HAL
open science

Surfaces modèles or-palladium étudiées in situ:de l'ultra-vide aux conditions de réactions catalytiques

Aude Bailly

To cite this version:

Aude Bailly. Surfaces modèles or-palladium étudiées in situ:de l'ultra-vide aux conditions de réactions catalytiques. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT : . tel-00011720

HAL Id: tel-00011720

https://theses.hal.science/tel-00011720

Submitted on 3 Mar 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Surfaces modèles or-palladium étudiées *in situ*: de l'ultra-vide aux conditions de réactions catalytiques

Aude Bailly

Mme Michèle Sauvage-Simkin rapporteur

M Jacques Jupille rapporteur

M Conrad Becker

Mme Céline Darie

M Philippe Sautet président du jury

Mme Marie-Claire Saint-Lager directrice de thèse

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Remerciements

En premier lieu, je souhaite remercier M Gérard Tourillon et M Michel Anne, directeurs successifs du laboratoire de Cristallographie, pour avoir accepté de m'accueillir au laboratoire pendant ces trois années.

Je tiens à remercier sincèrement les personnes qui ont fait partie de mon jury de thèse. En particulier, Mme Michèle Sauvage-Simkin et M Jacques Jupille qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail et ce, malgré leur emploi du temps chargé et le délai très court qui leur a été accordé. Je souhaite aussi remercier Philippe Sautet, directeur du laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, ainsi que Conrad Becker et Céline Darie qui ont également accepté d'examiner ce travail.

J'adresse mes remerciements amicaux aux membres de l'équipe *Surfaces et Interfaces* que j'ai eu beaucoup de plaisir à côtoyer au quotidien. Plus particulièrement à Marie-Claire Saint-Lager, ma directrice de thèse, Robert Baudoing-Savois, ex-directeur de notre équipe et joyeux retraité, Pierre Dolle et aussi Maurizio De Santis qui ont tous été de précieux collaborateurs durant les expériences à l'ESRF (souvent jusqu'à des heures indûes !). Je n'oublie pas Stéphanie Garaudée et Jean-Pierre Lévy pour tout le travail qu'ils ont accompli autour du réacteur ; sans quoi nous n'aurions peut-être pas été prêts à temps ! Je remercie également Sébastien Pairis pour les études qu'il a réalisées en microscopie électronique à balayage sur les alliages Au-Pd. La construction du réacteur pour la diffraction X *in situ* a demandé un important investissement humain pour la conception et

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

la réalisation de l'ensemble. Aussi, du côté du SERAS, je tiens à remercier amicalement Pierre Taunier, Sylvain Cuccaro et Olivier Tissot.

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration avec différentes équipes françaises et allemande. C'est pourquoi je souhaite remercier ici toutes les personnes qui m'ont permis d'avancer dans la compréhension des résultats obtenus grâce à des discussions et des expériences complémentaires. De ce fait, je remercie David Loffreda pour son implication au niveau des calculs théoriques. A l'Institut de Recherches sur la Catalyse, je remercie Francisco Cadete Santos Aires, Marie-Angélique Languille et Yvette Jugnet pour leur collaboration précieuse pour tout ce qui à trait au domaine de la catalyse et également pour leur participation à plusieurs campagnes de mesures à l'ESRF. De l'autre côté du Rhin, je tiens à remercier très chaleureusement les membres de l'équipe du Pr. Klaus Wandelt de l'Institut für Physikalische und Theoretische Chemie de Bonn. Je pense à Conrad Becker, Marko Kralj ainsi qu'à Aleksander Krupski. Je les remercie pour leur participation active lors des expériences sur Sn/Pt(111) et Au/Pd(110) ainsi que pour le nouvel éclairage qu'ils ont apporté sur la croissance des films d'or grâce au STM construit dans leur équipe. Danke schön, Hvala, Dziekuje !

La majeure partie des expériences a été réalisée à l'ESRF sur la ligne de lumière BM 32. A ce titre, je souhaite remercier toutes les personnes qui veillent au bon fonctionnement des deux diffractomètres et qui ont, de ce fait, contribué à réduire considérablement les problèmes rencontrés durant les jours et les nuits passés à "maniper". Je remercie donc Olivier Ulrich, Marion Noblet-Ducruet, Olivier Geaymond, François Rieutord et Jean-Sébastien Micha. Je salue aussi tous mes collègues thésards, post-doctorants et non-permanents de tous poils et leur souhaite beaucoup de courage pour la suite des événements : Maud, Delphine, Virginie, Diane, Hervé M., Hervé P., Fred, Elena, Natalia, François, Alain, Jean, Denis... Enfin, je remercie de tout coeur mes parents et ma soeur qui m'ont toujours soutenue, et plus largement, ma famille et mes amis. Et puis, il y a Rémi.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Liste des acronymes et abréviations

2D	bidimensionnel(le)
3D	tridimensionnel(le)
AES	Auger electron spectroscopy
BI	bombardement ionique
CFC	cubique à faces centrées
DXS	diffraction X de surface
eV	électron-volt
FWHM	full-width at half-maximum
HSB	hydrogénation sélective du 1,3-butadiène
HWHM	half-width at half-maximum
LEAIS	low energy alkali ion scattering
LEED	low energy electron diffraction
LEISS	low energy ion scattering spectroscopy
MEIS	medium-energy ion scattering
MC	monocouche
RD	réseau direct
RHEED	reflection high energy electron diffraction
RR	réseau réciproque
STM	scanning tunneling microscopy
TPD	temperature-programmed desorption
UHV	ultra-haut vide
u.r.r.	unités du réseau réciproque
XPS	x-ray photoelectron spectroscopy

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Table des matières

Introduction **vii**

1 Surfaces et catalyse hétérogène **1**

1.1 Modes de croissance classiques et limitations 3

1.2 Surfaces réelles 4

1.2.1 Défauts 4

1.2.2 Contraintes 4

1.2.3 Surfaces d'alliages et alliages de surface 5

1.3 Quelques notions de catalyse hétérogène 16

1.4 Le cas intrigant de l'or en catalyse 17

1.5 Intérêt en catalyse des surfaces bimétalliques à base d'or 19

1.6 Vers l'étude *in situ* des surfaces de catalyseurs modèles 20

Bibliographie du chapitre 1 22

2 Aspects expérimentaux **29**

2.1 Diffraction X de surface : de l'ultra-vide... 30

2.1.1 Electrons ou rayons X ? 30

2.1.2 Principe de la diffraction X de surface 30

2.1.3 Surfaces réelles et diffusion diffuse 35

2.1.4 Dispositif expérimental 38

2.1.5 Acquisition des données 43

2.1.6 Correction des données 44

2.1.7 Affinement de la structure atomique 45
2.2 ... à la pression atmosphérique : un réacteur pour les études *in situ* 47
2.2.1 Objectifs et contraintes 47
2.2.2 Le diffractomètre GMT et la tête goniométrique 49
2.2.3 La chambre de réactivité 50
2.2.4 Chauffage de l'échantillon 52
2.3 Test de réactivité catalytique 58
2.3.1 Intérêt expérimental 58
2.3.2 Aspects expérimentaux 58
2.3.3 Principe de la spectrométrie de masse 59
2.3.4 Premiers tests de réactivité sous faisceau X 61
2.4 Microscopie à effet tunnel 65
Bibliographie du chapitre 2 66

3 Dépôts d'or sur palladium (110) 73
3.1 Contexte de l'étude 75
3.2 Cadre expérimental 78
3.2.1 Diffraction X de surface 78
3.2.2 Microscopie à effet tunnel 82
3.3 Préparation et caractérisation du substrat de palladium 83
3.4 Croissance de l'or sur le palladium autour de la température ambiante . . . 85
3.5 Reconstructions observées en fonction de (θ_{Au}, T_r) 90
3.5.1 Résultats expérimentaux 90
3.5.2 Comparaison aux résultats connus 95
3.6 Morphologie des dépôts en fonction de la température de recuit 99
3.6.1 Caractéristiques du signal diffus 100
3.6.2 Origine du signal diffus 103
3.6.3 Comparaison des résultats obtenus par les deux techniques 105
3.6.4 Discussion 110

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

3.7 Conclusion 112
Bibliographie du chapitre 3 113

4 Alliages $Au_{30}Pd_{70}$: de la chimisorption... 119
4.1 Contexte de l'étude 120
4.2 Caractérisation préliminaire des alliages 122
4.2.1 Microanalyse X 123
4.2.2 Qualité cristalline 124
4.3 Structure des surfaces en ultra-vide 126
4.3.1 Présentation des réseaux réciproques 126
4.3.2 Face (110) 128
4.3.3 Face (111) 133
4.3.4 Discussion 137
4.4 Chimisorption d'hydrogène et d'oxygène 138
4.4.1 Hydrogène 138
4.4.2 Oxygène 141
4.4.3 Discussion 144
4.5 Conclusion 146
Bibliographie du chapitre 4 146

5 ... aux études *in situ* : l'hydrogénation sélective du 1,3-butadiène 149
5.1 Contexte de l'étude : l'hydrogène, le palladium et ses alliages 152
5.1.1 Adsorption de l'hydrogène 152
5.1.2 Phases volumiques Pd_xH_y 153
5.1.3 Effet d'un élément allié au palladium 155
5.1.4 Alliages Au-Pd 156
5.2 Effet de l'hydrogène sur l'alliage $Au_{30}Pd_{70}(111)$ 158
5.2.1 Variation de pression pendant l'exposition à l'hydrogène ou au mélange réactif 158
5.2.2 Effets volumiques de l'hydrogène sur l'alliage 163

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

5.2.3 Effets de l'hydrogène sur la surface 169
5.3 Paramètres structuraux issus de calculs DFT 173
5.4 Diffraction X *in situ* pendant la réaction d'hydrogénation 175
5.4.1 Suivi des pics de surface pendant l'exposition à l'hydrogène puis au mélange réactif 175
5.4.2 Structure de la surface en présence du mélange réactif 178
5.5 Discussion : corrélation entre l'état de surface et la réactivité 180
Bibliographie du chapitre 5 185

Conclusion **191**

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Introduction

L'utilisation de catalyseurs bimétalliques est de plus en plus répandue, notamment dans le cadre de réactions d'hydrogénation ou d'oxydation. Leur intérêt réside dans le fait qu'ils sont souvent plus actifs ou plus sélectifs que chacun des deux métaux purs pris séparément. Ils présentent également parfois une meilleure stabilité vis-à-vis de l'empoisonnement par des espèces contaminantes. Aussi, de nombreuses études expérimentales et théoriques, notamment en science des surfaces, visent à essayer de mieux comprendre la nature des mécanismes à l'origine de ces propriétés améliorées. Leur but est d'arriver à corréler la structure à l'échelle atomique avec les propriétés macroscopiques observées lors des réactions catalytiques. Cependant, la caractérisation structurale des catalyseurs modèles étudiés en ultra-vide ou en présence de faibles pressions de gaz est insuffisante puisqu'il s'avère que leur description se révèle parfois inadéquate dans les conditions de pression et de température utilisées en catalyse. Aussi, il est primordial de pouvoir étudier *in situ* les changements structuraux et/ou morphologiques de la surface des catalyseurs en cours de réaction. Le développement de nouveaux outils expérimentaux permet aujourd'hui d'ouvrir ce champ d'investigation.

C'est donc dans l'optique de mieux appréhender la relation structure / propriétés catalytiques que notre équipe s'est impliquée dans le développement d'un réacteur permettant la caractérisation *in situ*, par des techniques de diffusion des rayons X, de surfaces de catalyseurs modèles pendant une réaction chimique donnée. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés au système or-palladium avec d'une part, des dépôts d'or sur la face (110) du palladium et d'autre part, un alliage massif $Au_{30}Pd_{70}$. Le palladium est en

effet un catalyseur très largement utilisé et particulièrement performant pour un certain nombre de réactions (notamment d'hydrogénation) et l'or, sous certaines conditions, peut permettre d'en améliorer les performances. L'hydrogénation du 1,3-butadiène a été choisie comme réaction-test pour le suivi *in situ* par diffraction X des modifications de la surface de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}(111)$.

