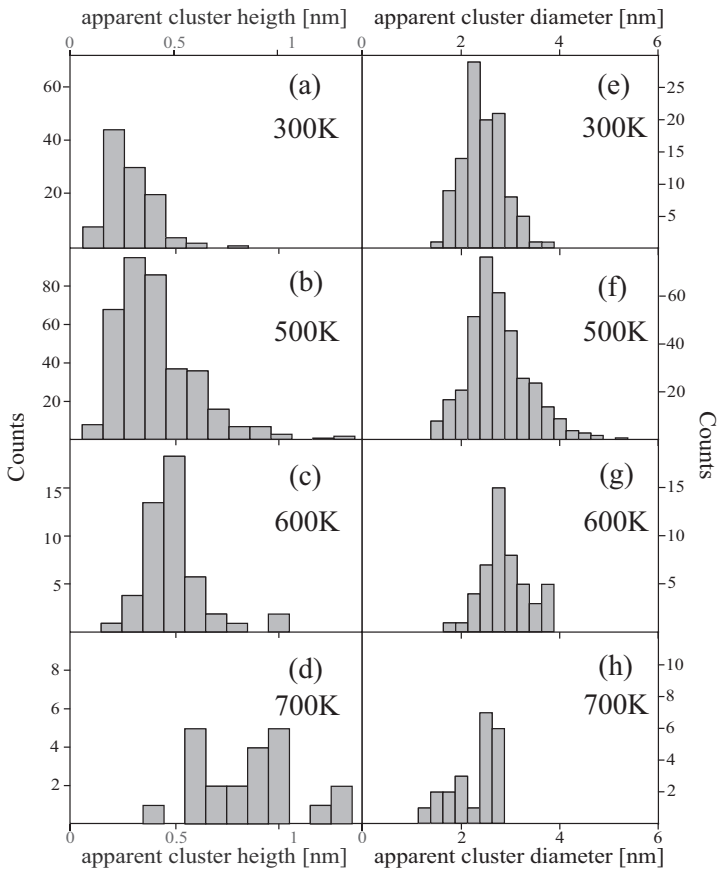


FIGURE 7.6: Evolution des hauteurs et diamètres des particules formées à partir d' Au_7 .

Les structures que nous observons s'élèvent jusqu'à 3 ou 4 monocouches. Malgré les incertitudes sur les mesures de l' Au_7 , dues principalement à la faible quantité de matériau déposé, nous pouvons comparer les deux séries de dépôt. La figure 7.7 montre un comportement très proche, avec une tendance à croître rapidement pour former des structures tridimensionnelles.

7.3.5 Modèle de croissance

Une question reste en suspens. De quel type est le processus de croissance ? Comme nous l'avons discuté précédemment (§2.1.2), il est facile de vérifier s'il relève du mûrissement

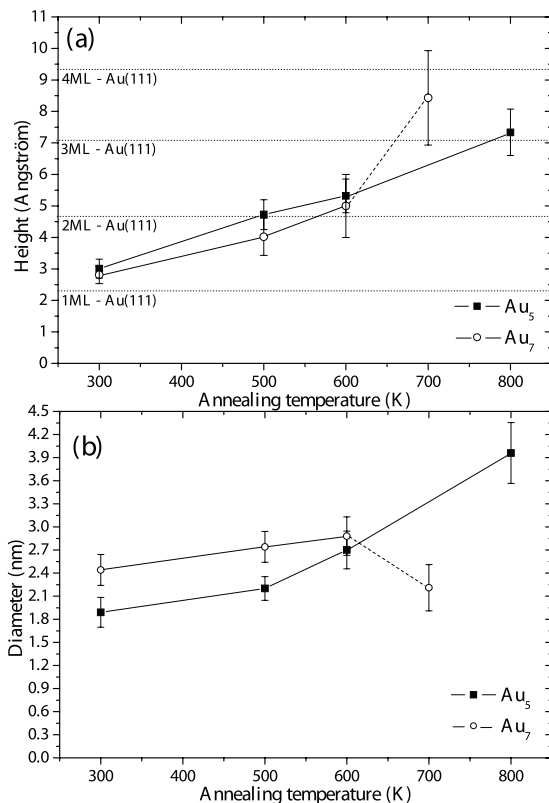


FIGURE 7.7: Comparaison de l'évolution des agrégats Au₅ et Au₇ en fonction de la température de recuit, sur TiO₂(110)-(2×1). La ligne discontinue n'est qu'un guide pour les yeux.

d'Ostwald (*mO*). La taille moyenne des particules, calculée comme l'inverse de leur densité et exprimée en nombre d'atomes par particule, est représentée sur une échelle logarithmique en fonction de la température (figure 7.8). Si la croissance relève bien de ce processus, les points doivent se regrouper sur une droite. Au vu de la concordance de ces résultats, il est plus que probable que le processus de croissance des particules soit de type *mO*. La finesse de la distribution de taille que l'on observe, même après un recuit à haute température, dans les figures 7.5 et 7.6 correspond par ailleurs tout à fait à cette évolution.

Une autre observation corrobore la croissance par mûrissement d'Ostwald : la proportion d'agrégats sur les marches reste constante même après chauffage. S'ils pouvaient migrer en entier, une grande partie d'entre eux rencontreraient des marches et s'y fixeraient car les

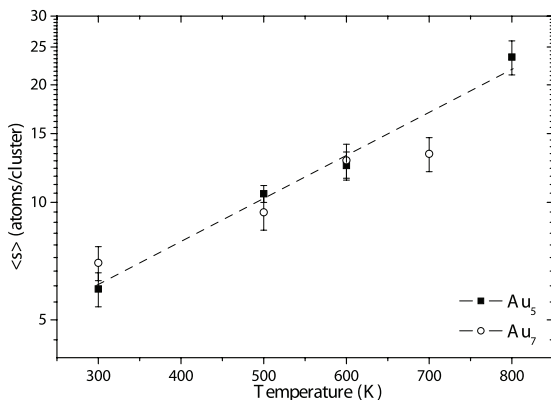


FIGURE 7.8: Taille moyenne des îlots en fonction de la température. La ligne discontinue n'est qu'un guide pour les yeux.

atomes qu'elles exposent ne sont pas entièrement coordonnés et offrent de nombreux sites d'attache. Ceci indique clairement que certains agrégats se dissocient entièrement durant le processus de croissance alors que d'autres servent de centres de nucléation aux adatoms qui diffusent. ces deux populations d'agrégats sont stabilisées de manière différente durant le processus de déposition.

Il est possible d'investiguer la stabilité des agrégats en balayant la surface à différentes tensions de biaisage, ce qui implique une interaction plus ou moins forte entre la pointe et les particules. Eigler *et al.* ont montré de belle manière qu'il est possible de déplacer des atomes à l'aide de la pointe d'un microscope à effet tunnel en choisissant avec soin les paramètres de courant et tension appliqués [11]. Nous disposons ainsi d'une méthode permettant de révéler l'intensité de la liaison entre la particule et son support. Convers a déjà procédé à des mesures similaires [16]. Nous avons effectué la mesure présentée à la figure 7.9. Les deux agrégats localisés dans les coins supérieur gauche et inférieur droit disparaissent durant l'acquisition entre les figures (a) et (b), respectivement (b) et (c). L'insert (d) représente le profil en hauteur des deux lignes grises (1) et (2) qui passent par la position qu'occupait le premier agrégat dans la figure (a). Nous voyons, tant dans cet insert que dans l'insert (e), que la place libérée par ces deux particules ne semble pas révéler de lacune d'oxygène ou autre défaut de surface, alors que nous en distinguons ailleurs sur la surface. Notons qu'il peut s'agir de lacunes ou de lacunes associées à un groupe hydroxyl [186, 139]. Cette absence de défaut visible tend à prouver que ces agrégats étaient stabilisés non pas sur un centre d'attache, mais plutôt par leur taille. Ce modèle est cohérent avec nos observations que seuls certains agrégats, auxquels

nous ne pouvons attribuer de défauts de surface, peuvent être retirés de la surface, alors que d'autres, similaires en taille, ne réagissent pas avec la pointe dans les conditions tunnel que nous avons utilisées.

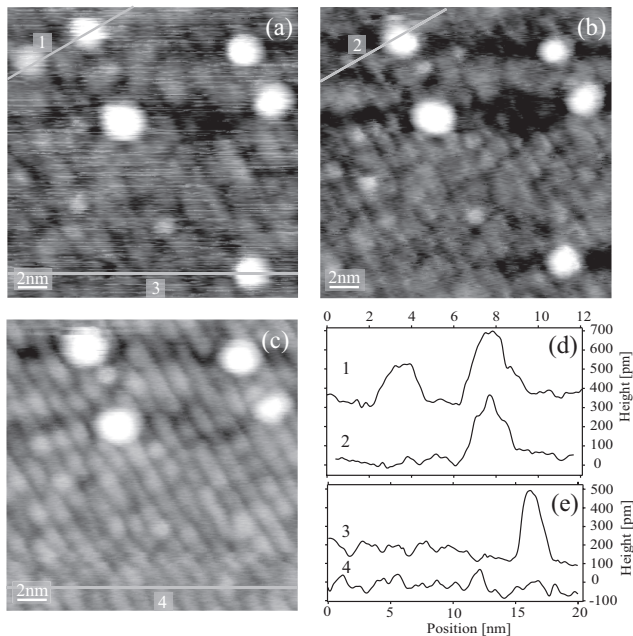


FIGURE 7.9: Trois images successives de la même région d'un échantillon $Au_7/TiO_2(110)-(2 \times 1)$ déposé à 300K (conditions tunnel : $U=1.2V$, $I=0.15nA$, $T=300K$).

Ce comportement, ainsi que la constance de P_{step} discutée précédemment nous poussent à croire que les agrégats immobiles sont plus fortement liés à la surface, c'est-à-dire stabilisés par un ou plusieurs défauts. En comparaison avec les agrégats d'or déposés sur $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ où le courant tunnel nécessaire pour enlever un agrégat est de l'ordre de 10nA [16], les particules étudiées ici sont beaucoup moins stables. Cependant, ceci n'affecte pas la stabilité apparente qui pousse les agrégats à rester sur les terrasses et à ne pas migrer vers les marches du substrat. La grande concentration de défauts de la reconstruction (2×1) du TiO_2 pourrait en être une explication raisonnable, car ils augmentent à la fois l'énergie de liaison des agrégats envers la surface et la corrugation de cette dernière. Le libre parcours moyen des particules qui diffusent est donc *a priori* fortement réduit. Bien que les agrégats soient moins stables, ceci est compensé par la grande quantité de centres d'attache, conduisant probablement à la distribution en taille remarquablement piquée après recuit à 800K.

7.3.6 Au_n^+ sur $TiO_2(110)-(2 \times 1)$: résumé

Nous avons mis en évidence une croissance monotone des agrégats d'or sur la reconstruction (2×1) du TiO_2 qui amène à la formation d'îlots tridimensionnels de type Volmer-Weber. Nous avons pu vérifier que la relation donnée par Mitchell entre la hauteur et le diamètre des particules est applicable à ce substrat. Les différents niveaux de stabilité observés pour les îles d'or, et plus précisément l'influence des défauts de surface sous-jacents, sont en adéquation avec les modèles proposés par Wahlström [51] et Convers [16]. Finalement, il a été possible d'assimiler le type de croissance à un processus de mûrissement d'Ostwald.

7.4 Au_7^+ sur $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ à 7.1 eV par atome

Cette section concerne une nouvelle série de mesure qui a consisté à déposer des agrégats Au_7 sur $TiO_2-(1 \times 1)$ dans les mêmes conditions que précédemment, à savoir sur une surface maintenue à 300K pendant le dépôt et avec une énergie d'impact de 7.1eV par atome. Trois dépôts ont été effectués, qui donnent des résultats similaires. La qualité des images STM obtenues sur le premier étant bien meilleure, nous allons exposer les résultats de cette analyse (figure 7.10). Lors de celle-ci, l'échantillon a été exposé à du monoxyde de carbone et de l'oxygène, car nous avons effectué, en parallèle, des mesures de l'activité catalytique de l'échantillon (chapitre 8). Goodman *et al.* [187, 32] ont observé que la taille moyenne des agrégats déposés sur $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ et la proportion de ceux-ci sur les marches augmentent après exposition de l'échantillon à de hautes pressions d'un mélange CO/O_2 . La réorganisation des agrégats n'est quasiment pas décelable pour $p \leq 1Pa$, alors qu'elle ne peut être négligée pour des pressions supérieures (figure 7.11). Ils précisent que la croissance des agrégats n'est induite que par l'oxygène et non par le CO. Nous avons constaté que la croissance des îlots dans notre cas n'est pas différente lors de recuit sous cette atmosphère (série de mesure présentée) ou sous UHV (les deux autres), ce qui s'explique probablement par la pression de travail beaucoup plus faible que nous avons utilisée ($p < 5 \cdot 10^{-5}mbar$).

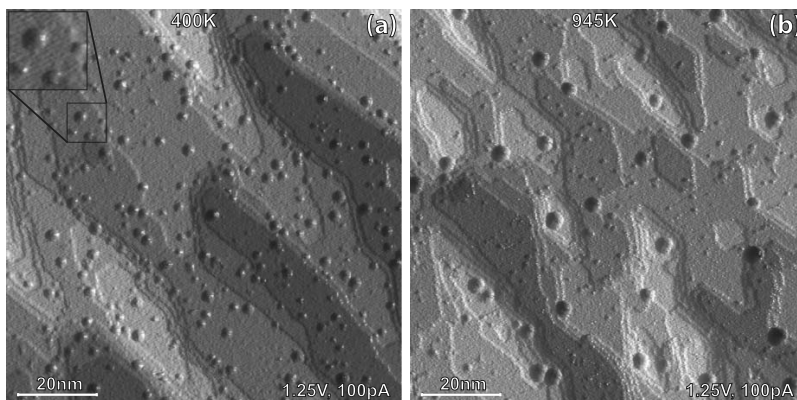


FIGURE 7.10: Image STM d'une surface de $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ recouverte d'environ 3%ML d' Au_7^+ à $E_d=7.1eV$ par atome. (a) après recuit à 400K. (b) la même surface après recuit à 945K. La reconstruction de surface (1×1) , visible dans l'insert, a permis de s'assurer que la calibration du microscope était cohérente. Le contraste de l'image est inversé pour faciliter la lecture.

La quantité d'or déposée est à peu près la même dans chaque cas. Nous nous attendons à

trouver un recouvrement de 3%. Lors de l'analyse des images STM, nous avons poussé le soin des détails plus loin que sur la surface (2×1). Premièrement, la hauteur d'environ 5 agrégats a été mesurée sur chaque image par la procédure automatique à l'aide du logiciel *SPIP* et manuellement afin d'affiner le facteur de correction à apporter.

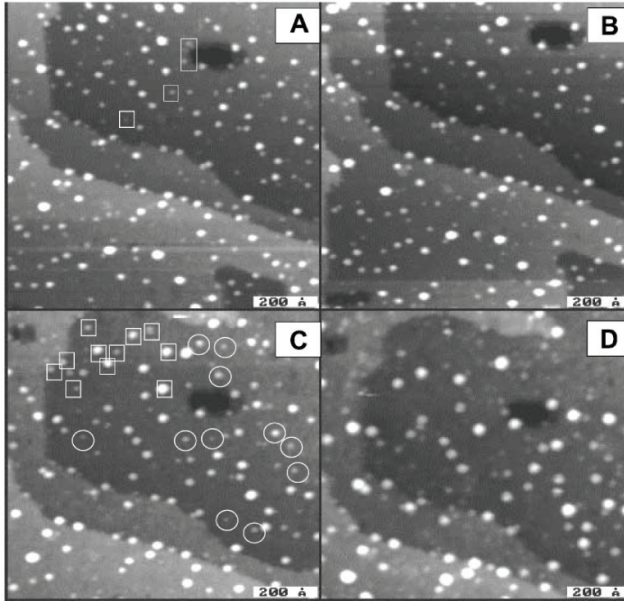


FIGURE 7.11: Evolution de la taille d'agrégats d'or sur $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ à 450K en fonction de la pression de mélange CO/O_2 auquel est exposé l'échantillon. (a) UHV. (b) $p_{mixture}=10^{-4}$ Pa. (c) $p_{mixture}=1$ Pa. (d) $p_{mixture}=360$ Pa. Les images mesurent $100 \times 100 \text{ nm}^2$. D'après [187].