Ce travail a bénéficié de nombreuses collaborations, d'une part avec l'Institut für Physikalische und Theoretische Chemie de Bonn pour la caractérisation des dépôts d'or sur palladium (110) par microscopie à effet tunnel. D'autre part avec l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne pour l'aspect "réactivité". Et enfin avec le Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon pour l'approche théorique par calculs DFT des paramètres structuraux de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}(111)$.

Le premier chapitre donne quelques éléments bibliographiques sur la formation d'alliages de surface par dépôt d'un métal sur un autre ainsi que sur les surfaces d'alliages massifs. Une autre partie concerne plus particulièrement l'aspect catalyse avec quelques exemples illustrant l'intérêt des surfaces bimétalliques, celui de l'or et enfin la nécessité d'aller vers des études *in situ* des catalyseurs en conditions de réaction.

Le second chapitre présente les différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail de thèse. Il s'agit d'une part, de la diffraction X de surface et de la microscopie à effet tunnel pour la caractérisation structurale et d'autre part, de la spectrométrie de masse pour le suivi de la réaction d'hydrogénation du butadiène. Une part importante du chapitre est dédiée à la description du réacteur développé par notre équipe pour les études *in situ* des surfaces par diffraction X et diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS). Les premiers tests réalisés sous faisceau à l'ESRF sont également décrits ; ils concernent la caractérisation de la surface de l'alliage massif $Pd_8Ni_{92}(110)$ pendant la réaction d'hydrogénation du butadiène.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Le chapitre suivant s'intéresse aux dépôts d'or sur palladium avec une étude combinée par diffraction X de surface et microscopie à effet tunnel. Cette partie concerne uniquement la caractérisation en ultra-vide de ces surfaces ; l'aspect "réactivité" n'ayant pu être abordé faute de temps. Le profit tiré de la complémentarité entre les deux techniques est illustré, de même que les limites de la comparaison pouvant être faite.

Le quatrième chapitre présente les principales caractéristiques (composition et qualité cristalline) des surfaces (110) et (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$, avant de s'intéresser à leur caractérisation structurale en ultra-vide. Ces surfaces sont ensuite exposées à de faibles pressions d'hydrogène et d'oxygène (jusqu'à 10^{-5} mbar) afin d'étudier l'éventuelle modification de leur structure.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'étude *in situ* de ces mêmes surfaces d'alliage, plus particulièrement la face (111), pendant l'hydrogénation du butadiène. Cette étude utilise le réacteur développé à cette fin et vise à essayer de mieux comprendre les modifications de l'état de surface de l'alliage en présence d'hydrogène puis pendant la réaction et de les corréler avec les propriétés catalytiques.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Chapitre 1

Surfaces et catalyse hétérogène

1.1 Modes de croissance classiques et limitations 3

1.2 Surfaces réelles 4

1.3 Quelques notions de catalyse hétérogène 16

1.4 Le cas intrigant de l'or en catalyse 17

1.5 Intérêt en catalyse des surfaces bimétalliques à base d'or . . 19

1.6 Vers l'étude *in situ* des surfaces de catalyseurs modèles . . . 20

Bibliographie du chapitre 1 22

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

1.1 Modes de croissance classiques et limitations

Afin de décrire le comportement d'un métal sur un autre et ainsi déterminer quel est le mode de croissance, considérons la grandeur $\Delta\gamma$, telle que :

$$\Delta\gamma = \gamma_d + \gamma_i - \gamma_s \tag{1.1}$$

Les grandeurs γ sont appelées *énergies de surface* (analogues de la tension superficielle pour un liquide). Les indices d, i, et s font référence au métal déposé, à l'interface métal/substrat et au substrat, respectivement.

La relation 1.1, plus connue sous le nom de critère de Bauer, permet suivant le signe de $\Delta\gamma$ de prédire le comportement des deux métaux en présence [Bauer, 1958]. Trois types de croissance sont alors définis. Leurs principales caractéristiques sont données ci-dessous :

- la croissance Frank-van der Merwe ou couche-par-couche : le métal déposé mouille parfaitement le substrat. La condition $\Delta\gamma \leq 0$ est remplie pour chaque couche successive, c'est-à-dire qu'une couche se forme complètement avant que la suivante commence à croître. En général, une croissance purement bidimensionnelle n'est possible que dans le cas de l'homoépitaxie pour laquelle $\Delta\gamma = 0$.
- la croissance Volmer-Weber ou tridimensionnelle : le métal déposé ne mouille pas le substrat et des ilôts nucléent alors à la surface du substrat ($\Delta\gamma > 0$).
- la croissance Stranski-Krastanov : c'est une combinaison des deux autres types de croissance. Au départ, le métal déposé mouille le substrat ($\Delta\gamma < 0$). Mais, l'énergie de l'interface augmentant avec le nombre de couches déposées, une transition depuis la croissance couche-par-couche à la croissance d'îlots ($\Delta\gamma > 0$) est observée à partir d'un certain nombre de couches déposées.

Cette description des différents modes de croissance n'est valable que si l'équilibre thermodynamique est établi. Or, la croissance est par nature un phénomène hors-équilibre gouverné par de nombreux paramètres cinétiques inhérents au système étudié ou bien expérimentaux. Parmi ces derniers, nous pouvons citer la température du substrat et la vitesse de dépôt de l'adsorbat. Les paramètres propres au système sont, par exemple, la

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

vitesse de diffusion des adatomes sur la surface qui sera fonction de divers facteurs (nature et fréquence des défauts en surface, orientation cristallographique du substrat, etc.), l'existence d'une éventuelle interdiffusion des atomes de l'adsorbat et du substrat, la présence d'une contrainte épitaxiale, etc. La partie suivante est donc consacrée à la présentation des surfaces réelles en abordant les défauts les plus fréquents, les états contraints et le phénomène d'alliage.

1.2 Surfaces réelles

1.2.1 Défauts

L'étude d'une surface à l'échelle atomique révèle un grand nombre de défauts dont les plus fréquents sont les marches, les crans, les lacunes et les dislocations émergentes. Les surfaces vicinales constituent un cas particulier de surfaces à marches régulières, créées par une légère désorientation entre la perpendiculaire à la surface et une direction cristalline de haute symétrie. Du fait de ces défauts, la diffusion d'un atome arrivant sur la surface sera fortement perturbée. En effet, si l'atome ne désorbe pas par évaporation, il pourra être intégré à la surface au niveau des défauts présents : en bord de marche au niveau d'un cran, au niveau d'un ilôt déjà existant ou bien en créant un nouveau site de nucléation par rencontre avec un autre adatome. Dans ce dernier cas, des conditions particulières doivent être réunies afin de stabiliser le germe et permettre ainsi sa croissance.

Tous ces défauts vont avoir une influence sur la croissance cristalline. Par exemple, les dislocations-vis émergentes constituent des sites d'incorporation favorables. Au point d'émergence des dislocations, la croissance peut s'effectuer en spirale : on parle alors de spirales de croissance, semblables à des escaliers en colimaçon [Andrieu et al., 2005].

1.2.2 Contraintes

La première conséquence résultant du dépôt d'un matériau A sur un matériau B est la naissance d'une contrainte épitaxiale à l'interface film/substrat (dans le cas d'une crois-

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

sance idéalement cohérente). En effet, dans la plupart des cas, les deux matériaux n'ont pas le même paramètre de maille a et le désaccord de paramètre de maille δ peut alors être défini comme le rapport $\delta = \frac{a_{substrat} - a_{film}}{a_{film}}$. La contrainte épitaxiale engendre alors une distorsion de la maille-unité. Les atomes du film se retrouvent contraints en tension ou en compression avec ainsi, un paramètre de maille suivant l'axe de croissance différent de celui de l'état massif. Cette configuration de croissance étant énergétiquement coûteuse, de tels systèmes auront tendance à relâcher les contraintes subies, le plus souvent par l'établissement d'un réseau de dislocations ou par la formation d'ilôts cohérents avec le substrat. La formation d'un alliage avec un paramètre de maille intermédiaire à celui du substrat et de l'adsorbat conduit également à une relaxation partielle de la contrainte.

1.2.3 Surfaces d'alliages et alliages de surface

A température ambiante, de nombreuses expériences tendent à montrer que des échanges interatomiques peuvent conduire à une modification non négligeable du mode de croissance et engendrer ainsi la formation d'un alliage de surface bidimensionnel (c.-à-d. limité au plan de surface) ou tridimensionnel (affectant plusieurs plans atomiques). De façon naturelle, la formation d'un alliage de surface est possible pour des métaux se mélangeant à l'état massif pour donner des alliages stables (enthalpie de mélange à l'état massif négative). Mais, comme nous le verrons par la suite, la formation d'alliages de surface peut aussi se produire pour des systèmes de métaux immiscibles à l'état massif (enthalpie de formation d'un alliage massif élevée et positive). Pour de tels systèmes, la formation de l'alliage a lieu exclusivement au niveau de l'extrême surface et de nouvelles phases d'alliages de surface bidimensionnels, n'ayant pas d'équivalent à l'état massif, apparaissent.

Surfaces d'alliages

Comment savoir si deux métaux sont miscibles à l'état massif ? La réponse est apportée par l'étude de leur diagramme de phases. Dans beaucoup de systèmes binaires métalliques, il existe à une température donnée une concentration maximale de soluté qui

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

peut se dissoudre dans le solvant pour former une solution solide. Cela détermine la limite de solubilité. En général, si cette dernière est inférieure à 1% atomique, alors les deux métaux sont considérés comme immiscibles. Si l'on cherche à ajouter des atomes de soluté en concentration supérieure à la limite de solubilité, il se produit alors une séparation en deux phases distinctes de compositions atomiques très différentes ; la proportion de chacune d'elles étant donnée par la "règle du levier". Pour des systèmes miscibles à l'état massif, un alliage homogène peut se former dans toute la gamme de solubilité.

Afin de savoir si deux métaux sont miscibles ou non, il faut considérer l'énergie libre de Gibb's G, telle que :

$$G = H - TS \tag{1.2}$$

avec H, l'enthalpie, S, l'entropie et T, la température. L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque G est minimale.

Pour un système binaire, la variation de l'énergie libre due au mélange des deux constituants s'écrit :

$$\Delta \mathrm{G}_{mix} = \Delta \mathrm{H}_{mix} - T\Delta \mathrm{S}_{mix} \tag{1.3}$$

où $\Delta \mathrm{G}_{mix}$, $\Delta \mathrm{H}_{mix}$ et $\Delta \mathrm{S}_{mix}$ sont respectivement les variations d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie dues au mélange. Dans le cadre de cette approche thermodynamique, la variation d'enthalpie $\Delta \mathrm{H}_{mix}$ n'est supposée dépendre que de la différence d'énergie de liaison ε entre plus proches voisins, alors :

$$\Delta\ H_{mix} \propto \varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \tag{1.4}$$

ε_{ij} sont les énergies de liaison des paires ij, où i et j sont les deux métaux mis en présence. Deux cas peuvent alors être distingués :

$\varepsilon > 0$ le système aura tendance à former des clusters séparés de A et de B.

$\varepsilon < 0$ l'énergie libre peut être diminuée en augmentant le nombre de liaisons mixtes.

En d'autres termes, l'enthalpie de mélange $\Delta \mathrm{H}_{mix}$ sera positive (négative), si l'énergie de liaison des paires hétéroatomiques ε_{AB} est supérieure (inférieure) à la moyenne des énergies de liaison des éléments purs.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

La variation d'entropie due au mélange ΔS_{mix} est donnée par l'équation de Boltzmann :

$$S = k_B . \ln \Omega \tag{1.5}$$

où Ω est le nombre de configurations possibles pour le système et k_B, la constante de Boltzmann (= 1.38 10^{-23} J.K^{-1}).

Ω peut être estimé en considérant le cas d'un réseau tridimensionnel de N^3 sites peuplés par des atomes de A et de B en concentrations respectives $N^3\theta_A$ et $N^3\theta_B = N^3(1-\theta_A)$. En utilisant la formule de Stirling (1.6), la variation d'énergie libre ΔG_{mix} est finalement donnée par 1.7.

$$\ln N! \cong \; N \ln N - N \tag{1.6}$$

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} + N^3 k_B T[\theta_A \ln \theta_A + (1-\theta_A)\ln(1-\theta_A)] \tag{1.7}$$

Par analogie avec 1.3, il ressort que le terme entropique de la relation 1.7 est toujours négatif. De ce fait, le mélange est favorisé dans le cas des systèmes exothermiques ($\Delta H_{mix} < 0$) indépendamment des conditions de composition et de température. Alors que pour des systèmes endothermiques ($\Delta H_{mix} > 0$), la formation de l'alliage dépend fortement de l'importance relative de ΔH_{mix} et ΔS_{mix}, c'est-à-dire des conditions de composition et de température.

Le tableau 1.1 montre que les enthalpies de mélange sont en bon accord avec le fait que deux métaux donnés soient miscibles ($\Delta H_{mix} < 0$) ou non ($\Delta H_{mix} > 0$) à l'état massif. La seule exception concerne le dépôt de cuivre sur du nickel. Pour ce système, l'enthalpie de mélange est positive, mais les deux éléments sont tout de même miscibles.

La figure 1.1 donne deux exemples de diagrammes de phases à l'état massif pour le système miscible Au-Pd et le système immiscible Au-Ni. Pour le système Au-Pd, il est possible, en refroidissant depuis le liquide, de former des composés définis stables, tels que $AuPd_3$ et Au_3Pd. En revanche, pour le système Au-Ni, les deux métaux sont immiscibles : il existe

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Solvant \ Soluté	Ni	Pd	Cu	Au
Ni	—	~ 0 (m)	+0.13 (m)	+0.34 (im)
Pd	-0.09 (m)	—	-0.49 (m*)	-0.20 (m*)
Cu	~ 0 (m)	-0.35 (m*)	—	-0.16 (m*)
Au	+0.13 (im)	-0.36 (m*)	-0.13 (m*)	—

Tab. 1.1 : ***Enthalpie de mélange (en eV/atome) pour différents systèmes binaires de métaux. Le symbole (m) indique que les deux éléments sont miscibles à l'état massif à température ambiante. Le symbole (im) indique, au contraire, qu'ils sont immiscibles. L'astérisque indique que le système peut former un ou plusieurs composés définis stables $A_{1-x}B_x$. [Besenbacher et al., 1997]***

une lacune de miscibilité très large. Ainsi, à température ambiante, seules de petites quantités d'or (de nickel) peuvent être incorporées au nickel (à l'or). Cependant, ce système peut aussi donner lieu à des alliages de surface.

D'une façon générale, rappelons que la composition chimique ainsi que la structure cristallographique des couches de surface d'un alliage binaire sont gouvernées par trois forces motrices, à savoir : l'énergie de surface, la taille relative des atomes de chaque espèce (qui intervient souvent en parallèle avec la nature de la face cristallographique du substrat) et l'enthalpie de mélange. Ainsi :

- l'élément ayant l'énergie de surface la plus faible aura tendance à remonter (ou à être maintenu) à la surface.
- l'élément ayant le rayon atomique le plus grand ségrégera en général plus facilement ; d'autant plus s'il est minoritaire. Ceci permet de diminuer l'énergie élastique emmagasinée consécutivement à l'ajout d'un élément dans l'autre.
- enfin, un système miscible à l'état massif (tendance naturelle à l'ordre par formation

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

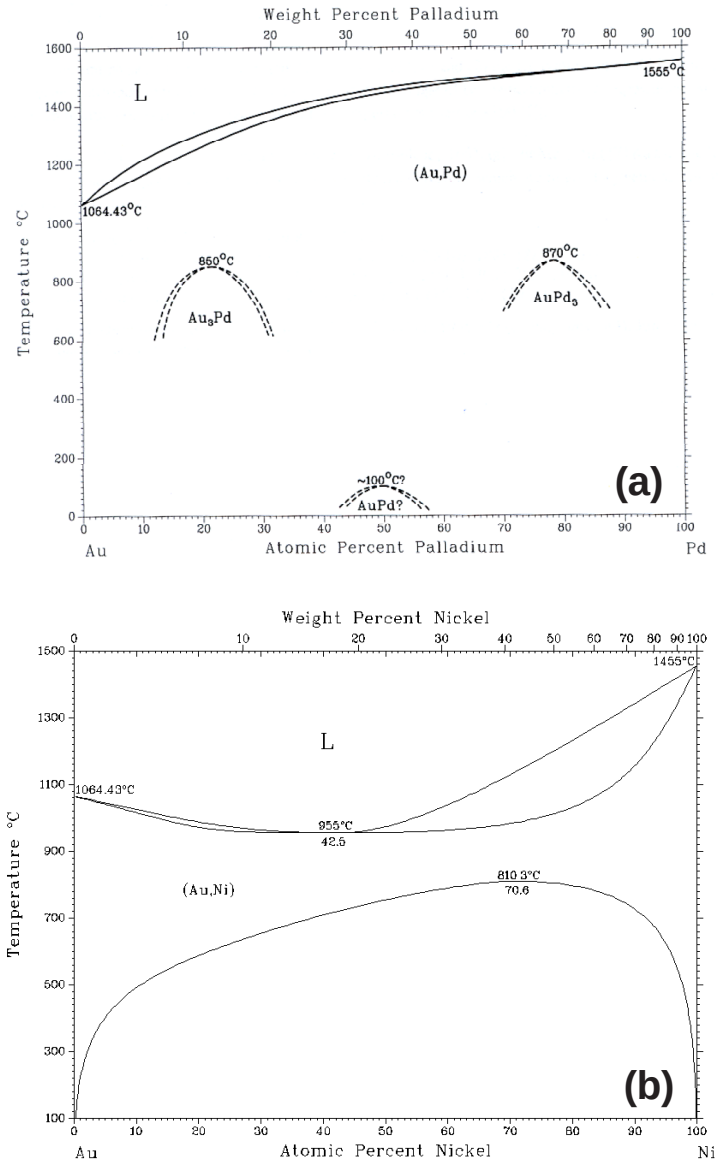


Fig. 1.1 : ***Diagramme de phases à l'état massif (a) du système miscible Au-Pd (b) du système immiscible Au-Ni. D'après [ASM, 1996]***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

de paires hétéroatomiques) et un système immiscible à l'état massif (tendance à la démixtion avec formation de paires homoatomiques) auront des profils de concentration différents (c.-à-d. espèce ségrègeant à proximité immédiate de la surface ou non). Le phénomène de ségrégation est en général amplifié si le système a tendance à la démixtion. En revanche, le comportement en terme de ségrégation d'un système avec tendance au mélange est beaucoup plus difficile à prévoir.

Miedema fut l'un des premiers à essayer de formaliser la dépendance du phénomène de ségrégation vis-à-vis de ces trois grandeurs [Miedema et al., 1980]. L'équation principale établie par Miedema permet de calculer le rapport de la concentration en soluté à la surface à la concentration en soluté dans le massif. Certaines grandeurs de l'équation sont obtenues à partir d'une théorie semi-empirique faisant intervenir le travail de sortie (c.-à-d., l'énergie d'extraction d'un électron du métal) et la densité électronique. La pertinence de ces deux paramètres a été beaucoup critiquée du fait qu'ils cachent le véritable sens physique des phénomènes en présence. Néanmoins, la prédiction du phénomène de ségrégation dans différents systèmes bimétalliques (à base de métaux nobles et de transition) est en bon accord avec l'expérience dans la majorité des cas. Plus tard, afin d'asseoir la théorie de Miedema, Chelikowsky a comparé l'enthalpie de surface obtenue empiriquement par Miedema à une grandeur (équivalente à un terme enthalpique de surface) obtenue en divisant l'énergie de cohésion du métal par la "surface" occupée par un atome [Chelikowsky, 1984]. La figure 1.2 donne quelques grandes tendances de la ségrégation de surface dans les systèmes binaires métalliques. Deux tendances notables se dégagent de l'étude de ce tableau :

- Les solutés se trouvant au début ou à la fin de la ligne des métaux de transition dans la classification de Mendeleïev ségrègent plus facilement que ceux se trouvant au milieu. Ainsi, pour la ligne $4d$: Y, Zr, Pd et Ag ont une tendance plus marquée à la ségrégation que Mo, Tc ou Ru. Cette tendance est aussi vraie pour la ligne $5d$. Dans la ligne $3d$, Mn et Cr constituent des exceptions.
- En général, au sein d'une même colonne, les métaux $3d$ ségrègent sur les métaux $4d$. Et ces derniers ont tendance à ségréger sur les métaux $5d$. Ainsi, dans la colonne

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Co/Rh/Ir, le cobalt ségrège en surface du rhodium. Ce dernier ségrègeant en surface de l'iridium.

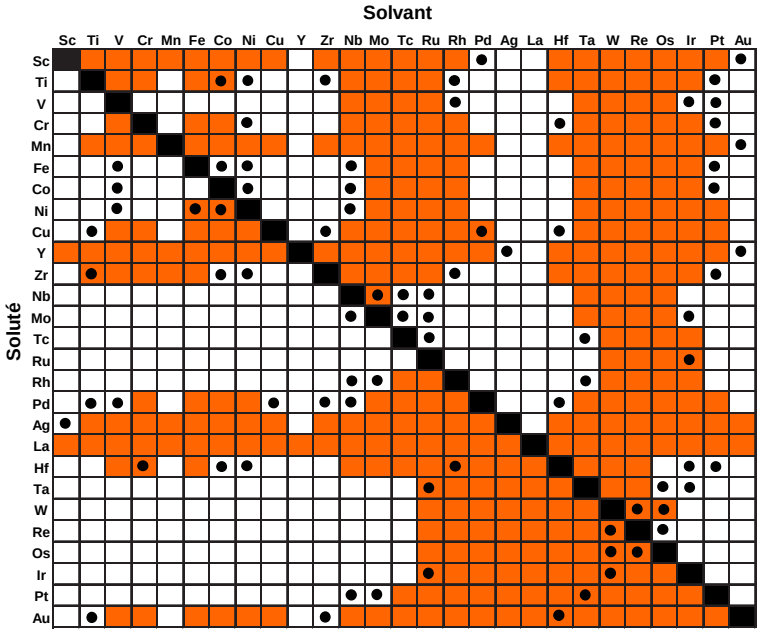


Fig. 1.2 : ***Prédictions de la ségrégation de surface dans différents systèmes binaires métalliques. Les cases ombrées indiquent que le système soluté/solvant considéré présente une tendance à la ségrégation de surface. Sinon, l'intersection est laissée blanche. Les cercles indiquent les cas où la théorie de Miedema est en désaccord avec les prédictions basées sur l'enthalpie de surface [Chelikowsky, 1984].***

Alliages de surface

Le tableau 1.2 indique la valeur de l'énergie de ségrégation pour différents systèmes de métaux. Ces résultats sont issus de calculs faits dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité [Christensen et al., 1997]. L'énergie de ségrégation correspond au coût énergétique engendré par l'échange d'un atome de soluté se trouvant dans le "massif" par un atome de solvant provenant de la surface. Si l'énergie de ségrégation est négative, alors le soluté restera en surface. En revanche, si l'énergie de ségrégation est positive,

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

alors le soluté pourra éventuellement se dissoudre dans le massif. Cependant, pour des raisons cinétiques (par exemple, vitesse de dépôt telle que la diffusion de surface et/ou de volume soi(en)t inopérante(s)), l'état thermodynamique stable peut ne pas s'établir tout de suite, et alors une surface métastable où les atomes de soluté resteraient à proximité de la surface peut s'établir.