Quand au diamètre des agrégats, nous avons tenu compte des effets de convolution de la pointe. A l'aide de mesure de diffusion en phase gazeuse d'agrégats dans une *drift cell*, Gilb *et al.* [183] ont estimé la structure d'agrégats Au_n^+ isolés (figure 7.2). La section transversale expérimentale de l' Au_7^+ est de 65.8 \AA^2 . Si l'on considère que l'agrégat est plat et dans son état de plus faible énergie (figures 7.1 et 7.2), son diamètre est de l'ordre de 9.15 \AA . Nous avons par la suite déterminé le diamètre moyen des particules observées sur les images après recuit à 400K. Celui-ci est supérieur au diamètre attendu de 6.38 \AA . Nous avons considéré que cette valeur correspond aux effets de la convolution de la pointe. Les images du recuit à 400K ont été utilisées parce que l'évolution est négligeable entre la température de dépôt et celle-ci, ce qui est justifié par les analyses (figures 7.18 et 7.19). De plus, le diamètre moyen des

particules est minimal pour les mesures obtenues après ce recuit. La fonction d'estimation du rayon de courbure de la pointe implémentée dans le logiciel de traitement d'images fonctionne bien avec des surfaces planes et de grandes structures. Nous l'avons toutefois utilisée pour y comparer nos hypothèses. Il en ressort que l'extension latérale de la pointe est d'environ 5Å , ce qui correspond à peu près à la valeur que nous avons estimée.

Par la suite, nous avons traité les données, obtenues par la méthode automatique de détection des agrégats (dans *SPIP*), à l'aide de routines écrites sur mesure dans le logiciel *Igor Pro 5.04*². Premièrement, nous avons soustrait la valeur 6.4Å au diamètre de chaque particule et corrigé les hauteurs mesurées par le facteur mentionné précédemment. Les différentes informations obtenues à partir de ces données et du nombre d'agrégats par image sont exposées ci-dessous.

7.4.1 Densité d'atomes sur la surface

A partir du courant de dépôt, nous avons estimé le recouvrement à 3%ML. L'analyse des données nous donne 2.52%-surface pour le recuit à 400K après avoir déconvolué les diamètres mesurés.

Plusieurs explications peuvent expliquer cet écart, qui reste tout de même faible. Premièrement, le courant d'agrégats n'est mesuré qu'au début et à la fin du processus de dépôt. Ses variations ne sont par conséquent pas prises en compte. Une intégration du courant d'agrégats durant le dépôt donnerait une valeur de recouvrement plus précise. Quant à une mauvaise calibration du microscope, elle peut être écartée car nous l'avons régulièrement vérifiée en mesurant des structures de dimensions connues. Comme nous l'avons déjà mentionné, le courant d'agrégats sur l'échantillon n'est pas homogène sur toute la tache de dépôt. L'écartement de la zone imagée par rapport au centre de la tache de dépôt influence donc grandement la densité apparente d'agrégats.

7.4.2 Emplacement des îles

On observe sur la figure 7.10 que la répartition d'agrégats à basse température est relativement homogène sur l'ensemble de la surface. Le recuit à 945K montre *a contrario* une presque totalité des agrégats situés sur les marches. Remarquons que la densité de marches est plus importante que pour l'échantillon de reconstruction de surface (2×1).

Nous avons mesuré la proportion P_{step} d'îles situées sur des marches pour les trois séries de mesures (figure 7.12). Les images n'ont pas été prises aux mêmes températures de recuit pour des raisons techniques. La série la plus complète, celle dont nous avons tiré toutes les

2. <http://www.wavemetrics.com>

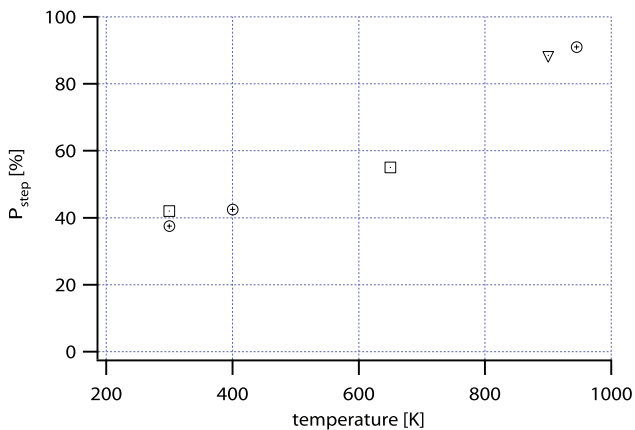


FIGURE 7.12: Proportions des îlots d'or se trouvant attachés à une marche de la surface. Les différents symboles représentent des mesures obtenues sur divers échantillons. L'incertitude de mesure est de l'ordre de $\pm 4\%$.

autres statistiques, est symbolisée par des cercles sur le graphique. Sa surface présente, pour les températures de recuit comprises entre 500 et 815K, une couche d'adsorbat qui masque en partie les marches (figure 7.13). Nous n'avons pu en tirer que trois valeurs exploitables, à 300, 400 et 945K. Les autres mesures ont été effectuées sur le même cristal, préparé avec un recouvrement similaire. Les résultats obtenus pour P_{step} sont supérieurs à ceux montrés par Convers [16] pour les mêmes agrégats (légère augmentation de P_{step} jusqu'à $\sim 35\%$ à 800K). Cependant, la surface de l'échantillon qu'il a utilisé est plus régulière ; ses terrasses sont plus grandes et on n'y observe que très peu de marches de plusieurs monocouches de haut. Cette migration des agrégats sur les marches ne peut pas s'expliquer sans avoir préalablement étudié le type de croissance. Nous en reparlerons au paragraphe 7.4.5.

Mentionnons par ailleurs que le substrat souffre des recuits à température élevée ($T > 900K$), comme nous l'avons déjà dit dans le chapitre concernant la préparation de l'échantillon (§3.3.3). La surface a tendance à se reconstruire en (2×1) . La formation de bandes de Ti_2O_3 à partir des terrasses supérieures est clairement visible, de même que l'extrémité plus "claire" de ces bandes [119], comme le montre la figure 7.14. Cette modification du substrat a probablement une influence sur la mobilité des îles et pourrait expliquer la forte augmentation de leur population sur les marches.

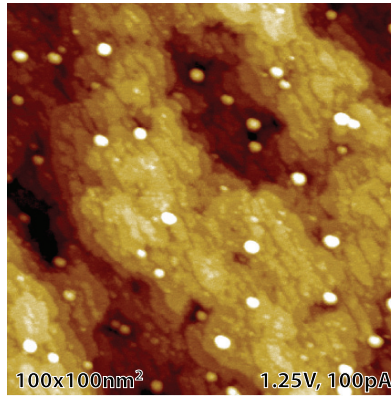


FIGURE 7.13: Image prise sous UHV après recuit à 815K sous atmosphère de CO/O_2 . On observe la couche d'adsorbate qui masque les marches. A cette température, elle n'est plus que partielle et disparaît pour les températures de recuit supérieures.

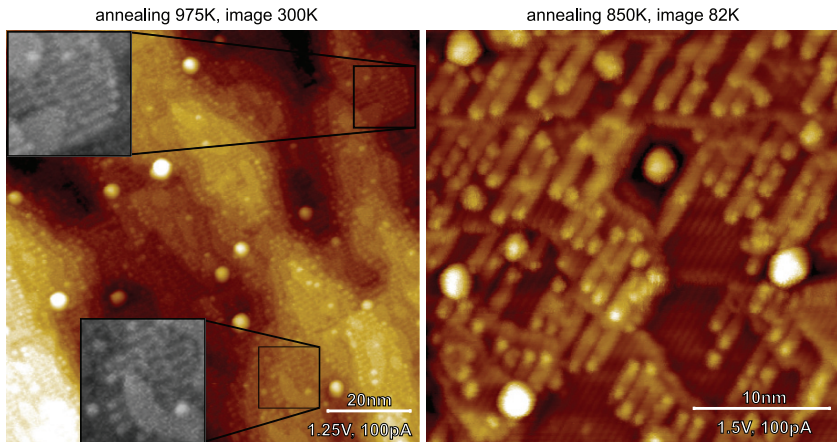


FIGURE 7.14: Apparition de la reconstruction de surface (2×1) lors du recuit à haute température de l'échantillon. On observe sur la surface recuit à 850K à la fois des zones de reconstruction (1×1) et des bandes de Ti_2O_3 initiant la reconstruction (2×1).

7.4.3 Hauteur des îles

Le rapport entre la hauteur et le diamètre des îles a été étudié. Nous avons premièrement reporté ces paramètres pour chaque particule sur un graphique (figure 7.15). La relation

de Mitchell [31] est présentée conjointement à nos résultats. Cette relation détermine essentiellement un facteur de forme des particules. Il dépend principalement des énergies libres de surface, qui gouvernent le type de croissance des petites particules déposées (§2.1.3). *A priori*, cette approche ne devrait plus être applicable à des particules si petites que l'ajout d'un seul atome représente une variation non négligeable de géométrie et pour lesquelles il est difficile de spécifier une surface englobante. Elle a d'ailleurs été proposée pour des particules de hauteur supérieure à 6\AA . La courbe de tendance linéaire que nous avons représentée a été déterminée pour les particules répondant à ce même critère.

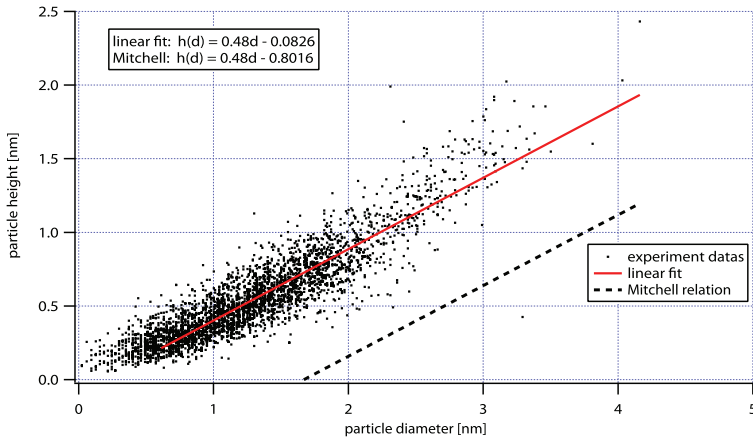


FIGURE 7.15: Hauteur et diamètre de chaque particule de l'échantillon ayant aussi servi à l'étude de la catalyse. En traitillé : relation de Mitchell.

Comme nous l'avons déjà mentionné, nous avons durant cette série de mesures tenu compte de la convolution de la pointe. Nous n'avons pas trouvé trace de cette approche dans le travail de Mitchell. Nous sommes de plus certains que celle-ci n'a pas été mise en oeuvre dans le travail de thèse de Convers. L'écart observé entre nos points de mesure et la relation suggérée par Mitchell *et al.* semble pouvoir être expliqué par le fait que le diamètre des particules qu'il ont mesurées est peut-être surestimé. Lors de notre étude sur la reconstruction de surface (2×1), les résultats obtenus sans déconvolution du diamètre étaient d'ailleurs cohérents avec cette relation. Nous observons toutefois une déviation pour les particules de toute petites tailles, ce que Convers avait aussi vu (figure 7.3).

L'ordonnée à l'origine, qui est presque nulle dans notre cas, indique que le facteur de forme ne change quasiment pas, quelle que soit la taille des particules. Celui-ci, qui détermine la structure géométrique de la particule, est exprimé par la pente de la courbe.

Quoi qu'il en soit, la pente que nous observons est en adéquation avec celle proposée précédemment. L'évolution des particules de grande taille est donc semblable à celle observée par Mitchell. Le type de croissance correspond au processus Volmer-Weber typique de ce système. La mesure du diamètre des particules étant sensible à des paramètres difficilement quantifiables, nous nous fierons, comme pour l'étude précédente, principalement aux mesures de hauteur.

Nous avons effectué des statistiques pour chaque température de recuit. L'évolution de la hauteur et du diamètre sont montrées sur les figures 7.18 et 7.19, placées à la fin de cette section. Dans le cartouche situé à droite de chaque histogramme se trouvent la valeur moyenne et la déviation standard pour chaque température de recuit. La forme des distributions change très peu entre le recuit à 300K et celui à 400K. Par contre le diamètre moyen est sensiblement inférieur. Ceci est principalement dû à la piètre qualité des images à 300K et à la difficulté d'analyse de celles-ci. Nous avons déjà mentionné ce fait précédemment pour justifier l'emploi des résultats à 400K pour l'estimation de l'effet de la convolution de la pointe STM.

7.4.4 Stabilité des îles

En comparant avec les mesures obtenues sur la surface (2×1) du TiO_2 , nous remarquons que les distributions sont moins étroites pour toute température. L'histogramme à 300K montre la présence d'îles de hauteur supérieure à une monocouche ; on y distingue une succession de pics représentant les couches successives (figure 7.18). Les valeurs de hauteur que l'on peut en tirer correspondent à celles que nous avons considérées dans l'étude précédente, à savoir environ 2.5 \AA par couche.

A partir du recuit à 500K la proportion d'îles hautes de deux monocouches est aussi importante que celle de particules bidimensionnelles. A 720K le rapport de force penche en faveur des objets hauts de deux couches atomiques. Pour des températures plus élevées, les îles augmentent fortement en taille, tant du point de vue de leur hauteur que de leur diamètre, respectant le facteur de forme discuté précédemment. Par conséquent leur densité chute rapidement. Les statistiques obtenues pour les hautes températures de recuit sont moins précises car le nombre de particules à disposition est plus faible.

Afin de mettre en évidence la brusque augmentation de diamètre et de hauteur des particules, nous avons reporté leurs valeurs moyennes dans la figure 7.16. Bien que cette illustration ne donne aucune indication sur la proportion relative de particules de différentes hauteurs, il est intéressant d'observer ce phénomène. Il n'est à notre avis pas réel, mais provient d'un artefact dû à la présence de l'adsorbat mentionné précédemment sur les échantillons recuits entre 500 et 720K, partiellement présent sur celui à 815K. Les hauteurs et diamètres sont certainement sous-estimés dans cette gamme de température. L'estimation du nombre d'atomes

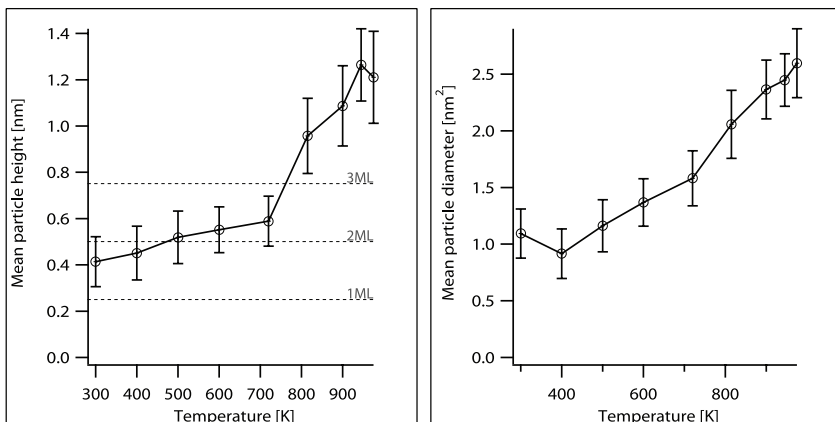


FIGURE 7.16: Valeurs moyennes de la hauteur et du diamètre des particules formées à partir d'un dépôt de 3%ML d' Au_7 sur $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ à 300K. Les lignes horizontales discontinues du graphique supérieur gauche représentent les couches atomiques successives. Elles sont séparées de 2.5\AA et ne sont qu'indicatives.

par particule, dans le paragraphe suivant, confirmera cette hypothèse.

7.4.5 Modèle de croissance

Nous avons tenté de déterminer si la croissance des particules d'or sur la surface (1×1) relève du mûrissement d'Ostwald, comme c'est le cas sur la surface (2×1). Le nombre moyen d'atomes par îlot a été reporté sur une échelle logarithmique en fonction de la température de recuit (figure 7.17). Il a été déterminé, en considérant que le volume d'or sur la surface reste constant, comme l'inverse de la densité d'îles par image, pondéré de manière à observer 7 atomes par agrégat à 400K.

On observe une évolution typique du mûrissement d'Ostwald, où le nombre moyen d'atomes par agrégat dépend exponentiellement de la température de recuit. Cependant, celui-ci n'explique pas le déplacement des particules sur les marches. Si la diffusion d'îles en entier était prédominante, l'évolution de la taille des particules serait plus rapide. Nous proposons le modèle suivant.

Lorsque la surface est recuite, certains agrégats plus faiblement liés au support peuvent diffuser, soit parce qu'ils ne reposent pas sur un nombre suffisant de lacunes pour les retenir [51], soit parce qu'ils sont suffisamment petits pour ne pas être stabilisés par leur taille. Les terrasses étant de petites dimensions, les particules mobiles se trouvent rapidement au

contact de marches, où elles s'attachent. La grande densité de marches empêche que les particules aient une grande probabilité de se rencontrer. Lorsque la température de recuit est suffisante pour évaporer l'oxygène adsorbé, les agrégats apparaissent sur les marches. L'influence de cette diffusion limitée est faible sur la taille des particules, puisqu'elles ne coalescent que très peu. La densité moyenne des particules est semblable à celle observée sur un échantillon recuit sous vide.