Solvant \ Soluté	Ni	Pd	Cu	Au
Ni	—	-0.27	-0.25	-0.46
Pd	0.22	—	0.13	-0.14
Cu	0.12	-0.03	—	-0.14
Au	0.40	0.15	0.26	—

Tab. 1.2 : ***Energie de ségrégation (eV/atome) pour différents systèmes de métaux. [Christensen et al., 1997]***

Etudions le cas de dépôts de Pd sur Ni et sur Au. Les systèmes Pd-Ni et Pd-Au sont miscibles à température ambiante (tableau 1.1). De plus, le tableau 1.2 montre que le soluté (ici, le palladium) a une énergie de ségrégation négative dans le système Pd-Ni et positive dans le système Pd-Au. Ceci tend à montrer que dans le cas de Pd-Ni, le palladium aura tendance à rester en surface alors que pour le système Pd-Au, l'or ségrègera en surface au détriment du palladium. Les mêmes conclusions peuvent être tirées des rayons atomiques (r_{Ni} = 1.25 Å, r_{Pd} = 1.38 Å et r_{Au} = 1.70 Å) ; l'atome avec le rayon atomique le plus grand ayant tendance à monter (ou à rester) en surface. Des études expérimentales visant à caractériser de façon fine la structure d'un dépôt de 4 MC de Pd sur Ni(110) [Filhol et al., 2002] et de dépôts de 0.5 MC à 9 MC de Pd sur Au(110) [Dolle et al., 2002] ont confirmé ces tendances. L'étude de Filhol et co-auteurs montre que les films de palladium de 4 MC recuits à 230°C adoptent une structure (N×2) avec N=10 à 12, permettant de relâcher partiellement la forte contrainte du système (10%

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

de désaccord de paramètre de maille). En revanche, pour le système Pd/Au(110), l'étude a montré que même à température ambiante, l'or est très majoritaire à la surface. Ainsi, dans le cas de 0.5 MC de palladium, deux plans incomplets d'or se trouvent en surface. Il faut déposer au moins 3 MC de palladium avant que ce dernier ne devienne l'élément majoritaire à température ambiante. Pour ce système, ceci souligne clairement la tendance de l'or à ségréger en surface.

Dans certains cas, d'autres paramètres doivent être pris en compte. Ainsi, le palladium et le cuivre sont miscibles à l'état massif et peuvent, de plus, donner lieu à des composés définis tels que PdCu et $PdCu_3$. Ces phases ordonnées vont avoir une influence sur l'état final du dépôt Pd/Cu. Le dépôt de palladium sur du cuivre sous-entend une faible concentration relative en palladium. Ainsi, la phase ordonnée à considérer est $PdCu_3$. Cette dernière a une structure CFC de type $L1_2$. L'énergie de ségrégation (tableau 1.2) est proche de zéro. A priori, ceci ne permet donc pas de conclure sur le métal qui se trouve en surface. Dans ces cas litigieux, la densité d'atomes en surface du substrat (définie par la face cristallographique sur laquelle est effectué le dépôt) intervient de façon prépondérante ; de même que la taille relative des deux atomes ($r_{Cu} = 1.28$ Å). Selon la direction [100], la phase $L1_2$ est constituée d'un empilement de plans purs de cuivre et de plans mixtes 50% Pd - 50% Cu avec alternance d'une rangée pure palladium et d'une rangée pure cuivre conduisant ainsi à deux terminaisons possibles pour la surface. Dans le cas du dépôt de palladium sur la face (100) du cuivre, les atomes de palladium se substituent aux atomes de cuivre de l'extrême surface à hauteur d'une rangée sur deux, ce qui correspond à une surface de stoechiométrie 50% Pd - 50% Cu. Les atomes de cuivre éjectés se réarrangent sous forme d'îlots [Murray et al., 1996]. Cela conduit à l'obtention d'une structure c(2×2) qui est l'équivalent, en surface, de la phase volumique $PdCu_3$.

En revanche, pour 0.02 MC Pd sur la face (110) du cuivre, le palladium est incorporé à la surface du cuivre. Les atomes de palladium forment alors avec les atomes de cuivre des chaînes linéaires ordonnées. Lorsque le taux de recouvrement augmente, les chaînes linéaires disparaissent. Les atomes de palladium sont alors incorporés dans des sites subsurfaciques et ainsi partiellement recouverts par des atomes de cuivre. Dans ce cas, l'alliage

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

de surface se termine par un plan de cuivre pur [Murray et al., 1997].

Le système Au-Ni est un exemple de deux métaux immiscibles à l'état massif qui peuvent cependant se mélanger au niveau de l'extrême surface afin de former un alliage de surface bidimensionnnel à température ambiante. D'autres systèmes présentent des caractéristiques similaires, tels que Ag/Ni, Ag/Cu ou encore Pb/Cu. Sur la face (110) du nickel, les atomes d'or diffusent le long des rangées denses formées par les atomes de nickel. A certains endroits, des atomes de nickel sont éjectés de la surface et les atomes d'or peuvent alors s'incorporer. La quantité d'or qui se substitue au nickel augmente linéairement avec la quantité d'or déposé. Les atomes de nickel éjectés forment quant à eux des îlots. Ainsi, à température ambiante, un alliage de surface Au-Ni bidimensionnel existe. Lorsque le taux d'or incorporé continue d'augmenter, l'énergie totale du système augmente également du fait de la contrainte de compression croissante. Cette dernière est due à l'incorporation des atomes d'or dans les rangées de nickel ; les deux rayons atomiques étant nettement différents. Ainsi, il a été montré que lorsque le taux de recouvrement de l'or excède 0.40 MC, la contrainte de compression induite par l'or est tellement élevée que l'incorporation des atomes d'or devient énergétiquement défavorable. Alors, le relâchement de la contrainte s'opère par la formation de lacunes dans la couche de surface : environ 30% des atomes d'or préalablement incorporés sont à nouveau éjectés laissant place à des lacunes. Ces atomes d'or se réorganisent sous forme de chaînes de dimères et de trimères [Pleth Nielsen et al., 1993].

Dans le cas de la face (111) du nickel, le coût énergétique engendré par l'échange d'un atome de nickel par un atome d'or est plus élevé du fait de la coordinence plus grande de l'atome de nickel. La formation d'un alliage de surface par dépôt d'or sur la face (111) du nickel ne s'observe en fait qu'à plus haute température ($T > 150°C$) et non plus à température ambiante.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Approche théorique de l'équilibre de ségrégation et de la cinétique de dissolution

Plusieurs approches théoriques visant à étudier la ségrégation à la surface d'alliages massifs ou l'apparition d'alliages de surface ont été successivement développées par une "école française" s'appuyant sur l'approximation des liaisons fortes [Tréglia et al., 1988], [Ducastelle et al., 1990]. Ce fut d'abord l'introduction d'un "modèle d'Ising en liaisons fortes" (TBIM) pour l'étude des ségrégations d'équilibre puis d'un "modèle d'Ising cinétique en liaisons fortes" (KTBIM) afin de prendre en compte les aspects cinétiques de ces problèmes. Ces deux modèles sont compatibles puisque les états stationnaires (état final ou métastable) de la cinétique correspondent aux états d'équilibre du TBIM. Ces modèles s'appuient à la fois sur la structure électronique et la physique statistique pour décrire le profil de composition à la surface d'un alliage de substitution A_xB_{1-x}. Les compositions moyennes C_p des différents plans p au voisinage de la surface sont obtenues à partir d'équations couplées faisant intervenir l'énergie de ségrégation au sein du plan p. Cette dernière met en jeu différents moteurs énergétiques. Tout d'abord, la différence d'énergie de surface des éléments A et B. Ce terme est appelé "effet de tension superficielle" et il a pour conséquence d'entraîner l'élément de plus faible énergie de surface à ségréger en surface. Egalement, l'interaction de paire reliée à l'énergie de mélange de l'alliage ("effet d'alliage"). Et enfin, la différence de taille entre les éléments A et B qui a pour effet d'induire la ségrégation de l'impureté à la surface de plans denses (111) et (100) seulement si elle est plus grosse, contrairement à la théorie élastique qui fait ségréger l'impureté dans tous les cas.

Cette approche a permis de rendre compte d'un grand nombre de résultats expérimentaux sur les profils de composition à la surface d'alliages de substitution massifs et dans l'état désordonné (voir la revue de [Tréglia et al., 1999]). En particulier, ce modèle a pu expliquer une surprenante inversion de profil de composition (oscillant) en fonction de la face pour l'alliage $Pt_{50}Ni_{50}$: riche platine pour la face (111) [Gauthier et al., 1985] mais riche nickel pour la face (110) [Gauthier et al., 1987]. L'introduction du concept d'équilibre local au sein du matériau a permis ensuite de relier les profils de concentration

observés lors de cinétiques de dissolution à des profils de ségrégation d'équilibre. Ensuite l'introduction de la dynamique moléculaire trempée en liaisons fortes (TBQMD) a permis d'étudier la stabilité des surstructures de surface. C. Gallis a pu ainsi étudier l'interaction entre la tendance à l'ordre et la ségrégation à la face (111) des alliages massifs Cu-Pd et Pt-Sn et de dépôts de Pd/Cu(111) et Sn/Pt(111) [Gallis, 1997].

1.3 Quelques notions de catalyse hétérogène

Un catalyseur est un composé permettant d'accélérer une réaction chimique sans toutefois être consommé au cours de celle-ci. Son rôle consiste à "ouvrir" de nouveaux chemins réactionnels (avec des énergies d'activation plus faibles que celles existant pour la réaction non catalysée) en intervenant au niveau de la rupture des liaisons chimiques des molécules réactives et la création de nouvelles liaisons pour aboutir à la formation des produits de la réaction. Le rôle du catalyseur est d'autant plus subtil que la force des interactions avec les réactifs puis les produits de la réaction doit permettre la rupture de liaisons chimiques sans toutefois inhiber la réaction (en empêchant, par exemple, la désorption des produits).

Deux types de catalyse sont classiquement distingués : la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. Cette dernière, par opposition à la catalyse homogène, désigne toutes les réactions catalytiques pour lesquelles le catalyseur n'est pas soluble dans le mélange réactionnel. Le terme *catalyse de contact* est aussi souvent employé du fait qu'il s'agit en général de gaz ou de liquides réagissant à la *surface* de solides (oxydes ou nanoparticules métalliques, le plus souvent). Dans le domaine de la catalyse homogène, nous pouvons citer la catalyse enzymatique. Dans ce cas, il s'agit de catalyseurs biologiques de nature protéique se trouvant dans les cellules des organismes vivants : les *enzymes*. Pour la catalyse hétérogène, un exemple de la vie quotidienne est celui des pots catalytiques. Dans ce cas, le platine est utilisé afin de réduire les émissions de gaz nocifs tels que les oxydes d'azote et assurer l'oxydation du monoxyde de carbone et de tous les dérivés d'hydrocarbures provenant d'une combustion incomplète (aldéhydes, alcools, etc.). Les métaux utilisés en catalyse hétérogène sont principalement les métaux de transition (Pd, Pt, Ir,

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Ag) employés sous forme de particules de taille nanométrique dispersées sur un support pulvérulent (souvent un oxyde) ayant un rapport surface/masse élevé (aire superficielle de plusieurs dizaines, voire centaines, de mètre carrés par gramme de poudre).