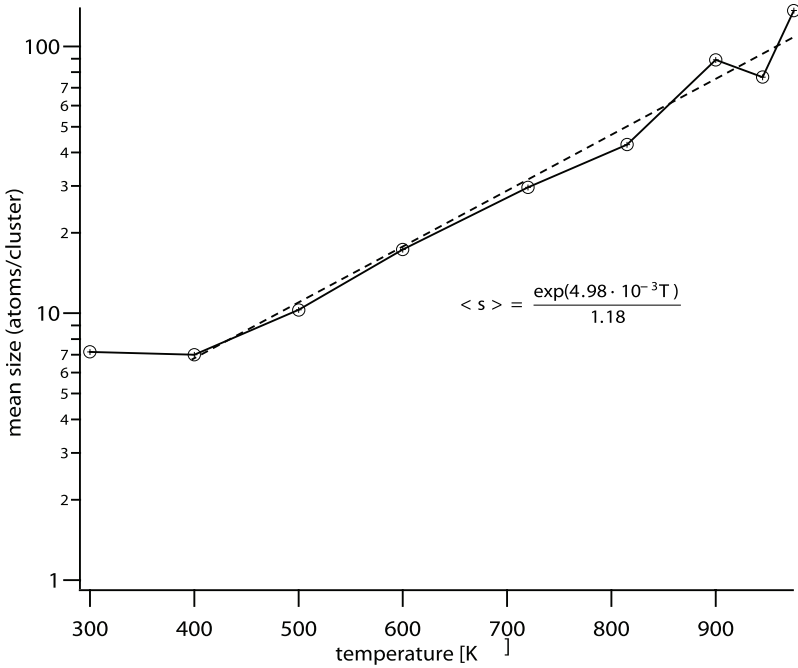


FIGURE 7.17: Nombre moyen d'atomes par particule en fonction de la température de recuit. L'équation est celle de la courbe de tendance pour les températures comprises entre 400 et 975K.

La faible quantité de particules que l'on trouve encore sur les terrasses après recuit à haute température peuvent être stabilisées par les petites structures qui apparaissent sur la surface (figure 6.13(c)) et que Takakusagi [119] a assimilées à des "rosettes" de Ti_2O_3 produites par migration d'atomes de Ti interstitiels vers la surface du cristal lors de recuit à température élevée et sous atmosphère d'oxygène. Ces structures sont observées dans chaque série de mesures, même à température modérée. Leur quantité dépend fortement de l'historique et de la préparation du cristal de TiO_2 .

7.4.6 Au_7 sur $TiO_2(110)-(1 \times 1)$: résumé

Nous avons étudié la croissance des dimensions géométriques des agrégats d'or sur $TiO_2(110)-(1 \times 1)$. Les îlots formés suite aux recuits successifs montrent une croissance de type Volmer-Weber. La courbe de la hauteur en fonction du diamètre présente une pente identique à celle proposée par Mitchell, mais un décalage dû aux effets de convolution de la pointe sur le diamètre des particules. En ce qui concerne le processus de croissance, nous observons un mûrissement d'Ostwald pour toutes températures bien que la proportion des particules sur les marches augmente. La morphologie de la surface, et principalement la quantité et la structure de ses marches, joue un rôle prépondérant dans la stabilisation des particules mobiles, par l'intermédiaire de la stabilisation rapide des îles sans qu'elles aient eu le temps, ni l'espace, de se rencontrer et de s'agréger.

La présence de CO et de O_2 dans l'enceinte et leur réaction sur l'échantillon ne modifie pas l'évolution de la taille des particules par rapport à un échantillon recuit sous UHV, en accord avec les résultats de Goodman *et al.* [187].

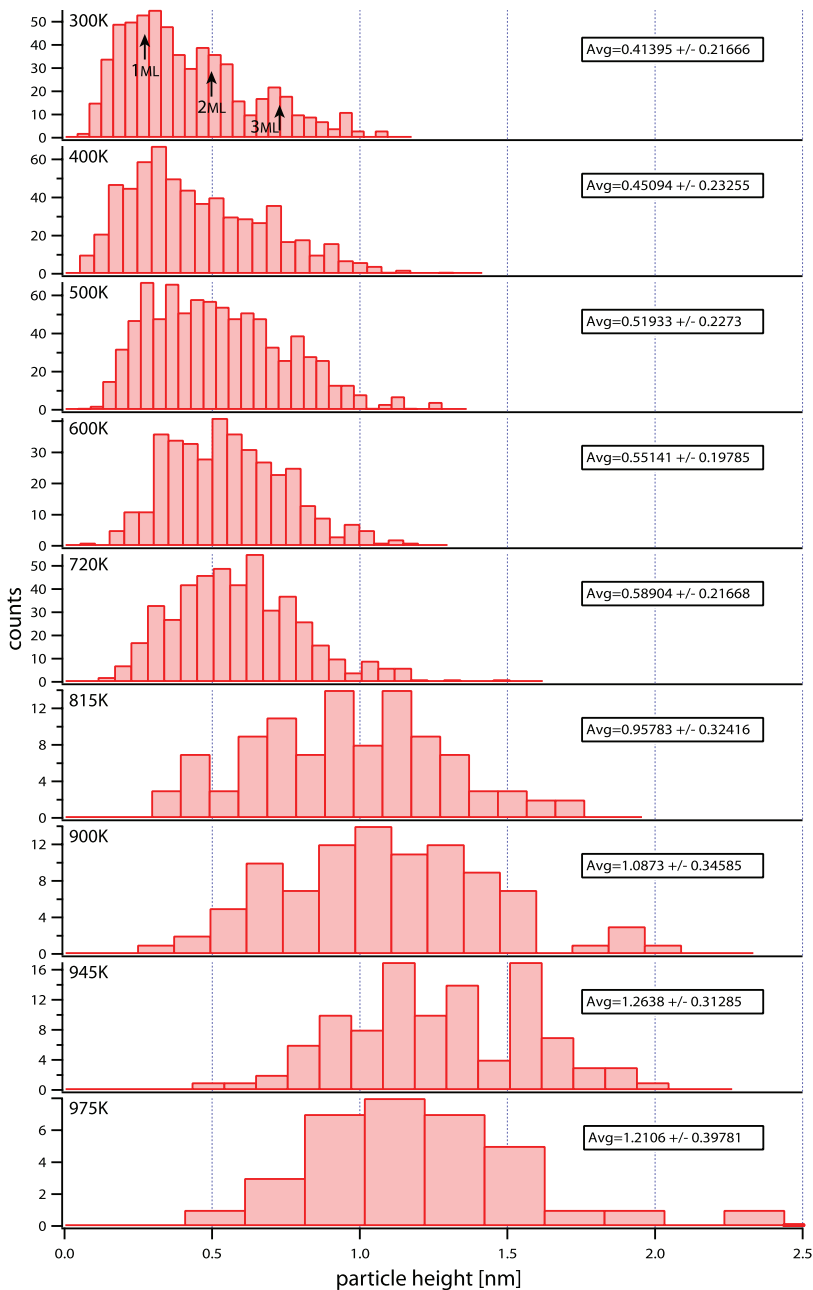


FIGURE 7.18: Evolution de la hauteur des particules formées à partir d'un dépôt de 3%ML d' Au_7 sur $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ à 300K.

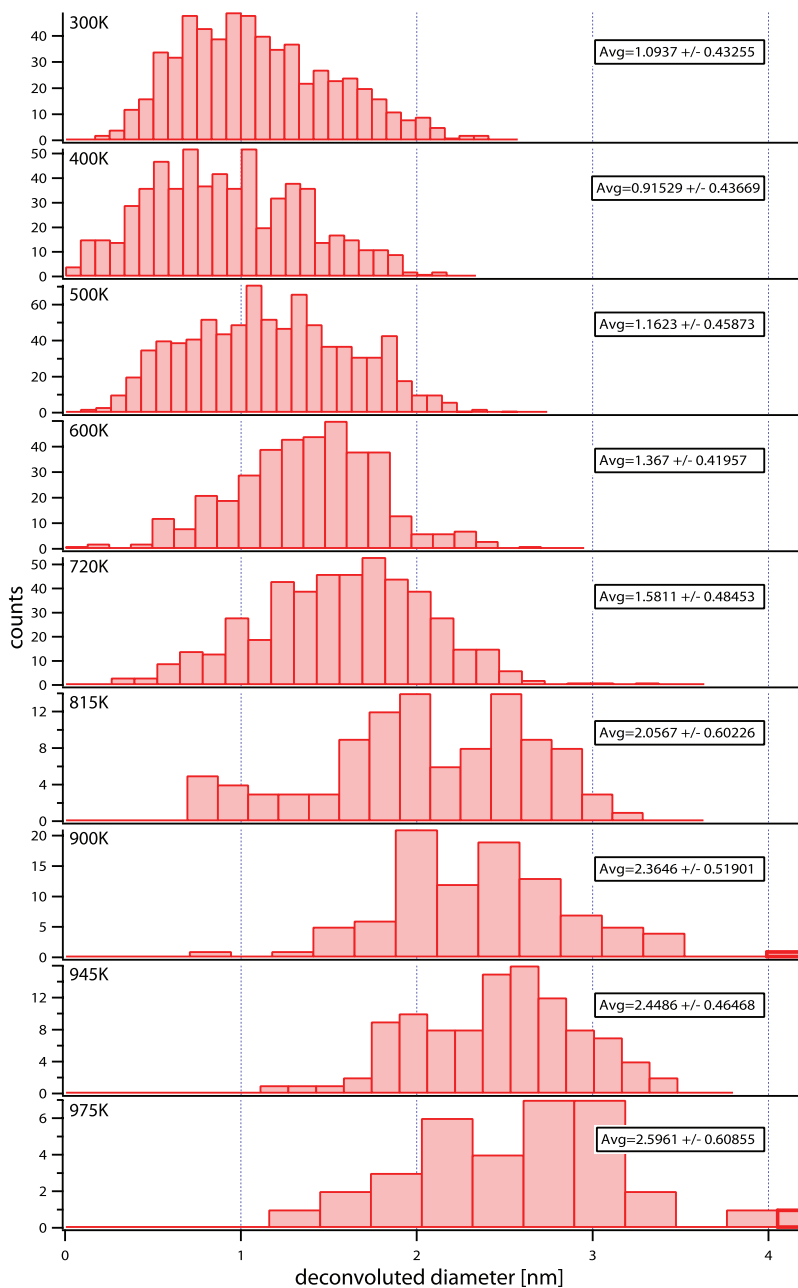


FIGURE 7.19: Evolution du diamètre des particules formées à partir d'un dépôt de 3%ML d' Au_7 sur $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ à 300K.

7.5 Conclusion

Le comportement des agrégats d' Au_7 déposés à 7.1eV par atome sur $TiO_2(110)$ est semblable, qu'ils soient déposés sur la reconstruction de surface (1×1) ou (2×1). La croissance est de type Volmer-Weber et résulte principalement d'un processus de mûrissement d'Ostwald. Cependant quelques différences subsistent. Bien que nous ayons montré que les agrégats sur la surface (2×1) ne sont pas fortement liés aux lacunes d'oxygène du substrat, ils sont moins enclins à diffuser que sur la surface (1×1). La grande quantité de défauts de surface, ainsi que la corrugation supérieure de celle-ci peut expliquer ce phénomène. L'échantillon de $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ possède moins de centres d'attache sur les terrasses, qui sont d'ailleurs plus petites. La mobilité des agrégats est plus importante, mais ils sont rapidement stabilisés par les marches, simples ou multiples, ce qui est cohérent avec le modèle de diffusion proposé par Convers dans le cadre d'agrégats d'or sur la surface de reconstruction (1×1).

7.5.1 Modèle de croissance

Bien qu'il soit impossible d'observer les processus dynamiques du fait du temps d'acquisition des images STM et de la plage de température d'utilisation du microscope (8 à 300K), nous sommes obligés de nous baser sur l'observation de situations stables, après avoir ramené la température de l'échantillon à 300K. La dynamique de l'évolution doit être imaginée à partir de ces résultats. Nos mesures ainsi que celles de Convers permettent d'associer la croissance des îles sur la surface à deux modèles de diffusion non exclusifs qui mettent en compétition deux processus :

Diffusion exclusive d'atomes isolés : les îles sont fixes. En fonction de la température du système, les îles de taille inférieure à une taille critique perdent des atomes qui se fixent, après diffusion, sur des îles plus importantes qui ne cessent de grandir tant qu'il y a des atomes libres à disposition. Les îles de taille critique perdent autant d'atomes qu'elles en gagnent. Il s'agit du processus de mûrissement d'Ostwald.

Diffusion d'îles et d'atomes : toutes les particules peuvent diffuser sur la surface, qu'il s'agisse de monomères ou de particules composées de plusieurs dizaines d'atomes, mais elles ne peuvent se fragmenter. Cependant plus elles sont petites plus vite elles diffusent. Au-delà d'une certaine taille, et pour une température donnée, les îlots sont immobiles. Ces derniers croissent alors par capture d'îles en mouvement ou d'atomes.

Mentionnons de plus les hypothèses suivantes :

- Les particules stabilisées par une marche ne peuvent plus la quitter si ce n'est, à haute température, pour évaporer et quitter l'échantillon.

- Un défaut de surface, créé lors de l'impact ou provenant d'une lacune d'oxygène, permet de stabiliser un nombre fini n d'atomes. Ce nombre diminue avec la température du système. Wahlström *et al.* [51] ont estimé qu'une lacune fixe à température ambiante environ 3 atomes. Si une île repose sur plusieurs défauts elle sera plus stable. L'état de réduction de la surface est donc très important.

Le modèle de diffusion des îles conduit donc à deux conditions de stabilité pour les îles sur une terrasse, illustrées à la figure 7.20. Soit elles sont suffisamment grandes pour éviter de diffuser, soit elles recouvrent un nombre suffisant de défauts. En fonction de la température la région d'instabilité prend plus ou moins d'importance ce qui permet de modifier le poids relatif de l'un ou l'autre des processus de croissance observés.

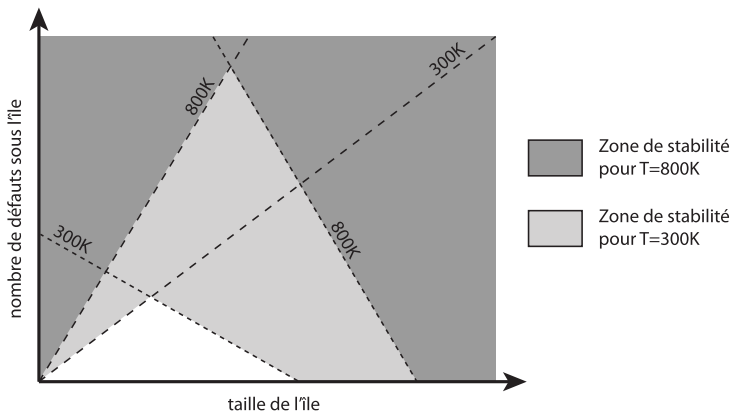


FIGURE 7.20: Modèle de stabilité lors de la diffusion de particules entières, d'après Convers [16].

Le mûrissement d'Ostwald est largement prépondérant dans la croissance des échantillons que nous avons observés. La diffusion d'îles entières, vue sur les échantillons (1×1), est peu influente sur la taille des particules par le fait qu'elles sont rapidement stabilisées par les marches dont la densité est élevée.

Chapitre 8

Combustion du CO : Au/TiO₂(110)-(1×1)

Sommaire

8.1	Introduction	172
8.2	Énergie de désorption de CO, O ₂ et CO ₂ sur TiO ₂	173
8.3	Protocole de mesures : pulses de gaz	176
8.4	Activité catalytique : 1 ^{ers} résultats	178
8.5	Activité catalytique : vers une confirmation des résultats	182
8.6	Discussion des résultats	188

8.1 Introduction

Maintenant que l'évolution de la morphologie des nanoparticules d'or sur TiO₂ a été étudiée, nous pouvons tenter de la mettre en relation avec leur activité catalytique. Si l'on peut établir une dépendance claire, il sera possible d'envisager de façonner des échantillon actifs pour la combustion du CO. Il faut premièrement déterminer quels sont les paramètres qui influencent la réactivité, comme le diamètre ou la hauteur des particules, voire la nature des sites d'adsorption. Suite à cela, nous pourrons voir si les îles d'or ayant les bons paramètres sont stables en température pour une gamme typique de fonctionnement.