En terme de performances, un catalyseur est caractérisé par deux grandeurs principales : l'*activité* et la *sélectivité*. La première correspond au nombre de molécules de produit formées par seconde et par unité de surface du catalyseur. Le terme de sélectivité a un sens lorsque la réaction chimique étudiée peut conduire à plusieurs produits ; il désigne alors la proportion de molécules réactives convertie en produit souhaité. Un autre paramètre à prendre en compte est la *durée de vie* du catalyseur liée à sa capacité à se régénérer. Cette dernière est affectée par différents facteurs tels que la contamination des sites actifs par des espèces autres que celles mises-en-jeu lors de la réaction ou encore la dégradation par frittage due à des conditions d'utilisation souvent rudes (température et/ou pression élevée(s)). L'étude des catalyseurs est relativement compliquée du fait que les catalyseurs sont eux-mêmes des matériaux à l'architecture complexe. De plus, les réactions chimiques catalysées mises-en-jeu dans l'industrie (pétrolière, pharmaceutique, etc.) se déroulent dans des conditions de pression très éloignées de celles utilisées en science des surfaces (au moins 9 ordres de grandeur). De ce fait, la description des catalyseurs à l'échelle atomique (structure, mécanismes catalytiques...) confronte les expérimentateurs à deux problématiques dues à la nature complexe des catalyseurs et à leurs conditions d'utilisation spécifiques. Concrètement, il s'agit d'être capable de passer des études de surfaces faites jusqu'à lors dans des conditions très contrôlées (ultravide) sur des catalyseurs modèles (souvent des monocristaux) à des études en conditions réelles de pression et de température avec des catalyseurs réels (donc complexes). Ces deux défis sont souvent désignés sous le nom *gap* de matériau et *gap* de pression.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

1.4 Le cas intrigant de l'or en catalyse

L'or a longtemps été considéré comme un composé catalytiquement inerte du fait que les surfaces des cristaux massifs chimisorbent difficilement la plupart des molécules. Cependant, au cours de cette dernière décennie, et principalement grâce aux travaux pionniers de M. Haruta, les nanoparticules d'or (de taille inférieure à 5 nm) ont commencé à intéresser les chercheurs pour leurs propriétés catalytiques uniques. Ainsi, les particules d'or supportées sur oxyde ont démontré leur aptitude à catalyser différents types de réactions telles que l'oxydation du monoxyde de carbone [Haruta et al., 1989], la réduction du monoxyde d'azote [Ueda et al., 1999], la réaction de déplacement du gaz par l'eau *(water gas shift)* [Andreeva et al., 1996] ou encore l'hydrogénation sélective du butadiène [Bond et al., 1973]. En ce qui concerne l'oxydation du monoxyde de carbone, Valden et co-auteurs ont démontré l'existence d'effets quantiques liés à la réduction de la taille des particules d'or (sur TiO_2) et une transition métal/non-métal quand le diamètre des agrégats devient inférieure à 3.5 nm (pour 1 nm de hauteur), soit quelques 300 atomes d'or. En terme d'activité catalytique, le diamètre optimal se situe autour de 3 nm [Valden et al., 1998]. Le rôle de la bande $5d$ de l'or est primordial dans la compréhension de la chimie de l'or (structure électronique [Xe]$4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s$). Parmi quelques propriétés remarquables de l'or, nous pouvons citer sa très forte électronégativité (2.54 sur l'échelle de Pauling, la plus élevée de tous les métaux), une affinité électronique et un potentiel d'ionisation élevés, l'absence d'oxyde stable (c'est le seul métal de transition dans ce cas), sa capacité à interagir avec lui-même (*aurophilic bonding*) afin de former des complexes organométalliques [Schmidbaur, 2000]. Les surfaces des monocristaux d'or ont été beaucoup étudiées dans le cadre de l'adsorption du monoxyde de carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de diverses molécules organiques hydrocarbonées. La revue écrite par R. Meyer et co-auteurs décrit un certain nombre de résultats relatifs à la catalyse par l'or, y compris sous forme d'agrégats [Meyer et al., 2004]. Il ressort que très peu des molécules étudiées subissent une adsorption dissociative ou une décomposition sur les surfaces massives d'or. Dans ce cas, l'importance des défauts tels que des impuretés, une rugosité

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

de surface (films non recuits ou surfaces bombardées) ou la présence de marches dans le phénomène d'adsorption a souvent été soulignée. La plupart des réactions mettant en jeu de l'oxygène nécessitent que ce dernier soit préalablement dissocié en oxygène atomique (souvent, craquage par un filament chauffé). Ceci constitue donc un facteur limitant vis-à-vis de la catalyse "industrielle". Mais comme cela a déjà été mentionné dans le § 1.3, les catalyseurs réels se trouvent le plus souvent sous forme de nanoparticules supportées sur un oxyde, et c'est effectivement dans ce domaine que l'or semble le plus prometteur.

1.5 Intérêt en catalyse des surfaces bimétalliques à base d'or

Une voie d'exploration importante concerne les systèmes bimétalliques à base d'or. L'idée sous-jacente est de tirer partie de l'inertie chimique de l'or afin de bloquer les sites d'adsorption conventionnels et espérer ainsi modifier les chemins réactionnels d'une réaction donnée en vue d'une amélioration de la sélectivité, de l'activité ou de la durée de vie du catalyseur.

Par exemple, des films de palladium ou de platine sur l'or (111) ont montré des performances plus intéressantes vis-à-vis de l'adsorption du monoxyde de carbone que les surfaces massives de ces mêmes métaux [Shen et al., 1986] ; [Pedersen et al., 1999]. Des expériences sur le système-miroir Au/Pd(110) ou (111) ont montré la même tendance que précédemment, à savoir un accroissement de l'activité de l'or au contact du palladium [Schmitz et al., 1991] [Gleich et al., 1997]. Une étude s'intéressant à la conversion de l'acétylène en benzène a comparé la sélectivité de films minces (environ 1 MC) de Pd/Ru(001) et de $(Pd_xAu_{(1-x)})$/Ru(001). Il ressort que pour une concentration atomique en or de 60%, la production de benzène est environ 40% supérieure à celle observée pour le film de palladium pur ; alors que l'or pur est totalement inerte pour cette réaction. Des mesures XPS révèlent l'interaction électronique entre les atomes d'or et de palladium montrant ainsi l'importance des effets "d'ensemble" dans les processus catalytiques [Storm et al., 1999].

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

En ce qui concerne les nanoparticules, les recherches sont particulièrement actives et seuls quelques exemples sont donnés ici afin d'illustrer leurs potentialités. Par exemple, l'or permet de diminuer la contamination par le soufre de nanoparticules contenant du palladium et supportées sur de l'alumine, lors de l'hydrogénation de molécules aromatiques [Pawelec et al., 2005]. Dans le même ordre d'idée, des nanoparticules Au-Pd supportées sur SiO_2 présentent un empoisonnement réduit de la surface par le carbone lors de l'hydrogénation de l'acétylène [Sárkány et al., 2002]. Ces nanoparticules bimétalliques montrent aussi une sélectivité accrue par rapport à l'éthène. Enfin, dans certains cas, l'or semble avoir également un effet bénéfique sur l'activité des catalyseurs, comparée à celle obtenue pour des catalyseurs similaires à base de palladium pur. Des nanoparticules Au-Pd sur TiO_2 montrent ainsi une activité un peu plus élevée que Au et Pd seuls (sur TiO_2) pour l'oxydation du monoxyde de carbone [Guczi et al., 2003]. Plus spectaculaires sont les résultats rapportés dans le cadre de l'hydrodésulfurisation du thiophène par des nanoparticules Au-Pd de quelques dizaines de nanomètres supportées sur un aluminosilicate [Venezia et al., 2002]. Les auteurs rapportent une activité plus de deux fois supérieure à celle du palladium pur pour des teneurs en or supérieures à 50% en masse. Pour des concentrations inférieures, l'activité augmente de façon linéaire avec le pourcentage massique en or jusqu'à la valeur maximale observée à 50%.

1.6 Vers l'étude *in situ* des surfaces de catalyseurs modèles

Depuis ces quarante dernières années, plus d'un millier de systèmes surface/adsorbat ont été étudiés (voir en particulier le chapitre 2 de [Somorjai, 1995]). La grande majorité de ces études concerne le domaine de pression allant de 10^{-11} à 10^{-5} mbar ; domaine pour lequel les techniques de caractérisation électroniques, telles que le LEED, sont applicables. Au-delà, la forte interaction des électrons avec la matière empêche ce type d'études. Pourtant, les réactions usuelles de catalyse ont lieu à des pressions élevées et la question essentielle posée par ce *gap* de pression est de savoir si la structure du catalyseur, déter-

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

minée en ultra-vide est toujours valable à des pressions de l'ordre de 1 bar, voire plus. Le développement récent de nouveaux outils expérimentaux permet actuellement de tenter de répondre à cette interrogation. Ainsi, au cours de cette dernière décennie, plusieurs études ont été menées sur l'adsorption de gaz à des pressions proches de l'atmosphère sur des surfaces potentiellement intéressantes en catalyse, par des techniques non affectées par la présence de molécules de gaz. Il s'agit par exemple de la microscopie à effet tunnel, de la diffraction X de surface et de la génération de sommes de fréquences (*sum frequency generation*, en anglais). Quelques exemples d'études sont brièvement abordés ci-après.

La diffraction X de surface sur synchrotron de troisième génération constitue un outil performant pour ce type d'études en permettant la détermination des angles et longueurs de liaisons ainsi que les distortions du substrat engendrées par l'adsorption. De plus, la grande brilliance du faisceau X délivré permet de mesurer les faibles intensités diffractées par les couches chimisorbées et la possibilité d'accéder à des énergies élevées (plusieurs dizaines de keV) limite l'absorption par les molécules de gaz.

Ainsi, le monoxyde de carbone adsorbé sur une surface de Ni(110) a été étudié par diffraction X de surface *in situ*, de 10^{-10} à 2.3 bar, grâce à une chambre "haute pression" destinée à l'étude de monocristaux [Bernard et al., 1999]. Les auteurs montrent qu'à température ambiante, la structure déterminée en ultra-vide est également valable sous 2.3 bar de CO et consiste en un arrangement ordonné des molécules de CO avec une périodicité (2×1). En revanche, l'exposition à cette même pression de CO à 130°C conduit à une importante restructuration de la morphologie de la surface avec l'apparition de microfacettes orientées (111), confirmée par microscopie à force atomique *ex situ* [Peters et al., 2001]. Le monoxyde de carbone interagit également fortement avec une surface d'or (111) reconstruite ($22\times\sqrt{3}$), à P = 0.1 bar et T = 285°C [Steadman et al., 2000]. Les effets principaux sont la disparition de la reconstruction et la diminution de la taille des terrasses.

La possibilité de faire varier la température et la pression dans une large gamme ouvre ainsi la voie des études de "diagrammes de phases" (T, P), telle que celle réalisée par Lundgren et collaborateurs sur l'oxydation de Pd(100) [Lundgren et al., 2004]. Ils montrent qu'à

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

300°C et 10^{-3} mbar d'oxygène, une monocouche d'oxyde se forme à la surface du palladium avec une maille $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})$R27°. En revanche, à 400°C et 1 bar d'oxygène, un oxyde épais (environ 40 Å) identique au PdO massif, se forme avec des domaines cohérents de petite taille.

La microscopie à effet tunnel est bien adaptée pour étudier la modification de la morphologie de surfaces en présence d'une pression élevée de gaz.
La surface de Pt(110) qui présente une reconstruction (1×2) en rangées manquantes se modifie de façon significative en présence de gaz tels que CO, O_2 et H_2 [Hendriksen, 2003]. A 150°C et une pression de CO de 25 mbar, une partie des terrasses se détache du bord de marche pour former des îlots (1×1). La formation de ces îlots est immédiate (observée dès une minute d'exposition). Au final, la surface est lissée et a totalement perdu la reconstruction (1×2). En présence d'hydrogène (500 mbar) à 145°C, les changements de la surface sont spectaculaires : la reconstruction (1×2) disparaît et les terrasses, initialement orientées suivant la direction [1 $\bar{1}$ 0], se réorientent suivant la direction perpendiculaire [001] et forment alors une structure "*finger-like*". Bien que les auteurs n'excluent pas un effet de la présence de traces de CO dans le flux d'hydrogène, ils ont observé que contrairement à la surface exposée au CO pur, ces structures nouvelles restent stables pendant toute la durée de l'expérience. En revanche, cette réorientation est réversible lorsque la surface est de nouveau exposée à un flux d'argon.
De la même façon, une surface Au(111) exposée à plusieurs dizaines de mbar de CO (jusqu'à 670 mbar) perd progressivement sa reconstruction en chevrons $(22\times\sqrt{3})$ au profit de terrasses (1×1). Des îlots 2D se forment près des bords de marche faisant par endroits toujours partie d'eux et leur donnant ainsi un aspect rugueux. Ces modifications sont irréversibles après évacuation du CO et retour en ultra-vide à température ambiante [Piccolo et al., 2004].

Toutes ces études montrent bien l'importance de la caractérisation *in situ* des catalyseurs et donc l'intérêt de développer de nouveaux instruments dédiés à cet objectif.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Bibliographie

[Andreeva et al., 1996] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, R. Giovanoli, Low-temperature water gas shift reaction on Au/α-Fe_2O_3 catalyst, *Appl. Catal. A 134* (1996) p. 275

[Andrieu et al., 2005] S. Andrieu, P. Müller, *Les surfaces solides : concepts et méthodes*, Savoirs actuels, EDP Sciences / CNRS Editions (2005) p. 415 et références à l'intérieur

[ASM, 1996] ASM Binary alloys phase diagrams (second edition), *support multimédia (CD)* (1996)

[Bauer, 1958] E. Bauer, Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen, *Zeit. für Krist. 110* (1958) p. 372

[Bernard et al., 1999] P. Bernard, K. Peters, J. Alvarez, S. Ferrer, Ultrahigh vacuum / high pressure chamber for surface x-ray diffraction experiments, *Rev. Sci. Instr. 70* (1999) p. 1478

[Besenbacher et al., 1997] F. Besenbacher, L. Pleth Nielsen, P.T. Sprunger, *Chemical physics of solid surfaces and heterogeneous catalysis,* Elsevier Science Publishers 8 (1997) chapitre 10

[Bond et al., 1973] G.C. Bond, P.A. Sermon, G. Webb, D. Buchanan, P.B. Wells Hydrogenation over supported gold catalysts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun. 13* (1973) p. 444

[Chelikowsky, 1984] J.R. Chelikowsky, Predictions for surface segregation in intermetallic alloys, *Surf. Sci. 139* (1984) p. L197

[Christensen et al., 1997] A. Christensen, A.V. Ruban, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, H.L. Skriver, J.K. Nørskov, F. Besenbacher, Phase diagrams for surface alloys, *Phys. Rev. B 56* (1997) p. 5822

[Dolle et al., 2002] P. Dolle, R. Baudoing-Savois, M. De Santis, M.C. Saint-Lager, M. Abel, J.C. Bertolini, P. Delichère, Strained Pd films by epitaxial growth on Au(110) to control catalytic properties, *Surf. Sci. 518* (2002) p. 1

[Ducastelle et al., 1990] F. Ducastelle, B. Legrand, G. Tréglia, Surface segragation in transition metal alloys, *Progress of Theoretical Physics*, supplément 101 (1990) p. 159

[Filhol et al., 2002] J.S. Filhol, M.C. Saint-Lager, M. De Santis, P. Dolle, D. Simon, R. Baudoing-Savois, J.C. Bertolini, P. Sautet, Highly strained structure of a four-layer deposit of Pd on Ni(110) : a coupled theoretical and experimental study, *Phys. Rev. Lett. 89* (2002) p. 146106-1

[Gallis, 1997] C. Gallis *Couplage entre ordre de volume et ségrégation de surface : des surfaces d'alliages aux alliages de surface*, Thèse de l'université Paris 6 (1997)

[Gauthier et al., 1985] Y. Gauthier, Y. Joly, R. Baudoing, J. Rundgren, Surface-sandwich segregation on nondilute bimetallic alloys : $Pt_{50}Ni_{50}$ and $Pt_{78}Ni_{22}$ probed by low-energy electron diffraction, *Phys. Rev. B 31* (1985) p. 6216

[Gauthier et al., 1987] Y. Gauthier, R. Baudoing, M. Lundberg, J. Rundgren, Surface-sandwich segregation and multilayer relaxation on $Pt_{0.5}Ni_{0.5}$(110) measured by low-energy electron diffraction : An observation of face-related segregation reversal, *Phys. Rev. B 35* (1987) p. 7867

[Gleich et al., 1997] B. Gleich, M. Ruff, R.J. Behm, Correlation between local substrate structure and local chemical properties : CO adsorption on well-defined bimetallic Au/Pd(111) surfaces, *Surf. Sci. 386* (1997) p. 48

[Guczi et al., 2003] L. Guczi, A. Beck, A. Horváth, Z. Koppány, G. Stefler, K. Frey, I. Sajó, O. Geszti, D. Bazin, J. Lynch, AuPd bimetallic nanoparticles

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

on TiO_2 : XRD, TEM, *in situ* EXAFS studies and catalytic activity in CO oxidation, *J. Mol. Catal. A 204-205* (2003) p. 545

[Haruta et al., 1989] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide, *J. Catal. 115* (1989) p. 301

[Hendriksen, 2003] B.L.M. Hendriksen, *Model catalysts in action : high-pressure scanning tunneling microscopy*, Thèse de l'université de Leiden (2003), en ligne sur *http : //www.physics.leidenuniv.nl/sections/cm/ip/welcome.htm*

[Lundgren et al., 2004] E. Lundgren, J. Gustafson, A. Mikkelsen, J.N. Andersen, A. Stierle, H. Dosch, M. Todorova, J. Rogal, K. Reuter, M. Scheffler, Kinetic hindrance during the initial oxidation of Pd(100) at ambient pressures, *Phys. Rev. Lett. 92* (2004) p. 046101

[Meyer et al., 2004] R. Meyer, C. Lemire, S.K. Shaikhutdinov, H.J. Freund, Surface chemistry of catalysis by gold, *Gold Bull. 37*, volume 1-2 (2004) p. 72

[Miedema et al., 1980] A.R. Miedema, P.F. de Châtel, F.R. de Boer, Cohesion in alloys - Fundamentals of a semi-empirical model, *Physica 100B* (1980) p. 1

[Murray et al., 1996] P.W. Murray, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, Growth and structure of Pd alloys on Cu(100), *Surf. Sci. 365* (1996) p. 591

[Murray et al., 1997] P.W. Murray, S. Thorshaug, I. Stensgaard, F. Besenbacher, E. Lægsgaard, A.V. Ruban, K.W. Jacobsen, G. Kopidakis, H.L. Skriver, Heteroepitaxial subsurface growth mode resulting in interlayer mixing, *Phys. Rev. B 55* (1997) p. 1380

[Pawelec et al., 2005] B. Pawelec, A.M. Venezia, V. La Parola, E. Cano-Serrano, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, AuPd alloy formation in AuPd/Al_2O_3 catalysts and its role on aromatics hydrogenation, *Appl. Surf. Sci. 242* (2005) p. 380

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

[Pedersen et al., 1999] M.O. Pedersen, S. Helveg, A. Ruban, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, J.K. Nørskov, F. Besenbacher, How a gold substrate can increase the reactivity of a Pt overlayer, *Surf. Sci. 426* (1999) p. 395

[Peters et al., 2001] K.F. Peters, C.J. Walkers, P. Steadman, O. Robach, H. Isern, S. Ferrer, Adsorption of carbon monoxide on Ni(110) above atmmospheric pressure investigated with surface X-ray diffraction, *Phys. Rev. Lett. 86* (2001) p. 5325

[Piccolo et al., 2004] L. Piccolo, D. Loffreda, F.J. Cadete SAntos Aires, C. Deranlot, Y. Jugnet, P. Sautet, J.C. Bertolini, The adsorption of CO on Au(111) at elevated pressures studied by STM, RAIRS and DFT calculations, *Surf. Sci. 566-568* (2004) p. 995

[Pleth Nielsen et al., 1993] L. Pleth Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, C. Engdal, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, Initial growth of Au on Ni(110) : surface alloying of immiscible metals, *Phys. Rev. Lett. 71* (1993) p. 754

[Sárkány et al., 2002] A. Sárkány, A. Horváth, A. Beck, Hydrogenation of acetylene over low-loaded Pd and Pd-Au/SiO_2 catalysts, *Appl. Catal. A 229* (2002) p. 117

[Shen et al., 1986] X.Y. Shen, D.J. Frankel, G.J. Lapeyre, R.J. Smith, Photoemission and HREELS studies of CO chemisorption on thin Pd films on Au(111), *Phys. Rev. B 33* (1986) p. 5372

[Schmidbaur, 2000] H. Schmidbaur, The aurophilicity phenomenon : a decade of experimental findings, theoretical concepts and emerging applications, *Gold Bull. 33* (2000) p. 3

[Schmitz et al., 1991] P.J. Schmitz, H.C. Kang, W.Y. Leung, P.A. Thiel, Growth mode and CO adsorption properties of Au films on Pd(110), *Surf. Sci. 248* (1991) p. 287

[Somorjai, 1995] G.A. Somorjai, *Chimie des surfaces et catalyse*, Editions Ediscience International (1995) chapitre 2

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

[Steadman et al., 2000] P. Steadman, K. Peters, H. Isern, J. Alvarez, S. Ferrer, Interaction of CO with the reconstructed Au(111) surface near atmospheric pressures, *Phys. Rev. B 62* (2000) p. R2295

[Storm et al., 1999] J. Storm, R.M. Lambert, N. Memmel, J. Onsgaard, E. Taglauer, Catalysis with monometallic and bimetallic films : trimerization of acetylene to benzene on Pd/Ru(001) and (Pd+Au)/Ru(001), *Surf. Sci. 436* (1999) p. 259

[Tréglia et al., 1988] G. Tréglia, B. Legrand, F. Ducastelle, Segregation and ordering at surfaces of transition metal alloys : the Tight Binding Ising Model, *Europhys. Lett. 7* (1988) p. 575

[Tréglia et al., 1999] G. Tréglia, B. Legrand, F. Ducastelle, A. Saúl, C. Gallis, I. Meunier, C. Mottet, A. Senhaji, Alloy surfaces : segregation, reconstruction and phase trnasitions, *Comp. Mat. Sci. 15* (1999) p. 196

[Ueda et al., 1999] A. Ueda, M. Haruta, Nitric oxide reduction with hydrogen, carbon monoxide and hydrocarbons over gold catalysts, *Gold Bull. 32* (1999) p.3

[Valden et al., 1998] M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, Onset of the catalytic activity of gold clusters on TiO_2 with the appearance of non-metallic properties, *Science 281* (1998) p. 1647

[Venezia et al., 2002] A.M. Venezia, V. La Parola, V. Nicoli, G. Deganello, Effect of gold on the HDS activity of supported palladium catalysts, *J. Catal. 212* (2002) p. 56

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Chapitre 2

Aspects expérimentaux

2.1 Diffraction X de surface : de l'ultra-vide... . . . . . **30**

2.2 ... à la pression atmosphérique : un réacteur pour les études *in situ* **47**

2.3 Test de réactivité catalytique **58**

2.4 Microscopie à effet tunnel **65**

Bibliographie du chapitre 2 . . . . . **66**

L'objectif de ce chapitre est de présenter les principales techniques expérimentales utilisées : la diffraction X de surface et la microscopie tunnel à balayage pour l'analyse structurale, ainsi que le test de réactivité catalytique qui a servi à l'évaluation des performances des surfaces de catalyseurs. Une part importante de ce chapitre est également consacrée à la présentation du réacteur développé par notre équipe. Il permet d'étudier *in-situ* par des techniques de diffusion des rayons X, la surface de catalyseurs modèles en cours de réaction. Ses principales caractéristiques sont présentées, ainsi que les résultats des premiers tests sous faisceau X en janvier 2005, à l'ESRF.

2.1 Diffraction X de surface : de l'ultra-vide...

2.1.1 Electrons ou rayons X ?

La diffraction X de surface permet de déterminer la structure à la surface et sur plusieurs échelles de profondeur. Contrairement aux électrons, l'interaction des rayons X avec la matière est faible et une analyse quantitative peut être faite dans le cadre de la théorie cinématique. En général, les expériences sont réalisées avec un angle d'incidence faible afin de réduire la profondeur de pénétration des rayons X. Cela permet d'augmenter l'intensité du signal de surface par rapport au "bruit de fond" principalement dû à la diffusion thermique générée dans le volume du substrat. Le tableau ci-contre établit un comparatif des avantages et des inconvénients de la diffraction X de surface et de la diffraction d'électrons de basse énergie (*LEED*).