Pour comprendre l'origine des effets catalytiques de l'or dans la réaction de combustion de monoxyde de carbone, nous avons effectué des mesures (section 8.4) sur l'échantillon principal qui a servi à l'étude de la morphologie des agrégats d'or sur TiO₂(110)-(1×1). Dans un second temps (section 8.5), nous avons tenté de reproduire les résultats sur un deuxième échantillon. Ceux-ci, sans être d'aussi bonne qualité que les premiers, valident les premières mesures. Les procédures expérimentales mises en œuvre seront expliqués à la section 8.3. Dans la conclusion de ce chapitre (section 8.6), nous regarderons ces résultats en comparaison avec ceux d'autres groupes de recherche. Avant toute chose, nous décrirons une analyse TDS d'un échantillon Au/TiO₂ recuit à 800K et exposé à un mélange de CO et de O₂ (section 8.2).

8.2 Énergie de désorption de CO, O₂ et CO₂ sur TiO₂

Afin de vérifier que notre dispositif expérimental dispose d'une bonne sensibilité et que la température mesurée ne souffre pas d'un décalage dû à un gradient entre la surface et le point de mesure, nous avons effectué une analyse de désorption programmée en température (TDS). Pour ce faire, des atomes d'or ont été déposés à 20eV sur un échantillon de TiO₂ partiellement réduit. Après dépôt, celui-ci a été recuit à 800K. Il possède des îles d'or (figure 8.1) de hauteur moyenne 0.8nm et de diamètre moyen 4nm. Le diamètre des particules semble se trouver à la limite supérieure de la taille permettant à l'échantillon d'exprimer une activité catalytique selon les travaux de Valden (figure 2.17). Précisons que le phénomène de convolution de la pointe n'a pas été pris en compte dans ces statistiques et que le diamètre est certainement surestimé.

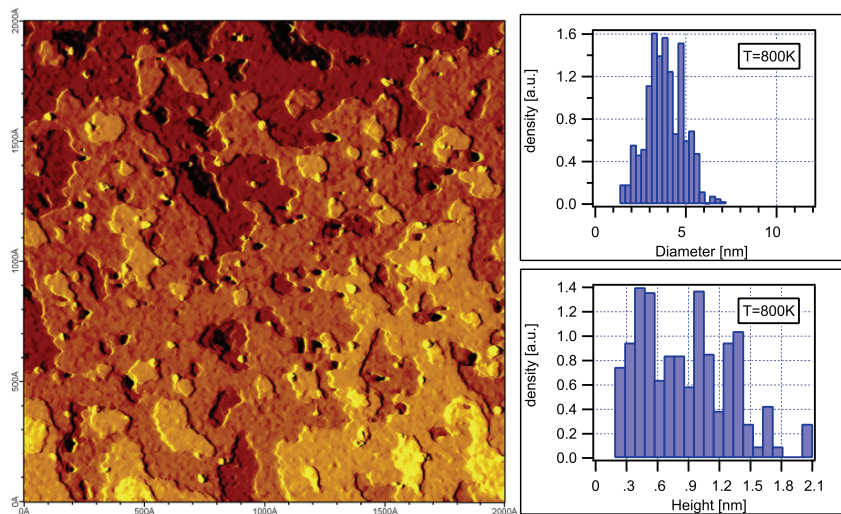


FIGURE 8.1: Image STM de l'échantillon utilisé pour les mesures TDS et distribution de la hauteur et du diamètre des particules d'or à sa surface. D'après le travail de Convers.

L'échantillon est refroidi à 110K à l'extrémité du manipulateur. Après avoir été exposé à un mélange à 2 : 1 de CO et de O₂, il est chauffé à une vitesse de 2K/s jusqu'à la température de 300K, et ainsi de suite. Lors de la rampe croissante en température, les gaz désorbant de l'échantillon sont mesurés à l'aide d'un analyseur de gaz *Quadrupac PGA100* de chez *Leybold-Heraeus* équipé d'un renifleur. Nous avons depuis dû le remplacer par le nouveau dispositif présenté en 5.8 pour cause de panne irréparable.

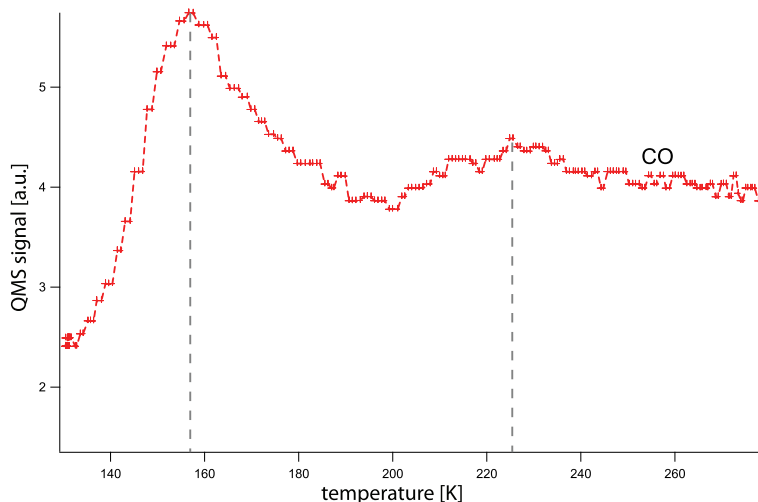


FIGURE 8.2: Spectres de désorption sur Au/TiO₂(110)-(1×1). La surface a été exposée à un mélange de CO et de O₂ (2 : 1) à 110K. L'énergie de désorption est estimée selon la méthode de Redhead à 39kJ/mol.

La figure 8.2 montre un spectre typique de désorption obtenu par ce procédé. Plus le temps d'exposition au mélange est long, plus l'intensité des pics de désorption est élevée et la température du maximum de désorption du CO décalée vers les basses températures. Nous avons observé que, suivant le recouvrement, le pic se situe entre 130 et 158K. Si l'on se base sur l'équation de Redhead (equation 4.16), nous pouvons estimer l'énergie de désorption à 32.9, respectivement 40.0kJ/mol, ce qui est en adéquation avec les mesures de Yates *et al.* (figure 8.3). Ils ont calculé une énergie de 22kJ/mol pour un recouvrement $\theta=0.68\text{ML}$ et une extrapolation à recouvrement nul de 41kJ/mol. N'oublions pas que la loi empirique de Redhead (§4.2.1) suppose que la désorption est de premier ordre, ce que nous ne pouvons *a priori* affirmer, et que les paramètres de désorption sont indépendants du recouvrement. Ceci n'est en réalité pas le cas. L'énergie de désorption dépend du recouvrement, ce que Linsebigler a prouvé en mettant en évidence une interaction répulsive de 9.2kJ/mol entre les molécules de CO adsorbées. Ceci explique pourquoi nous avons estimé une énergie d'adsorption trop élevée à fort recouvrement et montre les limites de la théorie de Redhead.

Un autre pic de désorption du CO apparaît sur le spectre de la figure 8.2, aux alentours de 225K, soit pour une énergie d'environ 58kJ/mol. Ce pic, correspondant à des molécules liées plus fortement à la surface a été assimilé par Yates *et al.* au CO adsorbé sur les lacunes

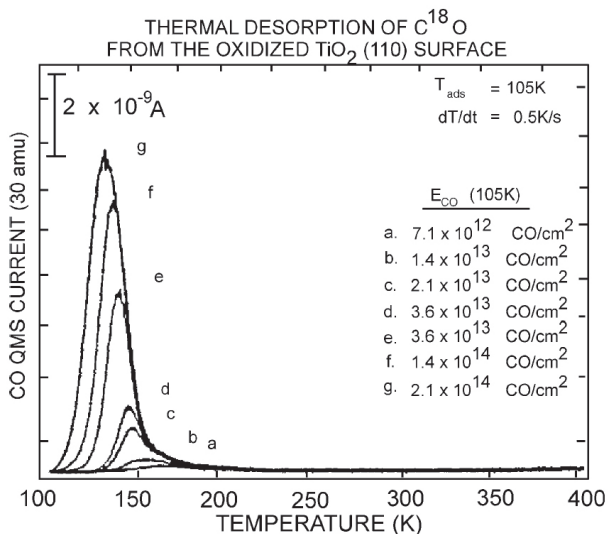


FIGURE 8.3: Spectres de désorption de C¹⁸O sur TiO₂(110)-(1×1). La vitesse de chauffage est de 0.5K/s. D'après Yates *et al.* [133].

d'oxygène (figure 3.11).

L'analyseur de gaz ayant cessé de fonctionner, nous avons développé le nouveau dispositif de mesure, présenté à la section 5.8. Celui-ci, plus sensible et plus rapide, nous a permis d'envisager son utilisation à l'aide de pulses de gaz. Pour cette raison, nous n'avons pas complété les mesures TDS qui viennent d'être présentées. Nous n'avons en particulier pas poussé plus avant l'analyse des spectres qui montrent la désorption de CO₂. Ces mesures ont toutefois montré que notre dispositif fonctionne de manière satisfaisante et que la mesure de température de l'échantillon est fiable.

8.3 Protocole de mesures : pulses de gaz

L'étude des produits de la réaction de combustion du monoxyde de carbone est perturbée par le fait que le CO est présent en quantité non négligeable dans les gaz résiduels qui se trouvent dans la chambre à vide. Ainsi, il est difficile de discriminer la proportion de CO_2 qui est produit sur l'échantillon à l'aide de ce gaz résiduel ou du gaz amené volontairement sur la surface. Pour cette raison, nous avons employé du ^{13}CO marqué isotopiquement, comme nous l'avons mentionné au chapitre traitant de l'analyseur de gaz modifié par nos soins (section 5.8). De même, nous pouvons utiliser de l'oxygène $^{18}O_2$ afin de déterminer si le monoxyde de carbone se combine avec un atome d'oxygène provenant de la phase gazeuse ou de la surface du support, à savoir le TiO_2 . Lors des mesures dont nous allons parler, nous n'avons pas utilisé d'oxygène isotopique car nous avons précédemment exclu la possibilité que la formation de dioxyde de carbone s'effectue à l'aide d'atomes d'oxygène extraits du réseau, en accord avec la théorie [188]. Lorsque seul du ^{13}CO est pulsé, sans ajouter de O_2 dans l'enceinte, il nous est impossible de détecter le moindre signal de $^{13}CO_2$; de même pour $^{12}CO_2$ lorsque l'on pulse du monoxyde de carbone non isotopique.

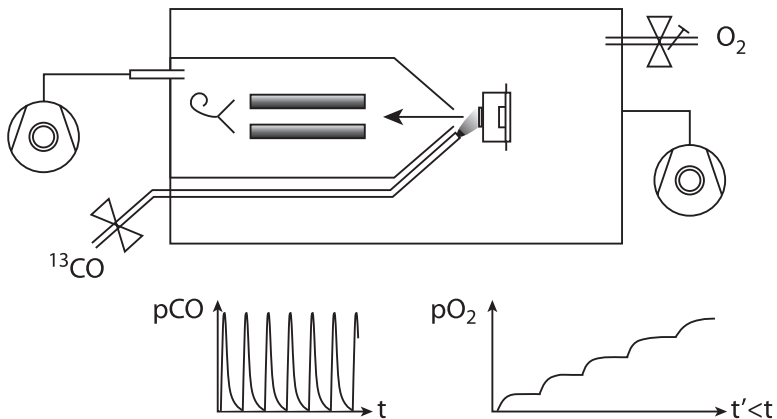


FIGURE 8.4: Schéma du dispositif mis en place pour l'analyse de la combustion de CO à l'aide de vannes pulsées. La longueur des paliers est choisie assez longue pour avoir suffisamment de pulses et en faire une moyenne convenable.

Le dispositif de mesures est organisé de la manière suivante (figure 8.4). L'échantillon est placé à 1-2mm de l'orifice du renifleur. Des pulses de ^{13}CO sont délivrés par l'intermédiaire d'une des vannes pulsées et de la capillaire jusqu'à environ 5mm de la surface. Une pression isotropique d'oxygène moléculaire ($^{16}O_2$) est alors introduite dans l'enceinte à l'aide d'une

vanne microfuite. Elle est stabilisée par paliers, compris entre 10^{-9} et $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Les gaz émanant de l'échantillon sont pompés à travers le sniffer et analysés par le RGA.

Nous avons enregistré les pressions partielles de ^{13}CO , de ^{12}CO , de $^{16}\text{O}_2$, ainsi que de leurs produits de réaction, à savoir $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ et $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, de masses 45 et 44. Deux séries de mesures seront présentées ici. la première (section 8.4) a été effectuée pendant l'étude de la morphologie des îles d'or sur TiO_2 (1×1) discutée au chapitre 7. L'échantillon est recouvert de 3%ML d'agrégats Au_7 déposés à 7.1eV/atome à 300K. Nous avons procédé comme expliqué ci-dessus, après avoir recuit l'échantillon à 400, 500 et 720K. Les mesures ont été effectuées à 400K, respectivement 400/500K et 300/500/700K. Bien que nous n'ayons que peu de mesures, nous pourrons relier l'activité catalytique aux paramètres morphologiques des particules d'or puisque cet échantillon a été observé dans le microscope à effet tunnel après chaque recuit.

La seconde série de mesures (section 8.5) provient d'un nouvel échantillon. Après nettoyage par sputtering d' Ar^+ et reconstruction de la surface par recuit à haute température, nous y avons déposé la même quantité d'agrégats que précédemment, à la même énergie d'impact. La surface a été imagée après recuit à 300 et 900K, mais pas entre deux. En comparant les statistiques morphologiques de ces mesures avec celles d'autres échantillons, nous pouvons conclure que l'évolution est la même que celle qui est décrite à la section 7.4. Nous extrapolerons donc les résultats obtenus pour estimer les hauteurs et diamètres moyens des particules en fonction de la température de recuit. L'échantillon a été chauffé tous les 100K compris entre 300 et 900K. Quant aux mesures, elles ont été faites à tous les paliers inférieurs à la température de recuit, ainsi qu'à 150 et 200K.

Les conditions de pressions partielles de CO et les résultats obtenus nécessitant une interprétation différente, nous discuterons ces deux séries de mesures séparément.

8.4 Activité catalytique : 1^{ers} résultats

Deux mesures typiques sont reportées sur les figures 8.5 et 8.6. On distingue clairement les paliers d'oxygène et les pulses de monoxyde de carbone isotopique. On peut noter aussi que le signal de base de tous les gaz augmente lorsque la pression totale est importante. Ceci est une conséquence des limites techniques de l'analyseur de gaz. Il nous faudra prendre certaines dispositions lors de la mesure de la quantité de CO introduit et celle de CO₂ produit par l'échantillon. La contamination des pulses de CO par environ 5% d'oxygène est assez faible pour ne pas perturber l'analyse que nous ferons par la suite.

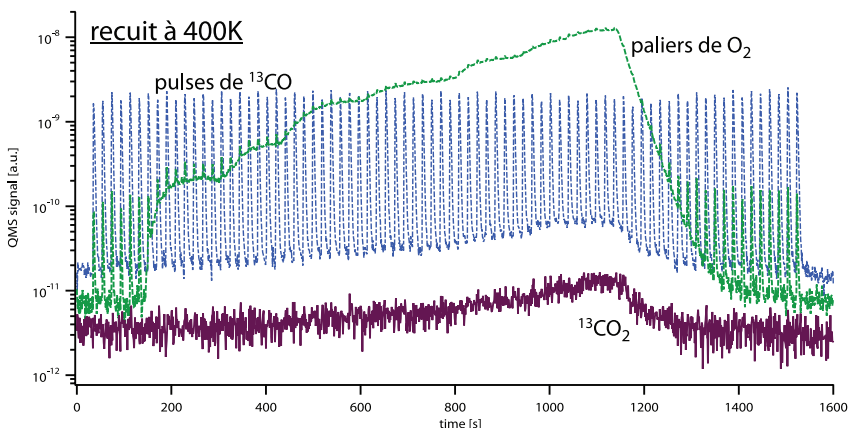


FIGURE 8.5: Réponse de l'échantillon recuit à 400K à l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. L'ouverture de la vanne qui délivre le ¹³CO dure 440 μ s et la fréquence de répétition est de 0.2Hz. La pression de CO en amont de la vanne est de 300mbar et la température de mesure de 300K. On observe par ailleurs que la ligne de ¹³CO n'est pas très propre, car les pulses sont contaminés à hauteur de 5% par de l'oxygène.