2.1.2 Principe de la diffraction X de surface

A un cristal infini parfaitement ordonné suivant les trois dimensions correspond en diffraction X (dans le cadre de la théorie cinématique) un ensemble de pics de Bragg infiniment étroits et intenses situés aux noeuds du réseau réciproque et dont les indices sont donnés par les règles d'extinction définies par la symétrie du cristal. En réalité, pour des cristaux réels, il faut prendre en compte leur étendue finie suivant les trois directions de

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

l'espace. L'intensité diffractée dans l'espace réciproque est toujours donnée par le module au carré de l'amplitude diffusée ; cette dernière correspondant à la transformée de Fourier de la distribution de densité électronique $\rho_{(\vec{r})}$ au sein du cristal. Au final, la distribution d'intensité dans l'espace réciproque est la convolution entre le réseau de pics de Bragg d'un cristal 3D infini par la tranformée de Fourier de la forme du cristal. Cette convolution conduit à un élargissement des pics de Bragg "idéaux", inversement proportionnel aux dimensions du cristal dans chacune des trois directions.

LEED	**DXS**
* Vue directe du RR en 2D	* Possibilité d'ajuster l'épaisseur de matière sondée
* Grande sensibilité à la surface car forte interaction électrons/matière	* Suivi *in situ* en temps réel possible, y compris en présence de gaz (plusieurs bar)
* Temps d'acquisition court	* Pas de limitation quant à la nature de l'échantillon
* Appareillage de laboratoire	* Analyse peu complexe (théorie cinématique)
* Analyse complexe (théorie de la diffusion multiple)	* Nécessite une source synchrotron
* Dégradation de la surface par les électrons (pollution au carbone...)	* Pas de vision 2D du RR donc temps d'acquisition long (plusieurs heures) et risque de ne pas explorer toutes les zones importantes du RR
* Mise-en-oeuvre complexe sur des échantillons non conducteurs et limitée aux études en UHV ou basse pression ($\rightarrow 10^{-5}$ mbar)	* La qualité du cristal doit être excellente (absence de cristallites, angle de coupe faible...)

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Dans le cas de la diffraction X de surface, la dimension suivant la direction perpendiculaire à la surface du cristal est finie. Le formalisme est traité en détail dans [Feidenhans'l, 1989] et [Robinson, 1991]. Nous rappelons ici les principaux résultats.

Pour un cristal tridimensionnel défini par une base de vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, la position respective de chaque atome peut s'écrire :

$$\overrightarrow{R}_{jj_1j_2j_3} = j_1\overrightarrow{a} + j_2\overrightarrow{b} + j_3\overrightarrow{c} + \overrightarrow{r}_j \tag{2.1}$$

où $\overrightarrow{r}_j$ décrit l'arrangement atomique au sein de la maille de coordonnées $(j_1j_2j_3)$. L'amplitude A_d de l'onde diffusée est proportionnelle à :

$$A_d \propto \sum_{jj_1j_2j_3} f_{j(\overrightarrow{q})} e^{i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{R}_{jj_1j_2j_3}} \tag{2.2}$$

où $\overrightarrow{q} = \overrightarrow{k_f} - \overrightarrow{k_i}$ est le vecteur de diffusion, k_i et k_f sont les vecteurs d'onde des faisceaux incident et diffracté et $\mathrm{f}_{j(\overrightarrow{q})}$ est le facteur de diffusion atomique de l'atome j.

Par ailleurs, le facteur de structure $F_{(\overrightarrow{q})}$ de la maille élémentaire s'écrit :

$$F_{(\overrightarrow{q})} = \sum_j f_{j(\overrightarrow{q})} e^{i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r_j}} \tag{2.3}$$

Ceci permet de réécrire l'équation 2.2 de la façon suivante :

$$A_d \propto F_{(\overrightarrow{q})} \sum_{j_1=0}^{N_1-1} \sum_{j_2=0}^{N_2-1} \sum_{j_3=0}^{N_3-1} e^{i\overrightarrow{q}.(j_1\overrightarrow{a}+j_2\overrightarrow{b}+j_3\overrightarrow{c})} \tag{2.4}$$

$N_1 - 1$, $N_2 - 1$ et $N_3 - 1$ désignent le nombre de mailles atomiques suivant les directions $\overrightarrow{a}$, $\overrightarrow{b}$ et $\overrightarrow{c}$, respectivement. L'intensité I_d de l'onde diffusée est donnée par le module au carré de l'amplitude :

$$I_d \propto |F_{(\overrightarrow{q})}|^2 \frac{sin^2(\frac{1}{2}N_1\overrightarrow{q}.\overrightarrow{a})}{sin^2(\frac{1}{2}\overrightarrow{q}.\overrightarrow{a})} \frac{sin^2(\frac{1}{2}N_2\overrightarrow{q}.\overrightarrow{b})}{sin^2(\frac{1}{2}\overrightarrow{q}.\overrightarrow{b})} \frac{sin^2(\frac{1}{2}N_3\overrightarrow{q}.\overrightarrow{c})}{sin^2(\frac{1}{2}\overrightarrow{q}.\overrightarrow{c})} \tag{2.5}$$

L'expression 2.5 présente des maxima lorsque les trois conditions de Laue sont remplies ; c'est-à-dire lorsque $\overrightarrow{q}$ est un vecteur du réseau réciproque tel que $\overrightarrow{q} = h\overrightarrow{a^*} + k\overrightarrow{b^*} + l\overrightarrow{c^*}$. Ceci conduit à :

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 (N_1N_2N_3)^2 \tag{2.6}$$

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Si l'une des trois dimensions du cristal est finie, la condition de Laue qui lui est relative est relâchée. Ainsi, dans le cas de la diffraction par une surface, la relation 2.5 devient :

$$I_d \propto |F_{hkl}|^2 (N_1 N_2)^2 | \sum_{j3=-\infty}^{j3=0} e^{ij_3 qc}|^2 = |F_{hkl}|^2 (N_1 N_2)^2 \frac{1}{4sin^2 \pi\, l} \tag{2.7}$$

Il apparaît que l'intensité I_d est maximale lorsque l prend une valeur entière : il s'agit des pics de Bragg, mais elle ne s'annule pas entre les pics de Bragg. Pour h et k donnés, l'intensité diffuse, le long de l entre deux pics de Bragg, constitue les tiges de troncature du cristal dues à la dimension finie du cristal suivant la direction $\overrightarrow{c}$. Les tiges de troncature (*crystal truncation rods* ou *CTR*, en anglais) contiennent de nombreuses informations relatives à la surface du cristal telles que la rugosité à l'échelle atomique, la relaxation éventuelle des distances entre plans atomiques, la présence de reconstructions, etc. Dans ce dernier cas, une signature supplémentaire correspondant à la période de cette reconstruction apparaît dans l'espace réciproque. Elle est due à la modification de la périodicité du réseau atomique du fait de la reconstruction. Par exemple, pour un cristal d'or (110) dont la surface est reconstruite (1×2) en rangées manquantes, des tiges d'intensité diffuse apparaissent pour des valeurs de k demi-entières. La figure 2.1 représente schématiquement le réseau réciproque de l'or (110) reconstruit (1×2).

Dans le cas d'une surface idéale, l'intensité diffractée est équivalente à celle d'un demi-plan atomique (voir relation 2.7 avec l=1/2). Il est donc crucial d'amplifier le signal provenant de la surface par rapport à celui dû au volume. Ceci est réalisé en pratique en choisissant un angle d'incidence du faisceau de rayons X très petit (de l'ordre de quelques dixièmes de degré). D'où la géométrie classique de diffraction de surface représentée sur la figure 2.2. Les angles d'incidence α_i et d'émergence α_f des faisceaux incident (de vecteur d'onde $\overrightarrow{k_i}$) et diffracté (de vecteur d'onde $\overrightarrow{k_f}$) sont indiqués par rapport à la surface de l'échantillon. Le vecteur de diffusion, tel que $\overrightarrow{Q} = \overrightarrow{k_f} - \overrightarrow{k_i}$, est décomposé en une composante parallèle $\overrightarrow{Q_\parallel}$ et une composante perpendiculaire $\overrightarrow{Q_\perp}$.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

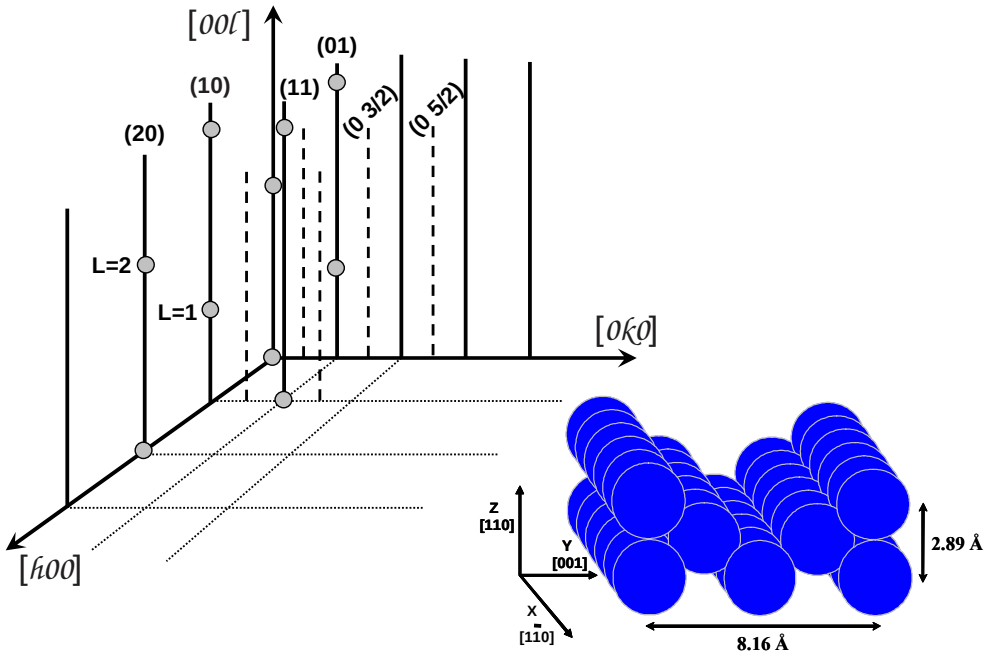


Fig. 2.1 : ***Réseau réciproque de l'or (110) reconstruit*** (1×2) ***en rangées manquantes. Les cercles gris correspondent aux pics de Bragg du volume. Pour*** h ***et*** k ***donnés, l'intensité est diffuse entre deux pics de Bragg, suivant*** $[00l]$ ***: ce sont les tiges de troncature. Les lignes tiretées représentent les tiges d'intensité diffuse générées par la reconstruction et apparaissant pour des valeurs demi-entières de k. Le modèle de sphères dures représente la surface de l'or (110) dans l'espace réel. La périodicité est doublée suivant la direction [001] du fait de la reconstruction (1×2).***

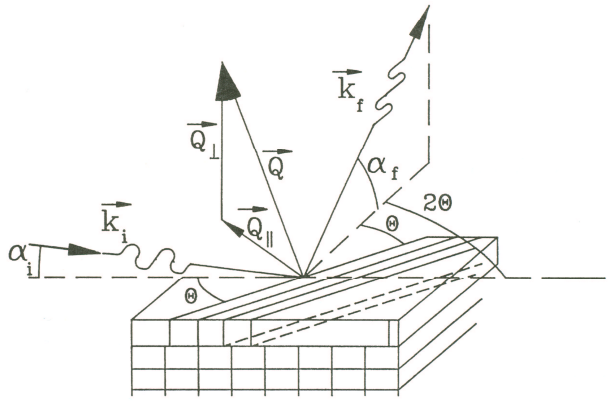


Fig. 2.2 : ***Géométrie d'une expérience de diffraction X de surface. D'après [Renaud, 1998].***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

2.1.3 Surfaces réelles et diffusion diffuse

Alors que la diffraction renseigne sur la structure moyenne à l'échelle atomique, la diffusion diffuse est la signature des écarts à cette structure périodique parfaite. Par définition, la diffusion diffuse n'est pas localisée, mais au contraire "étalée" dans l'espace réciproque . Le terme de diffusion diffuse cohérente est parfois employé lorsqu'il existe une corrélation entre les écarts à la structure moyenne. Naturellement, l'étendue de ces corrélations est très variable d'un système à l'autre. La diffusion diffuse thermique (*thermal diffuse scattering*, en anglais) est un exemple de diffusion diffuse cohérente dans la mesure où il existe une corrélation des déplacements atomiques dûs à l'agitation thermique. Dans ce cas, les déplacements atomiques peuvent être décomposés en un ensemble d'ondes sinusoïdales (phonons). En pratique, la diffusion diffuse thermique est un phénomène présent dans tous les cristaux. L'intensité diffuse est maximum autour de chaque pic de Bragg, mais elle est environ 1000 fois moins intense que l'intensité de Bragg et décroît approximativement en $1/|q^2|$.