La grande différence entre ces spectres tient à l'évidente production de CO₂ sur l'échantillon recuit à 720K, alors que celui recuit à 400K, de même que l'échantillon à 500K (figure 8.7), ne montre aucun signe d'activité. La pression de CO₂ augmente périodiquement, en phase avec les pulses de CO. On observe que la conversion de CO dépend fortement de la pression de O₂ et qu'elle croît jusqu'à ce que la pression de CO et de O₂ soit dans un rapport de l'ordre de 1 : 1. La pression de CO₂ sature alors même que l'on augmente encore la pression d'oxygène, ce qui indique que la quantité de molécules de CO à disposition est le facteur limitant de la réaction. Il n'est pas possible de mettre en évidence une claire diminution de la production de CO₂ lorsque l'on augmente encore la pression de O₂. Ce comportement montre

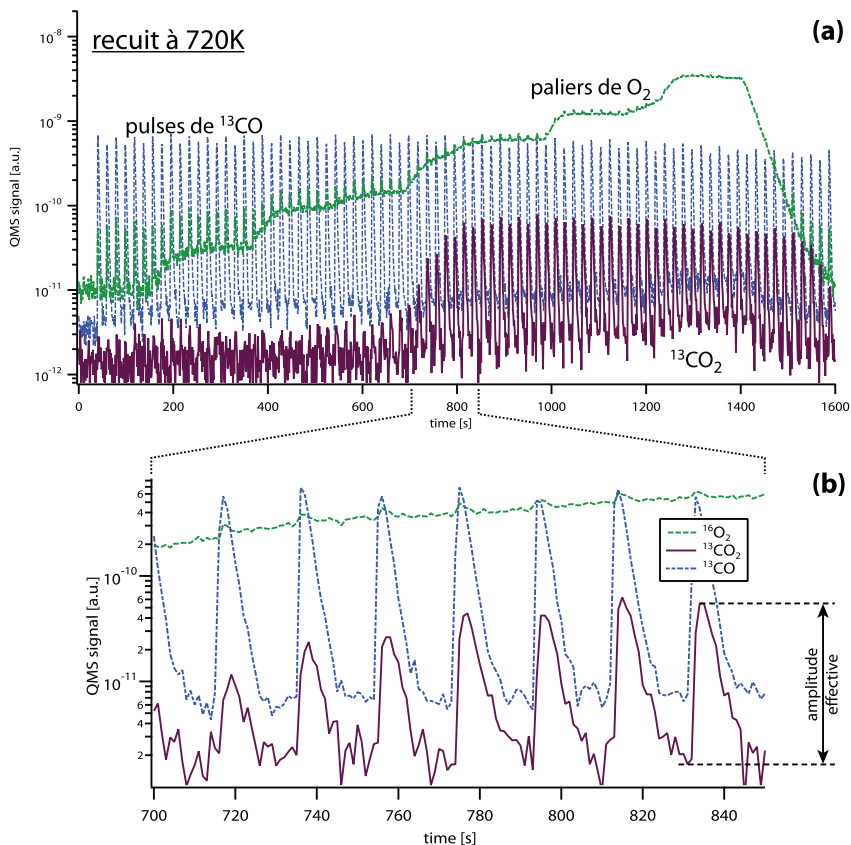


FIGURE 8.6: (a) réponse de l'échantillon recuit à 720K à l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Les conditions sont les mêmes que pour la figure 8.5. (b) vue de détail dans la gamme de pression d'oxygène où la production de CO_2 augmente clairement. La forme des pulses correspondent à celle suggérée par le modèle exposé à la section 5.8.

qu'il n'y a pas d'empoisonnement des sites d'adsorption du CO par l'oxygène. Lorsque l'oxygène n'est plus délivré dans l'enceinte à vide, la production de CO_2 diminue, mais pas aussi rapidement que la pression d'oxygène, laissant penser que l'on voit l'effet de la consommation d'oxygène adsorbé à la surface de l'échantillon. L'oxygène n'est pas intégralement consommé lors de chaque pulse de CO, mais il se trouve en plus grande quantité que nécessaire sur la surface.

En améliorant la résolution temporelle de l'acquisition des pressions partielles, nous pour-

rions envisager de mesurer le décalage temporel entre les pulses de CO et de CO_2 , ce qui nous permettrait de tirer plus d'informations quant à la dynamique de la réaction.

Quelle que soit la température de mesure, seul l'échantillon recuit à 720K est capable d'oxyder le monoxyde de carbone. Afin de déterminer à quel point la température du système influence le rendement du catalyseur, nous avons mesuré la hauteur effective de chaque pic de CO et de CO_2 . En effet, la pression de base de chaque gaz augmente pour des raisons de sensibilité du détecteur lorsque il fonctionne à des pressions importantes. Nous avons donc soustrait à la valeur maximale de chaque pic la pression de fond mesurée à la base du pic en question (figure 8.6(b)). La moyenne de cette amplitude effective a été calculée pour chaque palier d'oxygène. Le taux de conversion de CO a été défini comme le rapport de la quantité de CO_2 produit divisée par la quantité totale de molécules de CO introduites dans le système, à savoir la somme de CO et de CO_2 .

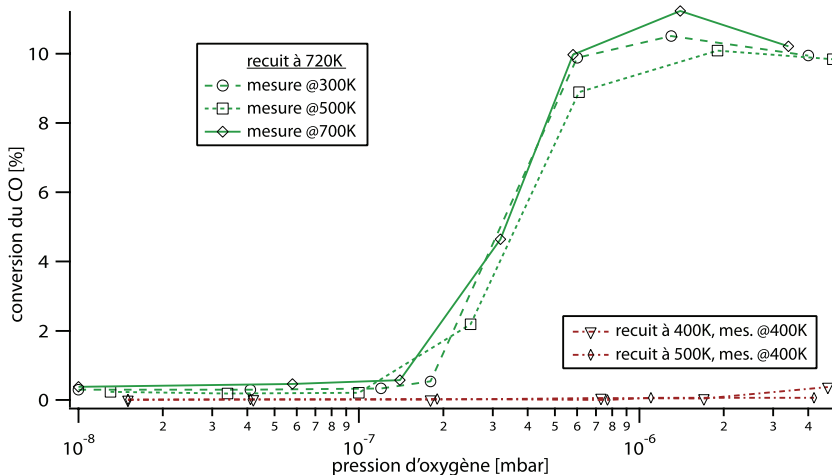


FIGURE 8.7: Conversion du CO en CO_2 en fonction de la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte. Nous n'avons reporté qu'une série de mesure pour les échantillons recuits à 400 et 500K, car ils n'ont d'autre intérêt que de montrer la différence avec le recuit à 720K.

La figure 8.7 montre clairement la dépendance entre la température de recuit et l'activité catalytique de l'échantillon $Au_8/TiO_2(110)-(1 \times 1)$. L'échantillon recuit à 720K convertit jusqu'à 10% du CO en dioxyde de carbone. Étonnamment la température de mesure ne semble pas jouer un rôle prépondérant dans l'activité catalytique des particules d'or de cet échantillon. Les paramètres morphologiques mesurés sur cet échantillon à la section 7.4 sont rappelés sur la figure 8.8. Leur diamètre moyen vaut environ 1.58nm. Leur hauteur moyenne est de 0.59nm,

ce qui correspond principalement à des fils composées de 2 couches atomiques. Ce résultat rejoint l'hypothèse de Goodman *et al.* [21, 24] qui ont observé qu'un film d'or déposé sur TiO₂(110)-(1×1) devient actif pour la catalyse de la combustion de CO lorsqu'il atteint une hauteur de 2 monocouches. La transition métal/non-métal observée par l'ouverture d'un *band gap* dans les agrégats ayant des tailles semblables [21, 33] a été avancée comme paramètre clef pour ce comportement. De plus, le transfert partiel de charge du support vers la particule lorsqu'elle est ancrée au-dessus d'un défaut de surface semble jouer un rôle primordial dans l'activation de celle-ci [75, 28].

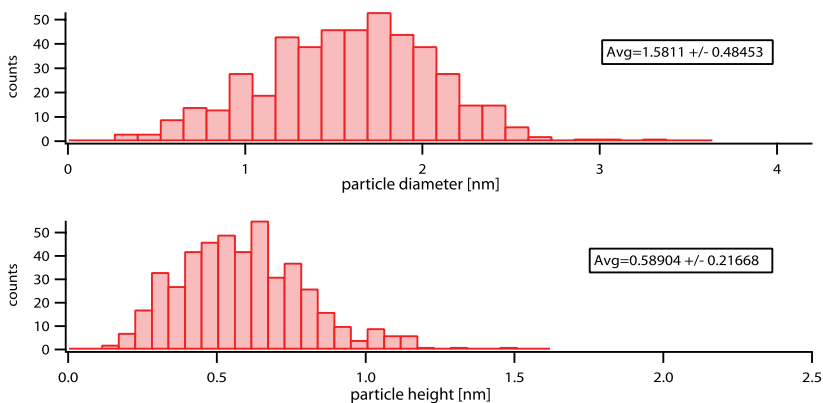


FIGURE 8.8: Statistiques du diamètre et de la hauteur des particules d'or après recuit de l'échantillon à 720K.

Nous avons clairement mis en évidence que l'activité catalytique est importante pour l'échantillon recuit à 720K, mais ne pouvons déterminer si elle va encore augmenter ou au contraire diminuer si l'échantillon était recuit à plus haute température. Il est donc nécessaire d'effectuer des mesures complémentaires, afin d'avoir une idée plus précise de la température de recuit qui produit les particules exprimant la plus grande réactivité. Nous pourrions alors estimer la taille moyenne idéale, à l'aide de l'analyse de l'évolution de la morphologie relatée au chapitre 7.

8.5 Activité catalytique : vers une confirmation des résultats

Afin de confirmer et d'affiner les mesures précédentes, nous avons procédé à une deuxième série de mesures sur un échantillon qui n'a, cette fois, pas été observé par STM après chaque recuit, mais seulement après dépôt (300K) et à la fin de la mesure (recuit à 900K). Le temps d'ouverture de la vanne, ainsi que la pression en amont de celle-ci, sont les mêmes que lors de la mesure précédente. Cependant, le comportement de l'échantillon semble *a priori* très différent. Toutes les mesures montrent une certaine production de CO_2 , même sans avoir recuit l'échantillon. La figure 8.9 illustre ce phénomène.

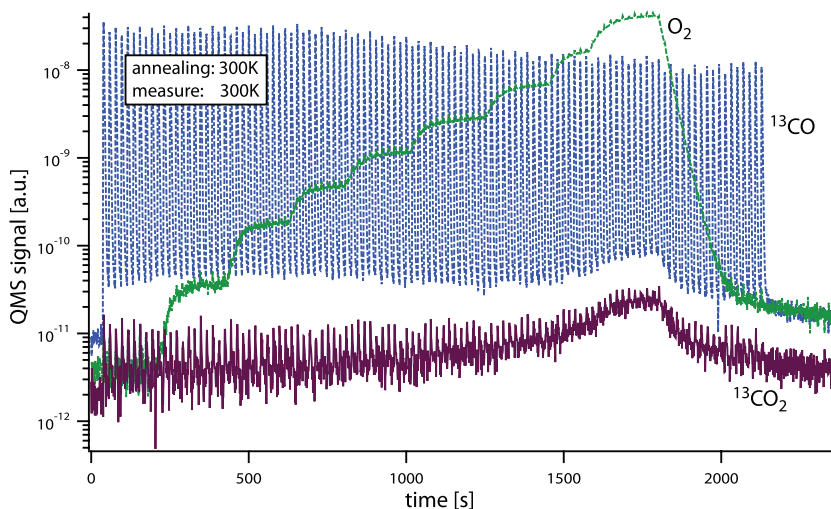


FIGURE 8.9: Mesure des pressions partielles des réactants et du produit de la combustion du CO. La mesure a été faite à 300K pour un échantillon non recuit après dépôt de 3% d' Au_7 à 7.1eV par atome. On observe des pics de $^{13}CO_2$ en phase avec les pulses de ^{13}CO , alors même que l'échantillon n'a pas été recuit.

Avant d'effectuer le moindre traitement thermique de l'échantillon, nous avons effectué une mesure supplémentaire en ne plaçant devant le renifleur qu'une partie en molybdène de la pince du manipulateur. Les résultats sont sensiblement les mêmes. Le CO_2 détecté lors de ces deux mesures sans recuit ne provient donc pas de l'échantillon. Nous observons que la pression partielle de monoxyde de carbone est en moyenne 20 fois supérieure à celle utilisée dans la première série de mesures (section 8.4), alors même que les paramètres de pulses sont identiques. La distance entre l'échantillon et l'orifice du sniffer a une influence sur le nombre

de molécules qui pénètrent dans le sniffer, mais ne peut expliquer une telle différence. La concentration élevée de CO à proximité du ioniseur de l'analyseur de gaz peut mener à sa combustion au contact de ce filament. Il est donc très difficile de discriminer le CO₂ produit sur l'échantillon. Toutefois, nous avons analysé les mesures de la même manière que précédemment. Les résultats sont présentés, pour les mesures effectuées à 300K, sur la figure 8.10.

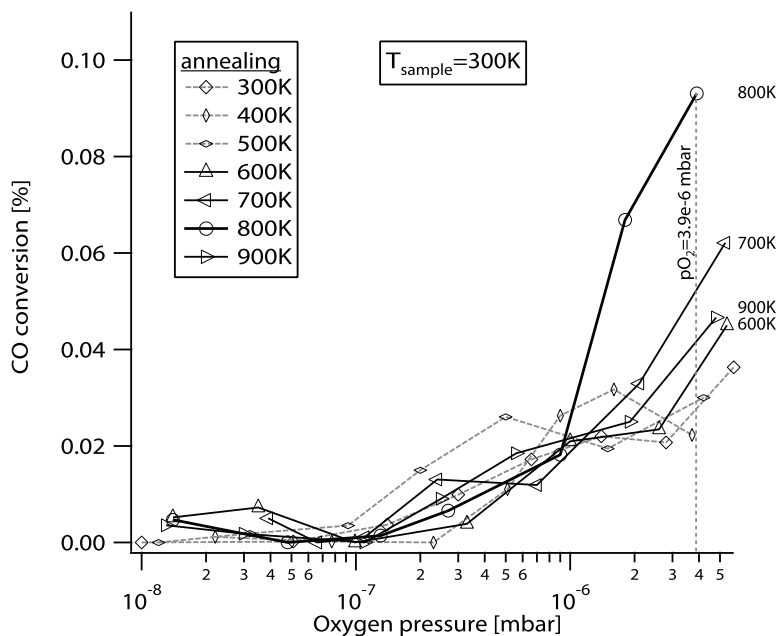


FIGURE 8.10: Conversion du CO en CO₂, exprimée en pourcents, en fonction de la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte. Chaque courbe est rapportée à zéro en soustrayant sa valeur la plus faible. La ligne discontinue à $p_{O_2}=3.9 \cdot 10^{-6}$ mbar sera utilisée pour évaluer l'activité de chaque échantillon à pression constante (voir texte).

Nous observons, comme pour la première analyse, que l'échantillon recuit à 700K est plus actif que ceux chauffés à des températures inférieures. De plus, recuire le système à 800K lui permet d'exprimer une activité catalytique encore plus importante. Remarquons tout de même que la conversion maximale observée pour le recuit à 800K est inférieure à 0.1%, soit plus de 100 fois moindre que pour l'échantillon le plus actif de la première mesure (recuit à 720K).

Bien que l'incertitude sur les mesures soit assez élevée, nous avons tenté de reporter le taux de conversion de CO en fonction de la température de recuit pour $3.9 \cdot 10^{-6}$ mbar d'oxygène

(ligne discontinue de la figure 8.10), soit pour le point le plus élevé de la mesure du recuit à 800K. Pour chaque autre recuit, nous avons extrapolé une valeur de conversion de CO en évaluant "à la main" une courbe de tendance. Pour cette raison, l'incertitude est de l'ordre de ± 0.01 sur le taux de conversion en pourcents. Elle ne sera pas reportée sur tous les graphiques afin d'en faciliter la lecture.

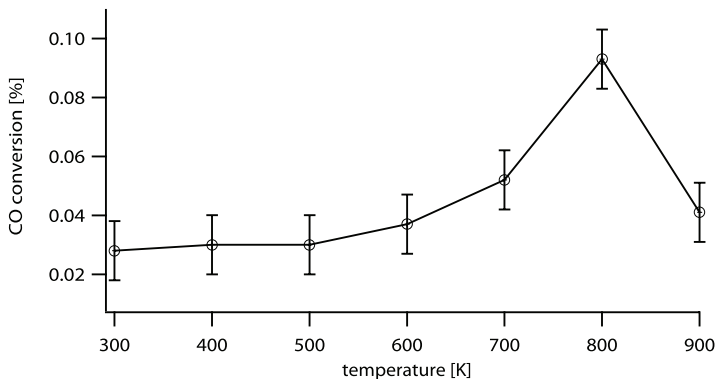


FIGURE 8.11: Conversion du CO en CO_2 , en fonction de la température de recuit. Données basées sur des mesures à 300K et une pression d'oxygène de $3.9 \cdot 10^{-6}$ mbar.

La première série de mesures nous avait laissé penser que le maximum d'activité catalytique était atteint pour des particules d'une hauteur moyenne de 2 monocouches, ce qui correspondait à un recuit à 720K. Il est maintenant évident que l'échantillon contenant des particules recuites à 800K est plus apte à oxyder le CO. À l'aide des résultats obtenus au chapitre précédent, nous pouvons mettre en relation une température de recuit et une taille moyenne des particules d'or. Après recuit à 800K, les îles sont composées d'environ 45 atomes (figure 7.17). Leur morphologie est estimée d'après l'évolution à plus haute température (figure 7.16), c'est-à-dire sans adsorbant sur la surface (§7.4.5). Leur diamètre vaut environ 2.0nm et leur hauteur 0.95nm.

Nous nous intéresserons en premier lieu à l'activité totale de l'échantillon, sans la pondérer par le nombre de particules d'or présentes sur l'échantillon. Le taux de conversion du CO est reporté en fonction de la hauteur et du diamètre moyens des particules, sur la figure 8.12. Bien que les dimensions soient sous-estimées pour des températures de recuit comprises entre 500 et 700K, nous pouvons quand même penser que le maximum de conversion opère pour une hauteur de 0.75 à 0.9nm. La hauteur de particules dispersées la plus adaptée ne se situe pas à 2 monocouches, mais plutôt entre 3 et 4 monocouches. Quant au diamètre des îles d'or, il est compris entre 1.9 et 2.1nm.

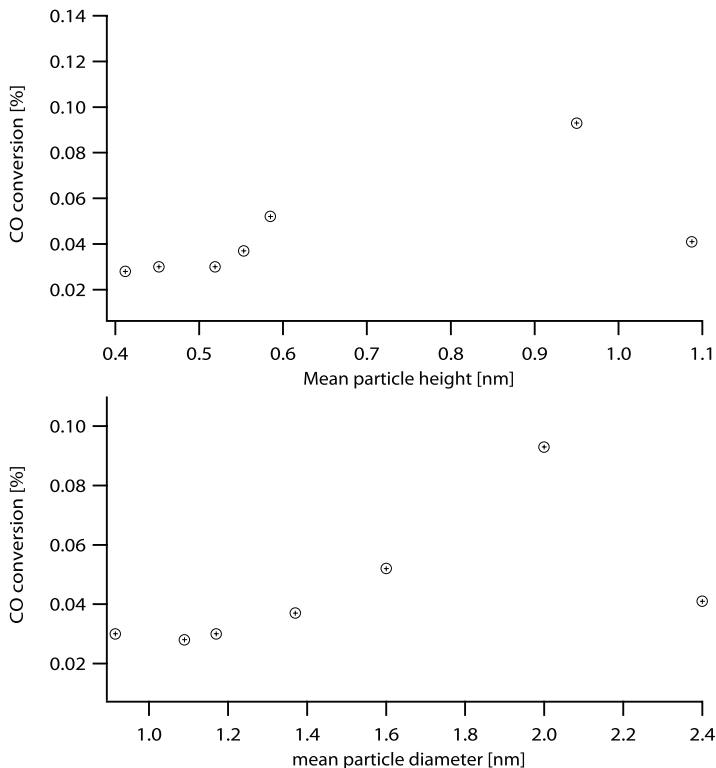


FIGURE 8.12: Conversion du CO en CO₂, en fonction de la hauteur et du diamètre estimés des particules. Les données sont basées sur des mesures à 300K et une pression d'oxygène de $3.9 \cdot 10^{-6}$ mbar. ρ^{-1} est la densité d'îles observée par (100nm)².

Tel que nous l'avons discuté jusqu'ici, le taux de conversion est exprimé en fonction de la quantité totale d'or sur la surface. Ce discours est adapté au monde industriel, où la quantité de matériau utilisé est importante. Toutefois, la diminution de la densité de particules sur la surface a pour conséquence de masquer l'activité spécifique des particules. Dans le cadre de la recherche fondamentale, il est plus judicieux d'étudier celle-ci, afin de comprendre les mécanismes qui mènent à l'étonnante activité catalytique de nanoparticules d'or dispersées.

Nous avons donc reporté dans la figure 8.13 le taux de conversion divisé par la densité d'îles sur une surface de 100x100nm². Il apparaît alors que les particules de grande taille ont encore une réactivité plus élevée que la figure 8.12 ne le laissait supposer. Les îles les plus actives mesurent 3 à 4 monocouches de hauteur pour un diamètre d'environ 2.2nm. Il faut

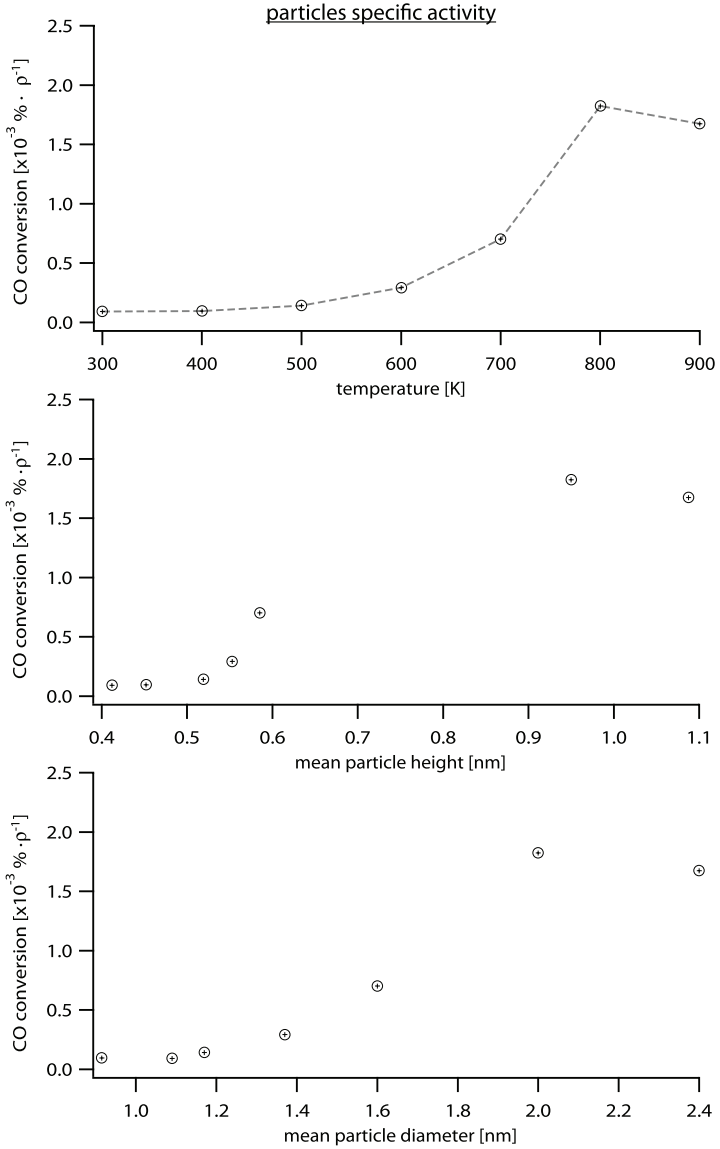


FIGURE 8.13: Conversion du CO en CO₂ rapportée à la densité de particules. Les données sont basées sur des mesures à 300K et une pression d'oxygène de $3.9 \cdot 10^{-6}$ mbar.

cependant garder à l'esprit que la détermination du diamètre et de la hauteur pour chaque température de recuit entre 500 et 720K est perturbée par le fait que ces paramètres avaient été sous-estimés à cause de l'adsorbat présent sur la surface. Afin de s'affranchir des incertitudes qui pèsent sur ces valeurs, nous pouvons reporter l'activité en fonction du nombre d'atomes par agrégat (figure 8.14). Nous avons mis en évidence que les processus de croissance relèvent d'un mûrissement d'Ostwald. Il est aisé de déterminer le nombre moyen d'atomes par particule à l'aide de la relation donnée sur la figure 7.17 :

$$\langle s \rangle = \frac{\exp(4.98 \cdot 10^{-3} \cdot T)}{1.178} \quad (8.1)$$

Celui-ci ne dépend que de la densité d'îles et est donc moins sensible aux artefacts expérimentaux. Le maximum d'activité catalytique spécifique est trouvé pour des particules d'or contenant environ 60 atomes.

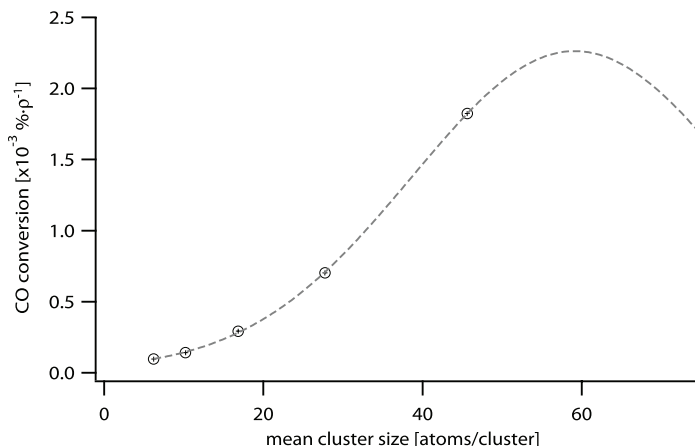


FIGURE 8.14: Conversion par particule d'or du CO en CO₂. Données basées sur des mesures à 300K et une pression d'oxygène de $3.9 \cdot 10^{-6}$ mbar. La ligne discontinue n'est qu'un guide pour l'oeil.

8.6 Discussion des résultats

L'échantillon étudié montre une efficacité maximale pour des particules d'or de 2nm de diamètre et de 0.75 à 0.9nm de hauteur. Ces mesures peuvent être comparées aux résultats exposés par Valden (figure 8.15). Nous observons que le diamètre correspondant au maximum d'activité est plus faible de 1nm dans notre cas. Quant à la hauteur des particules, elle est plus importante sur nos échantillons. Les échantillons de Valden *et al.* ont été préparés par évaporation d'atomes d'or à 300K sur la même surface que la nôtre. En variant le recouvrement et la température de recuit, ils ont pu modifier la taille des îles. Nous ne savons pas à quel point ils ont tenu compte des effets de convolution de la pointe, ce qui pourrait expliquer en partie le décalage observé, d'autant plus que la mesure du diamètre de très petites particules à l'aide d'un STM est peu précise. Nous avons tenu compte dans nos mesures d'une extension latérale de 0.64nm pour une pointe STM qui était de bonne qualité. Ceci ne peut expliquer entièrement une telle déviation entre nos valeurs et les leurs.

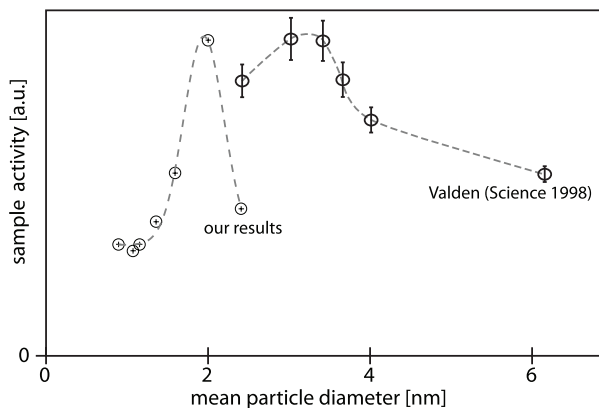


FIGURE 8.15: Activité des agrégats d'or sur $TiO_2(110)-(1 \times 1)$. Les mesures de Valden [21] ont été prises dans 40Torr de CO/O_2 à 1 : 5, les nôtres à une pression maximale de $5 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Ces mesures ne correspondent pas aux dimensions permettant à une particule individuelle d'exprimer son maximum d'activité, car le rendement du système est pondéré par l'abaissement de la densité d'îles à la surface du substrat. Seule l'expression de l'activité par particule permet d'étudier l'influence des propriétés morphologiques et électroniques de celles-ci. Nos résultats montrent que l'activité maximale spécifique correspond à un diamètre d'environ 2.2nm alors que la hauteur moyenne des particules est de presque 4 monocouches. Il est pour l'instant supposé que les structures les plus actives, sur TiO_2 , mesurent 2 monocouches de

hauteur, notamment grâce aux études du groupe de Goodman [21]. Un article récent de Herzog [189] montre que l'origine de l'activité du système Au/FeO_x est principalement associée à la présence de particules de 2 monocouches et d'environ 0.5nm de diamètre (~ 10 atomes). L'efficacité d'un tel catalyseur est semblable à celle d'un catalyseur modèle Au/TiO₂ à grande surface [24]. Goodman *et al.* ont de plus observé que des îles d'or dispersées montrent une transition entre des propriétés métalliques et semiconductrices lorsque le diamètre est inférieur à 4nm. Ce point n'a pas encore été étudié sur nos échantillons, mais pourra l'être à l'avenir, afin de compléter notre étude.

La présence de lacunes d'oxygène est très importante pour l'activité des particules ou des films d'or sur TiO₂ [190]. Heiz, Landman *et al.* ont de plus montré que Au₈/MgO n'est actif que si le support est réduit [18, 28, 69]. Sur TiO₂ réduit, les agrégats sont tantôt chargés positivement, tantôt négativement [191]. Les particules les plus actives de notre étude se trouvent principalement sur les marches atomiques. La simulation numérique d'un tel système n'a, à notre connaissance, pas encore été effectuée, mais il semble évident que la structure électronique des particules est fortement modifiée. Les marches sont en effet constituées d'un ensemble d'atomes non entièrement coordonnés et peuvent être vues comme un ensemble de lacunes. Des mesures STS de ces particules devraient donner des informations quand à un éventuel transfert de charge entre elles et le support. Cet emplacement particulier expose peut-être des sites d'adsorption différents par rapport aux particules dispersées sur une surface plane, rendant le phénomène de catalyse sur ces particules encore plus complexe. Heiz *et al.* ont montré que la combustion de CO catalysée par Au₈/MgO peut déjà relever d'un processus Eley-Rideal et de deux processus Langmuir-Hinshelwood, suivant les sites d'adsorption et d'activation de CO et de O₂ [69].

Nos mesures montrent que les agrégats déposés sous la forme d'Au₇ ne sont pas actifs pour la catalyse de l'oxydation du CO, du moins pour la sensibilité de notre dispositif. Ils ne sont plus stables sur la surface de TiO₂(110)-(1×1), mais croissent dès 400K pour former des îles contenant un plus grand nombre d'atomes, selon un processus de mûrissement d'Ostwald. La combustion du monoxyde de carbone n'est activée que pour des particules formées après recuit à plus haute température. Ceci n'est pas en accord avec les travaux du groupe de Anderson [26, 27]. Après avoir déposé des agrégats d'or ($n = 1 - 7$) à 1eV/atome, ils ont dosé les échantillons avec de l'oxygène puis ont pulsé du CO. Ils ont observé que les agrégats Au_n ($n = 4 - 6$) montrent déjà une certaine activité catalytique et qu'une grande augmentation se produit pour l'Au₇. Malheureusement les auteurs n'ont pas fait d'étude en fonction de la température de recuit. S'ils disposaient de mesures de l'activité pour des îles de tailles semblable aux nôtres, nous pourrions les comparer à nos données. Ceci permettrait d'exclure le doute sur la sensibilité de notre dispositif.

Dans notre travail, l'échantillon le plus actif a été produit à l'aide d'un recuit à 800K. D'après les études par microscopie à effet tunnel, les îlots d'or mesurent environ 2.2nm de diamètre pour 3 à 4 monocouches de hauteur. Lors de la mesure de la hauteur de structures situées à cheval sur des marches, il faut faire un choix quant au plan de référence. Nous l'avons mesurée de la terrasse la plus basse jusqu'au sommet de la particule. L'évolution de la densité des particules sur la surface nous permet une analyse plus précise de leur taille. Il apparaît que les particules exprimant la plus forte activité catalytique dans la combustion du monoxyde de carbone contiennent quelque 60 atomes.

Lorsque l'échantillon est utilisé à une température inférieure à la celle de recuit, les particules sont stables et conservent leur distribution en taille. Nous avons étudié la réactivité de l'échantillon recuit à 720K en fonction de la température de mesure mais n'avons pas observé de variation significative (entre 300 et 720K). Nous pouvons donc envisager une utilisation d'un tel catalyseur à température ambiante, sans risquer de voir son efficacité diminuée par la diffusion et l'agrégation des îles d'or à sa surface. Remarquons que l'activité à température ambiante est cohérente avec la littérature. Si l'on désire étudier l'échantillon à température de fonctionnement plus élevée, il faut s'assurer que le système soit stable dans cette gamme de température. Plusieurs pistes peuvent être explorées afin de concevoir des échantillons satisfaisant cette contrainte.

Nous avons observé que les agrégats $Au_7/TiO_2(110)-(2 \times 1)$ croissent moins rapidement avec la température de recuit que Au_5 . En effet, l'effet Gibbs-Thomson implique que les particules plus petites perdent plus facilement des atomes qui peuvent être mis à disposition du système pour une croissance par mûrissement d'Ostwald. Il serait intéressant d'étudier si cette tendance se vérifie pour d'autres tailles et reconstructions de surface. D'un autre point de vue, l'implantation d'agrégats énergétiques, suivie d'un dépôt d'atomes thermiques, pourrait permettre de déterminer le nombre et la densité de sites de stabilisation, puis de faire croître les îlots jusqu'à la taille souhaitée. Il n'est cependant pas envisageable de produire de tels catalyseurs à grande échelle, car la relative lenteur de cette technique la réserve à un environnement scientifique.

De nombreux autres protocoles de mesures sont envisageables afin de tenter de révéler l'origine de l'activité de ces particules. La pression partielle des différents réactants peut être variée pour déterminer le type de processus, voire les chemins de la réaction. D'autre part, la présence d'autres gaz conduit aussi bien à l'empoisonnement du catalyseur qu'à l'augmentation de son efficacité. Ces phénomènes ne sont pas encore expliqués. Quant à la structure de la surface de TiO_2 , elle joue un rôle dans la mobilité des îles et leur taille finale.

Chapitre 9

Conclusion

Cette thèse a consisté en l'étude des corrélations entre la morphologie de nanostructures d'or dispersées sur $\text{TiO}_2(110)$ et leur activité catalytique dans la réaction d'oxydation du CO. Le travail exposé dans ce manuscrit s'est focalisé sur trois sujets distincts : la construction d'un nouveau microscope à effet tunnel adapté à nos besoins, l'évolution de la morphologie d'agrégats d'or déposés sur deux reconstructions de surface du plan (110) d'un cristal de TiO_2 et finalement la mesure de l'activité catalytique des échantillons produits durant la deuxième phase de ce travail.

Durant cette thèse, nous avons premièrement conçu et construit un nouveau microscope à balayage à effet tunnel (STM) permettant l'observation d'échantillons entre 8 et 300K et sous ultra-haut vide ($p < 10^{-10}$ mbar). Ce nouveau dispositif, de géométrie compacte, possède des fréquences propres plus élevées que celui qu'il a remplacé, gage d'une moindre sensibilité aux vibrations. Son mode propre de plus basse fréquence est proche de 7kHz. L'approche de la pointe vers l'échantillon est effectuée à l'aide d'un moteur axial de type *stick&slip*, ce qui permet une grande amplitude de mouvement perpendiculairement à la surface. La caractérisation du microscope, tant à très basse température qu'à température ambiante, montre que les performances obtenues correspondent très bien à celles qui étaient attendues. Une très bonne résolution est atteinte même sans découpler l'enceinte du microscope du reste du dispositif. Les images présentées dans ce travail ont été acquises dans la gamme de température $77K < T \leq 300K$.

Grâce à ce nouvel outil d'investigation, nous avons étudié l'évolution de la morphologie d'agrégats d'or Au_n ($n = 5, 7$) sur une surface de $\text{TiO}_2(110)$ maintenue à température ambiante durant le dépôt. Les agrégats ont été déposés à 7.1eV/atome sur les deux reconstructions de surfaces les plus courantes, à savoir $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ et $\text{TiO}_2(110)-(2 \times 1)$. Seule une faible fragmentation est observée et les particules sont stables jusqu'à une température de 400K. Pour des températures de recuit plus élevées, la densité des îles sur la surface décroît

de manière exponentielle avec la température ; la croissance des particules correspond à un processus de mûrissement d'Ostwald, quelle que soit la reconstruction de surface. Les échantillons produits sur la reconstruction de surface (1×1) montrent de plus une faible diffusion des îles vers les marches de l'échantillon, sans que cela n'affecte la croissance.

Le but principal de cette thèse a été exposé dans la dernière partie de ce manuscrit. Nous avons pu mettre pour la première fois en relation directe l'apparition de la production de CO_2 , catalysée par des îles d'or dispersées sur $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, avec la morphologie de ces nanoparticules. Un dispositif permettant de mesurer l'activité chimique de l'échantillon pour la réaction de combustion du monoxyde de carbone a été conçu et installé dans l'enceinte. Nous avons ainsi pu mesurer l'activité catalytique du système $\text{Au/TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ après différentes températures de recuit et avons observé que l'efficacité maximale des échantillons est trouvée lorsque les îles d'or mesurent environ 2nm de diamètre pour 3 à 4 monocouches de hauteur. Cependant, l'activité spécifique, exprimée par particule, correspond à des dimensions légèrement supérieures.

Les particules d'or les plus actives pour la combustion du monoxyde de carbone mesurent environ 2.2nm de diamètre et presque 4 monocouches de hauteur. Nous avons pu montrer, grâce au fait que leur croissance relève d'un mûrissement d'Ostwald, qu'elles contiennent une moyenne de 60 atomes.

Perspectives

Ce nouveau dispositif permet d'envisager de nombreux autres protocoles de mesure afin d'affiner les données obtenues ou d'étudier de nouveaux paramètres pouvant avoir une influence sur l'activité catalytique des nanoparticules d'or dispersées sur TiO_2 .

La répartition des îles sur les marches et les terrasses dépend *a priori* de la longueur moyenne de diffusion des agrégats et de la taille des terrasses. Il serait intéressant de comparer la proportion P_{step} pour des échantillons présentant des terrasses plus ou moins étendues. La compréhension de ce phénomène permettra de concevoir des échantillons stables en température pour la gamme de fonctionnement désirée, dont la taille des particules aura été façonnée à volonté afin d'exprimer le maximum d'activité catalytique pour la réaction qui nous intéresse.

Nous avons remarqué, lors des études de la réactivité chimique, que la position de l'échantillon face au renifleur a une influence sur la qualité des mesures. Nous ne disposons actuellement pas de moyen de régler précisément leur écartement de manière reproductible. La conception d'un tel dispositif serait une aide appréciable pour retrouver les mêmes conditions d'une mesure à l'autre. L'étude de la réactivité de l'échantillon en fonction de la pression des réactants pourrait alors être poursuivie de manière plus précise.

L'utilisation de vannes pulsées donne l'opportunité de varier la durée de chaque pulse de gaz sur la surface, ainsi que l'intervalle de temps entre eux deux. L'ordre avec lequel les pulses de CO et de O₂ sont délivrés sur la surface, en conjugaison avec la température du système, peut être un moyen d'investiguer le temps de résidence de chaque réactant sur l'échantillon, la constante de taux de dissociation de l'oxygène, voire d'identifier certains produits et étapes intermédiaires de la réaction. Les vannes pulsées miniaturisées actuellement en développement dans notre groupe devraient avoir une meilleure stabilité pulse à pulse et permettre de délivrer les gaz par des impulsions plus courtes, améliorant ainsi la résolution des mesures.

En étudiant en parallèle la morphologie des agrégats d'or dispersés sur une surface de TiO₂(110)-(1×1) et leur activité catalytique, nous avons pu mettre pour la première fois en relation directe ces deux propriétés, sur des échantillons bien définis. Nous avons participé à l'amélioration de la compréhension de ce système en levant une partie du voile sur la corrélation entre les propriétés géométriques des particules et leur réactivité chimique dans la combustion du monoxyde de carbone. Cependant, diverses questions restent en suspens qui motiveront de nombreuses recherches de par le monde. Les propriétés physiques fondamentales permettant aux nanoparticules d'un métal aussi noble que l'or d'exprimer une réactivité chimique dont nul ne se serait douté il y a trente ans de cela n'ont pas encore livré leur secret.

Bibliographie

- [1] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmuller, and H. Weller, *J Phys Chem* **98**, 7665 (1994).
- [2] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos, *Science* **281**, 2013 (1998).
- [3] M. Haruta, *Catal Today* **36**, 153 (1997).
- [4] M. Haruta, *Catalysis Surveys of Japan* **1**, 61 (1997).
- [5] U. Heiz and E. Bullock, *J Mater Chem* **14**, 564 (2004).
- [6] P. Gambardella *et al.*, *Science* **300**, 1130 (2003).
- [7] C. Schonenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J. P. Salvetat, and L. Forro, *Appl Phys A* **69**, 283 (1999).
- [8] S. H. Tolbert and A. P. Alivisatos, *Annu Rev Phys Chem* **46**, 595 (1995).
- [9] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, *Science* **277**, 1971 (1997).
- [10] W. A. d. Heer, *Rev Mod Phys* **65**, 611 (1993).
- [11] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, *Nature* **344**, 524 (1990).
- [12] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Science* **262**, 218 (1993).
- [13] H. Röder, H. Oeder, K. Bromann, H. Brune, and K. Kern, *Surf Sci* **376**, 13 (1997).
- [14] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann, and K. Kern, *Nature* **394**, 451 (1998).
- [15] H. Jödicke, Ph.D. thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1999.
- [16] P. Convers, Ph.D. thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2005.
- [17] R. Schaub, Ph.D. thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2000.
- [18] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Haekkinen, R. Barnett, and U. Landman, *J Phys Chem A* **103**, 9573 (1999).
- [19] B. Hammer and J. K. Norskov, *Nature* **376**, 238 (1995).
- [20] J. J. Pireaux, M. Chtaib, J. P. Delrue, P. A. Thiry, M. Liehr, and R. Caudano, *Surf Sci* **141**, 211 (1984).

- [21] M. Valden, X. Lai, and D. W. Goodman, *Science* **281**, 1647 (1998).
- [22] S. Lin, M. Bollinger, and M. Vannice, *Catal Lett* **17**, 245 (1993).
- [23] M. Bollinger and M. Vannice, *Appl Catal B* **8**, 417 (1996).
- [24] M. S. Chen and D. W. Goodman, *Science* **306**, 252 (2004).
- [25] T. Choudhary and D. Goodman, *Appl Catal A* **291**, 32 (2005).
- [26] S. Lee, C. Fan, T. Wu, and S. Anderson, *J Am Chem Soc* **126**, 5682 (2004).
- [27] S. Lee, C. Fan, T. Wu, and S. L. Anderson, *J Chem Phys* **123**, 124710 (2005).
- [28] B. Yoon, H. Hakkinen, U. Landman, A. S. Worz, J.-M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, and U. Heiz, *Science* **307**, 403 (2005).
- [29] M. Haruta, *CatTech* **6**, 102 (2003).
- [30] M. Haruta, *The Chemical Record* **3**, 75 (2003).
- [31] C. Mitchell, A. Howard, M. Carney, and R. Egdell, *Surf Sci* **490**, 196 (2001).
- [32] W. Wallace, B. Min, and D. Goodman, *J Mol Catal A Chem* **228**, 3 (2005).
- [33] M. Valden, S. Pak, X. Lai, and D. Goodman, *Catal Lett* **56**, 7 (1998).
- [34] W. Ostwald, *Z Phys Chem* **34**, 495 (1900).
- [35] J. Fujita, H. Watanabe, Y. Ochiai, S. Manako, J. S. Tsai, and S. Matsui, *Appl Phys Lett* **66**, 3064 (1995).
- [36] S.-W. Hla, K.-F. Braun, and K.-H. Rieder, *Phys Rev B* **67**, 201402 (2003).
- [37] H. Hsieh, R. S. Averback, H. Sellers, and C. P. Flynn, *Phys Rev B* **45**, 4417 (1992).
- [38] H. Brune, *Surf Sci Rep* **31**, 125 (1998).
- [39] I. Lifshitz and V. Slyozov, *J Phys Chem Solids* **19**, 35 (1961).
- [40] P. W. Voorhees, *J Stat Phys* **38**, 231 (1985).
- [41] H. Brune, G. S. Bales, J. Jacobsen, C. Boragno, and K. Kern, *Phys Rev B* **60**, 5991 (1999).
- [42] S. Longwitz, Ph.D. thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2004.
- [43] H. Brune, in *Handbook of Surface Science*, edited by E. Hasselbrink (Elsevier, Amsterdam, 2008), Vol. 3 Dynamics, Chap. 15 Creating Metal Nanostructures at Metal Surfaces Using Growth Kinetics, pp. 761–786.
- [44] U. Diebold, *Surf Sci Rep* **48**, 53 (2003).
- [45] D. Chen, M. Bartelt, R. Hwang, and K. McCarty, *Surf Sci* **450**, 78 (2000).
- [46] H. Hovel, T. Becker, A. Bettac, B. Reihl, M. Tschudy, and E. J. Williams, *J Appl Phys* **81**, 154 (1997).

- [47] H. Jödicke, R. Schaub, R. Monot, J. Buttet, and W. Harbich, *Surf Sci* **475**, 109 (2001).
- [48] E. Bauer, *Z Kristallogr* **110**, 395 (1958).
- [49] E. Bauer, *Thin Solid Films* **12**, 167 (1972).
- [50] F. Cosandey and T. E. Madey, *Surf Rev Lett* **8**, 73 (2001).
- [51] E. Wahlstroem, N. Lopez, R. Schaub, P. Thostrup, A. Ronnau, C. Africh, E. Laegsgaard, J. Nørskov, and F. Besenbacher, *Phys Rev Lett* **90**, 026101 (2003).
- [52] N. Lopez and J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **515**, 175 (2002).
- [53] N. Lopez, J. Nørskov, T. Janssens, A. Calsson, A. Puig-Molina, B. Clausen, and J.-D. Grunwaldt, *J Catal* **225**, 86 (2004).
- [54] R. Schaub, E. Wahlstroem, A. Ronnau, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher, *Science* **299**, 377 (2003).
- [55] I. A. Kuyanov, D. J. Lacks, and U. Diebold, *Phys Rev B* **68**, 233404 (2003).
- [56] Y. Maeda, T. Fujitani, S. Tsubota, and M. Haruta, *Surf Sci* **562**, 1 (2004).
- [57] T. Minato, T. Susaki, S. Shiraki, H. S. Kato, M. Kawai, and K. I. Aika, *Surf Sci* **566**, 1012 (2004).
- [58] S. H. Overbury, P. A. Bertrand, and G. A. Somorjai, *Chem Rev* **75**, 547 (1975).
- [59] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. Kollar, *Surf Sci* **411**, 186 (1998).
- [60] F. Cosandey, L. Zhang, and T. Maey, *Surf Sci* **474**, 1 (2001).
- [61] H. Häkkinen and U. Landman, *J Am Chem Soc* **123**, 9704 (2001).
- [62] J. Hagen, L. Socaciu, M. Elijazzyfer, U. Heiz, T. Bernhardt, and L. Wöste, *Phys Chem Chem Phys* **4**, 1707 (2002).
- [63] L. Socaciu, J. Hagen, T. Bernhardt, L. Woeste, U. Heiz, H. Häkkinen, and U. Landman, *J Am Chem Soc* **125**, 10437 (2003).
- [64] J. Libuda and H.-J. Freund, *Surf Sci Rep* **57**, 157 (2005).
- [65] U. Heiz and U. Landman, *Nanocatalysis* (Springer, Berlin, 2006).
- [66] K. Tsu and M. Boudart, *Second Actes. Int. Congress Catal. Tech.* **1**, 593 (1961).
- [67] M. Mavrikakis, P. Stoltze, and J. Norskov, *Catal Lett* **64**, 101 (2002).
- [68] G. C. Bond and D. T. Thompson, *Catal Rev Sci Eng* **41**, 319 (1999).
- [69] M. Arenz, U. Landman, and U. Heiz, *Chem Phys Chem* **7**, 1871 (2006).
- [70] I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet, (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005).
- [71] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, *J Catal* **115**, 301 (1989).

- [72] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, and B. Delmon, *J Catal* **144**, 175 (1993).
- [73] X. Tong, L. Benz, P. Kemper, H. Metiu, M. T. Bowers, and S. K. Buratto, *J Am Chem Soc* **127**, 13516 (2005).
- [74] L. Benz, X. Tong, P. Kemper, H. Metiu, M. Bowers, and S. Buratto, *J Phys Chem B* **110**, 663 (2006).
- [75] A. Worz, U. Heiz, F. Cinquini, and G. Pacchioni, *J Phys Chem B* **109**, 18418 (2005).
- [76] G. Bond and D. Thompson, *Gold Bulletin* **33**, 41 (2000).
- [77] J. Wang and B. Hammer, *Top Catal* **44**, 49 (2007).
- [78] L. M. Molina and B. Hammer, *Phys Rev Lett* **90**, 206102 (2003).
- [79] N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, and J. K. Nørskov, *J Catal* **223**, 232 (2004).
- [80] J. D. Grunwaldt, M. Maciejewski, O. S. Becker, P. Fabrizioli, and A. Baiker, *J Catal* **186**, 458 (1999).
- [81] M. Ruff, S. Frey, B. Gleich, and R. Behm, *Appl Phys A* **66**, S513 (1998).
- [82] B. E. Salisbury, W. T. Wallace, and R. L. Whetten, *Chem Phys* **262**, 131 (2000).
- [83] A. Franceschetti, S. J. Pennycook, and S. T. Pantelides, *Chem Phys Lett* **374**, 471 (2003).
- [84] W. T. Wallace and R. L. Whetten, *J Phys Chem B* **104**, 10964 (2000).
- [85] J. Hagen, L. Socaciu, U. Heiz, T. Bernhardt, and L. Wöste, *Eur Phys J D* **V24**, 327 (2003).
- [86] C. Bürgel, N. M. Reilly, G. E. Johnson, R. Mitric, M. L. Kimble, A. W. Castleman, and V. Bonacic-Koutecky, *J Am Chem Soc* **130**, 1694 (2008).
- [87] M. Daté, M. Okumura, S. Tsubota, and M. Haruta, *Angew Chem Int Ed* **43**, 2129 (2004).
- [88] A. Bongiorno and U. Landman, *Phys Rev Lett* **95**, 106102 (2005).
- [89] U. Landman, B. Yoon, C. Zhang, U. Heiz, and M. Arenz, *Top Catal* **44**, 145 (2007).
- [90] H. Häkkinen, S. Abbet, U. Sanchez, A. and Heiz, and U. Landman, *Ang Chem Int Ed* **42**, 1297 (2003).
- [91] D. Meier and D. Goodman, *J Am Chem Soc* **126**, 1892 (2004).
- [92] V. Bondzie, S. Parker, and C. Campbell, *Catal Lett* **63**, 143 (1999).

- [93] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, *Nature* **388**, 431 (1997).
- [94] P.-C. Maness, S. Smolinski, D. M. Blake, Z. Huang, E. J. Wolfrum, and W. A. Jacoby, *Appl Environ Microbiol* **65**, 4094 (1999).
- [95] A. Mills, r. Davies, and D. Worsley, *Chem Soc Rev* **22**, 417 (1993).
- [96] B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature* **353**, 737 (1991).
- [97] A. M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimanoe, J. R. Morante, and N. Yamazoe, *Sensors Actuators B Chem* **103**, 312 (2004).
- [98] H. Nörenberg, R. E. Tanner, K. D. Schierbaum, S. Fischer, and G. A. D. Briggs, *Surf Sci* **396**, 52 (1998).
- [99] M. Ashino, T. Uchihashi, K. Yokoyama, Y. Sugawara, S. Morita, and M. Ishikawa, *Phys Rev B* **61**, 13955 (2000).
- [100] R. A. Bennett, S. Poulston, P. Stone, and M. Bowker, *Phys Rev B* **59**, 10341 (1999).
- [101] M. Ramamoorthy, R. D. King-Smith, and D. Vanderbilt, *Phys Rev B* **49**, 7709 (1994).
- [102] U. Diebold, M. Li, O. Dulub, E. Hebenstreit, and W. Hebenstreit, *Surf Rev Lett* **7**, 613 (2000).
- [103] J. Sasaki, N. L. Peterson, and K. Hoshino, *J Phys Chem Solids* **46**, 1267 (1985).
- [104] M. A. Henderson, *Surf Sci* **343**, L1156 (1995).
- [105] M. A. Henderson, *Surf Sci* **419**, 174 (1999).
- [106] L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, and B. Johansson, *Nature* **410**, 653 (2001).
- [107] M. Haruta, private communication, 2006.
- [108] B. Grossmann and P. Piercy, *Phys Rev Lett* **74**, 4487 (1995).
- [109] S. Fischer, A. W. Munz, K.-D. Schierbaum, and W. Göpel, *Surf Sci* **337**, 17 (1995).
- [110] U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid, and P. Varga, *Surf Sci* **411**, 137 (1998).
- [111] P. J. Møller and M.-C. Wu, *Surf Sci* **224**, 265 (1989).
- [112] M. Sander and T. Engel, *Surf Sci* **302**, L263 (1994).
- [113] H. Onishi, *Bull Chem Soc Jpn* **68**, 2447 (1995).
- [114] H. Onishi and Y. Iwasawa, *Surf Sci* **313**, L783 (1994).
- [115] K.-O. Ng and D. Vanderbilt, *Phys Rev B* **56**, 10544 (1997).

- [116] P. W. Murray, N. G. Condon, and G. Thornton, *Phys Rev B* **51**, 10989 (1995).
- [117] O. Gülseren, R. James, and D. W. Bullett, *Surf Sci* **377-379**, 150 (1997).
- [118] H. Onishi and Y. Iwasawa, *Phys Rev Lett* **76**, 791 (1996).
- [119] S. Takakusagi, K.-i. Fukui, F. Nariyuki, and Y. Iwasawa, *Surf Sci* **523**, L41 (2003).
- [120] R. D. Smith, R. A. Bennett, and M. Bowker, *Phys Rev B* **66**, 035409 (2002).
- [121] K. F. McCarty, *Surf Sci* **543**, 185 (2003).
- [122] K. F. McCarty and N. C. Bartelt, *Surf Sci* **527**, L203 (2003).
- [123] P. Stone, R. A. Bennett, and M. Bowker, *New J Phys* **1**, 8 (1999).
- [124] J. Pascual, J. Camassel, and H. Mathieu, *Phys Rev Lett* **39**, 1490 (1977).
- [125] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, and K. Asai, *J Phys Chem Solids* **63**, 1909 (2002).
- [126] B. Poumellec, P. Durham, and G. Guo, *J Phys Condens Matter* **8**, 8195 (1991).
- [127] U. Diebold, J. F. Anderson, K.-O. Ng, and D. Vanderbilt, *Phys Rev Lett* **77**, 1322 (1996).
- [128] M. Henderson, W. Epling, C. Perkins, C. Peden, and U. Diebold, *J Phys Chem B* **103**, 5328 (1999).
- [129] W. S. Epling, C. H. F. Peden, M. A. Henderson, and U. Diebold, *Surf Sci* **412-413**, 333 (1998).
- [130] M. Casarin, C. Maccato, and A. Vittadini, *J Phys Chem B* **102**, 10745 (1998).
- [131] Z. Yang, R. Wu, Q. Zhang, and D. W. Goodman, *Phys Rev B* **63**, 045419 (2001).
- [132] H. Kobayashi and M. Yamaguchi, *Surf Sci* **214**, 466 (1989).
- [133] A. Linsebigler, G. Lu, and J. John T. Yates, *J Chem Phys* **103**, 9438 (1995).
- [134] G. Rucker and W. Göpel, *Surf Sci* **175**, L675 (1986).
- [135] W. Goepel, G. Rucker, and R. Feierabend, *Phys Rev B* **28**, 3427 (1983).
- [136] D. Brinkley, M. Dietrich, T. Engel, P. Farrall, G. Gantner, A. Schafer, and A. Szuchmacher, *Surf Sci* **395**, 292 (1998).
- [137] G. Lu, A. Linsebigler, and J. T. Yates, *J Phys Chem* **98**, 11733 (1994).
- [138] R. Schaub, H. Jödicke, F. Brunet, R. Monot, J. Buttet, and W. Harbich, *Phys Rev Lett* **86**, 3590 (2001).
- [139] S. Wendt, J. Matthiesen, R. Schaub, E. K. Vestergaard, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, and B. Hammer, *Phys Rev Lett* **96**, 066107 (2006).
- [140] S. Wendt *et al.*, *Surf Sci* **598**, 226 (2005).

- [141] O. Bikondoa, C. Pang, R. Ithnin, C. Murny, H. Onishi, and G. Thornton, *Nat Mater* **5**, 189 (2006).
- [142] R. Young, J. Ward, and F. Scire, *Phys Rev Lett* **27**, 922 (1971).
- [143] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Physica BC* **109-110**, 2075 (1982), 16th International Conference on Low Temperature Physics.
- [144] G. Binnig and H. Rohrer, *Ultramicroscopy* **11**, 157 (1983).
- [145] G. Binnig and H. Rohrer, *Surf Sci* **126**, 236 (1983).
- [146] G. Binnig, H. Rohrer, F. Salvan, C. Gerber, and A. Baro, *Surf Sci* **157**, L373 (1985).
- [147] J. Bardeen, *Phys Rev Lett* **6**, 57 (1961).
- [148] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys Rev Lett* **50**, 1998 (1983).
- [149] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys Rev B* **31**, 805 (1985).
- [150] W. Sacks and C. Noguera, *J Vac Sci Technol B* **9**, 488 (1991).
- [151] W. Sacks and C. Noguera, *Phys Rev B* **43**, 11612 (1991).
- [152] W. Sacks and C. Noguera, *Ultramicroscopy* **42-44**, 140 (1992).
- [153] C. J. Chen, *Phys Rev Lett* **65**, 448 (1990).
- [154] C. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy* (Oxford University Press, Oxford, 1993).
- [155] N. D. Lang, *Phys Rev Lett* **56**, 1164 (1986).
- [156] F. Besenbacher, *Rep Prog Phys* **59**, 1737 (1996).
- [157] A. Lucier, Ph.D. thesis, McGill University, 2004.
- [158] A. M. de Jong and J. W. Niemantsverdriet, *Surf Sci* **233**, 355 (1990).
- [159] D. A. King, *Surf Sci* **47**, 384 (1975).
- [160] E. Habenschaden and J. Küppers, *Surf Sci* **138**, L147 (1984).
- [161] P. A. Redhead, *Vacuum* **12**, 203 (1962).
- [162] C. Chan, *Appl Surf Sci* **1**, 360 (1978).
- [163] J. Taylor and W. Weinberg, *Surf Sci* **78**, 259 (1978).
- [164] J. A. Konvalinka, J. J. F. Scholten, and J. C. Rasser, *J Catal* **48**, 365 (1977).
- [165] S. Lee, C. Fan, T. Wu, and S. L. Anderson, *Surf Sci* **578**, 5 (2005).
- [166] J. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis - An Introduction* (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2007).
- [167] G. Vandoni, Ph.D. thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1995.

- [168] W. Begemann, S. Dreihöfer, K. H. Meiwes-Broer, and H. O. Lutz, in *Physics and Chemistry of Small Clusters*, edited by P. Jena, B. K. Rao, and S. N. Khanna (D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland, 1987), Vol. Volume B158, Chap. Experiments on Sputtered Clusters as Probe of Metal Cluster Ion Stability, p. 269.
- [169] J. Samela, J. Kotakoski, K. Nordlund, and J. Keinonen, *NuclInstrumMethodsPhysResB* **239**, 331 (2005).
- [170] D. Gerlich, *Adv Chem Phys Rev A* **LXXXII**, 1 (1992).
- [171] K. Judai, S. Abbet, A. Woerz, M. Roettgen, and U. Heiz, *Int J Mass Spectrom* **229**, 99 (2003).
- [172] C. Wittneven, R. Dombrowski, S. H. Pan, and R. Wiesendanger, *Rev Sci Instrum* **68**, 3806 (1997).
- [173] S. H. Pan, E. W. Hudson, and J. C. Davis, *Rev Sci Instrum* **70**, 1459 (1999).
- [174] D. Damjanovic, Piezoelectric materials, properties and devices, Master Degree Lecture, EPFL (2006).
- [175] http://www.physikinstrumente.com/en/products/piezo_tutorial.php.
- [176] L. Claude, Ph.D. thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2005.
- [177] T. Hanaguri, *J Phys Conf Ser* **51**, 514 (2006).
- [178] U. Romahn, P. von Blanckenhagen, C. Kroll, and W. Göpel, *Phys Rev B* **47**, 12840 (1993).
- [179] J. K. Gimzewski, R. Berndt, and R. R. Schlittler, *Phys Rev B* **45**, 6844 (1992).
- [180] E. M. Fernández, J. M. Soler, I. L. Garzon, and L. C. Balbas, *Phys Rev B* **70**, (2004).
- [181] F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler, and M. M. Kappes, *J Chem Phys* **117**, 6982 (2002).
- [182] H. Häkkinen and U. Landman, *Phys Rev B* **62**, R2287 (2000).
- [183] S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs, and M. M. Kappes, *J Chem Phys* **116**, 4094 (2002).
- [184] S. Parker, A. Grant, V. Bondzie, and C. Campbell, *Surf Sci* **441**, 10 (1999).
- [185] N. Spiridis, J. Haber, and J. Korecki, *Vacuum* **63**, 99 (2001).
- [186] D. Matthey, J. G. Wang, S. Wendt, J. Matthiesen, R. Schaub, E. Laegsgaard, B. Hammer, and F. Besenbacher, *Science* **315**, 1692 (2007).
- [187] A. Kolmakov and D. W. Goodman, *Surf Sci* **490**, L597 (2001).
- [188] X. Wu, A. Selloni, and S. K. Nayak, *J Chem Phys* **120**, 4512 (2004).

- [189] A. A. Herzing, C. J. Kiely, A. F. Carley, P. Landon, and G. J. Hutchings, *Science* **321**, 1331 (2008).
- [190] Chen, Y. Cai, Z. Yan, and D. W. Goodman, *J Am Chem Soc* **128**, 6341 (2006).
- [191] S. Chretien and H. Metiu, *J Chem Phys* **127**, 244708 (2007).

Remerciements

Cette thèse n'est pas l'œuvre d'un seul homme, mais s'est construite grâce à l'aide de nombreuses personnes que je souhaite remercier chaleureusement ici.

En premier lieu, je tiens à remercier le Dr. Wolfgang Harbich, mon directeur de thèse, qui m'a accueilli dans son groupe pour mon diplôme, puis mon travail de thèse. Avec son enthousiasme débordant, il a su me motiver quand rien ne voulait fonctionner et m'a guidé avec compétence tout au long de ces années.

Merci à mes collègues de bureau et de laboratoire, spécialement Pierre Convers, Michael Hugentobler et Régis Stephan pour avoir partagé tant de moments de doutes, d'espoirs et de bonheur. J'ai une pensée toute particulière pour Pierre qui m'a appris tous les secrets de cette machine si particulière et me l'a confiée. Merci aussi aux autres collègues qui ont passé un moment au sein du GPAS, ainsi qu'au Professeur René Monot qui s'est toujours tenu au courant de l'avancée de mon travail.

Merci au Professeur Christian Félix et à son groupe, en particulier Matthias Hillenkamp et Varlei Rodrigues, pour leur complicité et les discussions, tant professionnelles que privées, que nous avons pu avoir.

Un immense merci à l'ensemble de l'équipe technique et administrative de l'Institut de Physique des Nanostructures, Gilles Grandjean, Florence Choulat, Philippe Zürcher, Chantal Roulin, José Grandjean, Claire-Lise Bandelier, Pascal Cattin, Philippe Guex, André Guisolan, Michel Fazan, André Schaeffli, Olivier Haldimann, Philippe Cordey, Martial Doy, Claude Amendola et Philippe Cuanillon. Sans leur compétence, leur disponibilité et leur gentillesse, je n'en serai pas là aujourd'hui.

Merci à Anh Eymann-Nguyen d'aider si gentiment les doctorants à naviguer dans les méandres du Programme Doctoral.

Merci à tous ces collègues avec qui j'ai partagé des moments de détente en dehors du bureau, que ce soit sur terre, sur mer, sur neige, en montagne, sous l'eau ou dans un autre monde. Ils se reconnaîtront...

Merci à tous mes amis de longue date. Leur soutien et leur écoute m'ont permis de mener ce travail à son terme. Merci pour tous ces moments que l'on a passé ensemble.

Un grand merci à mes parents qui ont fait de moi ce que je suis, me soutiennent et m'encouragent depuis toujours. Merci aussi à ma petite sœur qui me supporte depuis si longtemps...

Enfin, une attention particulière à Laure pour tout ce que tu as fait, pour ta patience, ta compréhension et ton soutien de tous les instants. Merci aussi au p'tit loulou que nous nous réjouissons d'accueillir tout bientôt... nous t'aimons déjà si fort !

Curriculum vitae

Nom :	Raphaël VALLOTTON
Date de naissance :	15 octobre 1978
Lieu d'origine :	Vallorbe (VD)
Nationalité	Suisse
1993–1996	Etudes secondaires, gymnase Auguste Piccard (Lausanne) Obtention d'une Maturité Fédérale de type A
1997–2004	Etudes de physique à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL)
2004	Diplôme d'ingénieur physicien EPF, sous la direction du Dr W. Harbich <i>"Production d'agrégats par bombardement ionique à basse température d'une matrice de gaz rare dopée d'atomes métalliques"</i>
2004–2008	Assistant-doctorant à l'Institut de Physique des Nanostructures (IPN) de l'EPFL. Travail de doctorat sous la direction du Dr W. Harbich.

Publications

R. Vallotton, R. Stephan, M. Hugentobler, H. Brune, W. Harbich, *Stability of size-selected Au_n clusters on rutile TiO₂(110)-(1×2)*, to be published

P. Convers, R. Vallotton, R. Monot, W. Harbich, *Sintering of Gold Nanoclusters on Rutile TiO₂(110) : Cluster Deposition versus Atomic Deposition*, to be published