D'une façon plus générale, c'est la présence de défauts qui va donner naissance à un signal diffus. Dans le réseau réciproque, la localisation, l'allure et le comportement de l'intensité diffuse va dépendre de la dimension des défauts (ponctuels, 1D, 2D ou 3D) et de la relation de cohérence les reliant (défauts aléatoires ou plus ou moins corrélés). Les défauts classiquement rencontrés sont, par exemple, un champ de contraintes, des marches, un ordre chimique à courte distance, des défauts ponctuels tels que des ions implantés, etc.

Formalisme

Le formalisme de la diffraction par les réseaux cristallins imparfaits a été traité en détail par A. Guinier. L'idée sous-jacente est de définir la structure du cristal imparfait à partir de celle du cristal parfait, de façon à faire apparaître la variation des figures de diffraction à partir de celle du cristal parfait (voir chapitre 13 de [Guinier, 1964]). Le développement qui suit est donné dans un cas général [Hercules, 1994].

Le facteur de structure de la maille n est donné par la relation 2.3. Un facteur de

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

structure moyen $\overline{F}$ pour l'ensemble du cristal perturbé est introduit, ainsi qu'un terme perturbatif rendant compte des fluctuations au niveau de chaque maille : φ_n pour la maille n et φ_{n+m} pour la maille $n+m$. De telle sorte que l'on peut écrire :

$$\begin{aligned} F_n &= \overline{F} + \varphi_n \\ F_{n+m} &= \overline{F} + \varphi_{n+m} \end{aligned} \tag{2.8}$$

Finalement, l'intensité totale diffusée est la somme de deux termes :

$$I = \sum_m |\overline{F}|^2 e^{i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r_m}} + N \sum_m < \varphi_n \varphi^*_{n+m} > e^{i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r_m}} \tag{2.9}$$

avec N, le nombre total de mailles unitaires dans le cristal et $\overrightarrow{r_m}$, le vecteur joignant la maille n à la maille $n+m$. Le premier terme correspond à l'intensité diffractée par un cristal parfait dans lequel toutes les mailles ont un facteur de structure égal au facteur moyen $\overline{F}$ du cristal perturbé. Le second terme représente la diffusion diffuse dont l'intensité va dépendre de la nature des corrélations liant les mailles n et $n+m$.

Types de défauts et signature dans l'espace réciproque

Les défauts peuvent être décrits en fonction de leur dimensionnalité : ponctuels, linéaires, 2D ou 3D. En fonction de cela, la signature dans l'espace réciproque sera très spécifique. Parmi les défauts ponctuels, nous pouvons citer la présence d'impuretés consécutive à une implantation ionique, le désordre thermique. Les défauts linéaires les plus fréquemment rencontrés sont les bords de marches ou de domaines. Les facettes ainsi que les reconstructions de surface peuvent être vues comme des défauts 2D. Enfin, les défauts 3D sont, par exemple, une mosaïcité ou un état contraint.

La figure 2.3 donne qualitativement l'allure de l'intensité diffusée dans l'espace réciproque en fonction des défauts observés et de leur type de corrélation.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

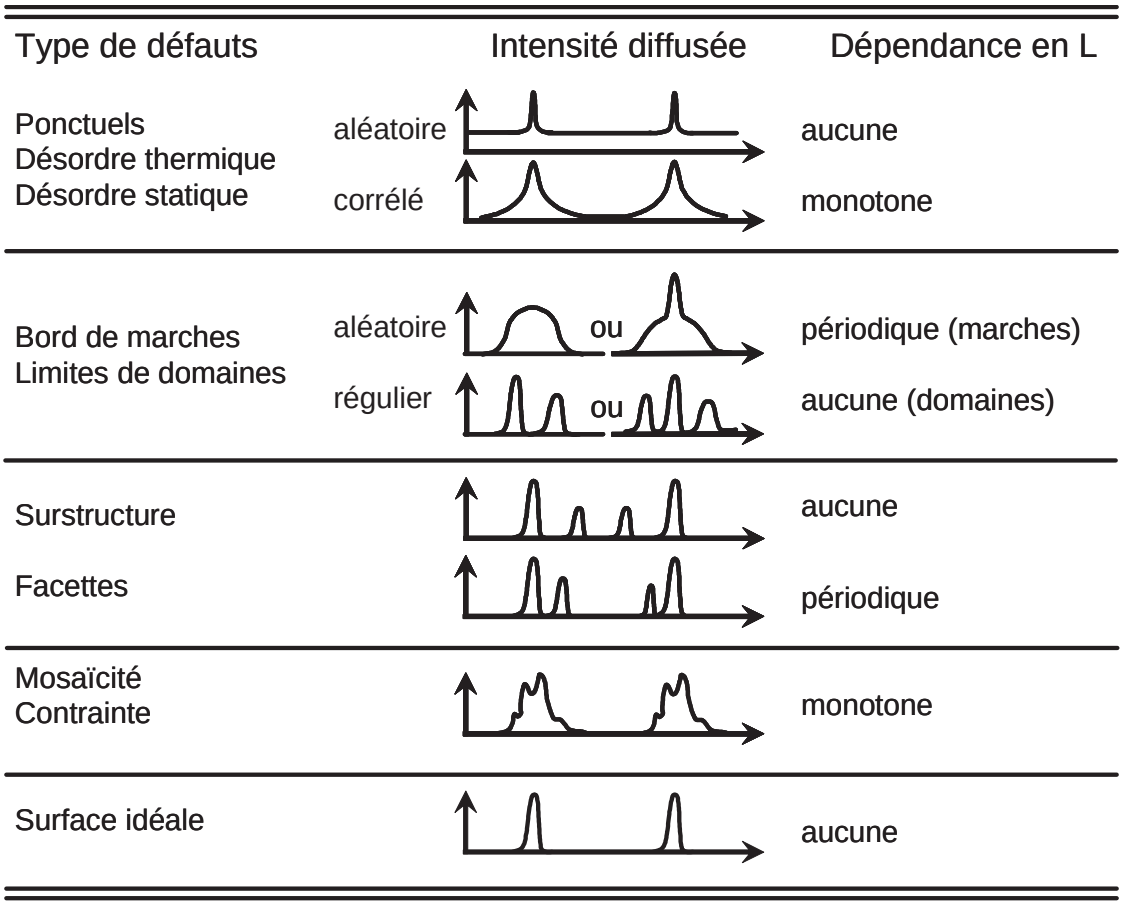


Fig. 2.3 : *Classification de différents types de défauts en fonction de leur dimensionnalité. L'intensité diffusée, à l constant, est donnée en fonction de l'arrangement des défauts (aléatoires, corrélés ou réguliers). La dernière colonne indique la dépendance de cette intensité vis-à-vis de la composante l, perpendiculaire à la surface. Adapté de [Henzler, 1985].*

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

2.1.4 Dispositif expérimental

Toutes les expériences de diffraction X de surface ont été réalisées sur la ligne CRG (Collaborating Research Group) IF (Interfaces) située en sortie de l'aimant de courbure BM32 à l'ESRF [1]. Cette ligne est principalement dédiée à l'étude des surfaces et des interfaces grâce à deux dispositifs expérimentaux : les diffractomètres GMT (Goniomètre Multi-Techniques) et SUV (Surfaces en Ultra-Vide). Ce dernier a été utilisé pour la majeure partie des expériences présentées dans ce travail. En revanche, le réacteur pour la diffraction X en environnement "haute pression" a été conçu pour fonctionner sur le goniomètre multi-techniques. Le diffractomètre SUV est dédié à la caractérisation *in situ* en ultra-vide de la structure de surface d'alliages, films et agrégats (chimisorption de gaz possible jusqu'à 10^{-5} mbar) et permet de combiner la diffraction X de surface (*SXRD*) et la diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (*GISAXS*). La diffraction X de surface est bien adaptée à l'étude structurale de films minces et de surfaces de monocristaux alors que le GISAXS s'avère être particulièrement intéressant pour décrire l'évolution de la morphologie de nanostructures en cours de croissance et lors de traitements thermiques [Renaud et al., 2003]. La suite est consacrée uniquement à la description du dispositif expérimental propre à la diffraction X de surface.

La ligne de lumière BM32 à l'ESRF

Le tableau 2.1 reprend les principales caractéristiques de la source de rayons X de la ligne BM32. Le schéma de la figure Fig. 2.4 représente l'optique de la ligne ainsi que les deux stations expérimentales (GMT et SUV). L'intégralité de la ligne est sous vide jusqu'à chaque instrument afin de minimiser au maximum la diffusion par l'air. L'optique de la ligne est constituée de deux éléments :

– un miroir situé à 28 m de la source. Il s'agit d'un bloc de "glidcop" (alliage à base de cuivre) d'un mètre de longueur et recouvert d'une bande de nickel et d'une bande de platine. Ces dernières assurent la réjection des harmoniques supérieures à 20 keV et

[1] http ://www.esrf.fr/exp_facilities/BM32/index.htm

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

30 keV, respectivement. Il peut être courbé verticalement (rayon de courbure de 7 à 35 km) afin de focaliser le faisceau ou conservé plan (faisceau collimaté).

– un monochromateur composé de deux cristaux de Si(111), situé à 31 m de la source et refroidi à l'eau. Le premier cristal est plan, le second peut être courbé pour assurer la focalisation sagittale du faisceau. Typiquement, l'énergie peut être ajustée de 5 à 30 keV avec une résolution de l'ordre de 2.10^{-4} à 20 keV.

Le diffractomètre SUV se situe à 65 m de la source, soit en position 1 : 1 par rapport au monochromateur.

Élément	aimant de courbure (0.8 T)
Taille de la source (FWHM)	0.4×0.3 mm^2 (H×V)
Divergence verticale	0.13 mrad à 20 keV
Acceptance horizontale	2.8 mrad

Tab. 2.1 : ***Caractéristiques de la source de rayons X de la ligne BM32 à l'ESRF.***

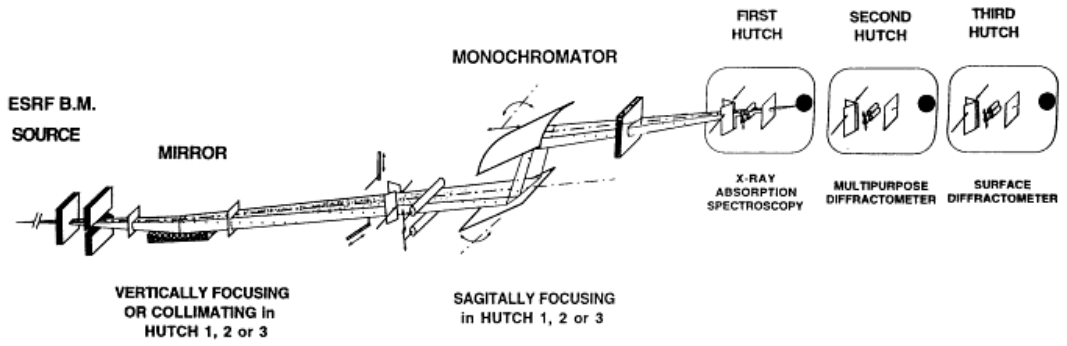


Fig. 2.4 : ***Représentation de la ligne BM32 à l'ESRF.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Le diffractomètre SUV

Il s'agit d'un diffractomètre de type *z-axis* (ici, axe z horizontal). La figure 2.5(a) présente les degrés de liberté du diffractomètre et de la tête goniométrique. Le faisceau incident de rayons X arrive suivant l'axe Y. L'homocentre du diffractomètre correspond au point de concours de tous les axes mécaniques. Lorsque l'échantillon est aligné, les angles α, β, δ et ω sont ceux définis par la figure.

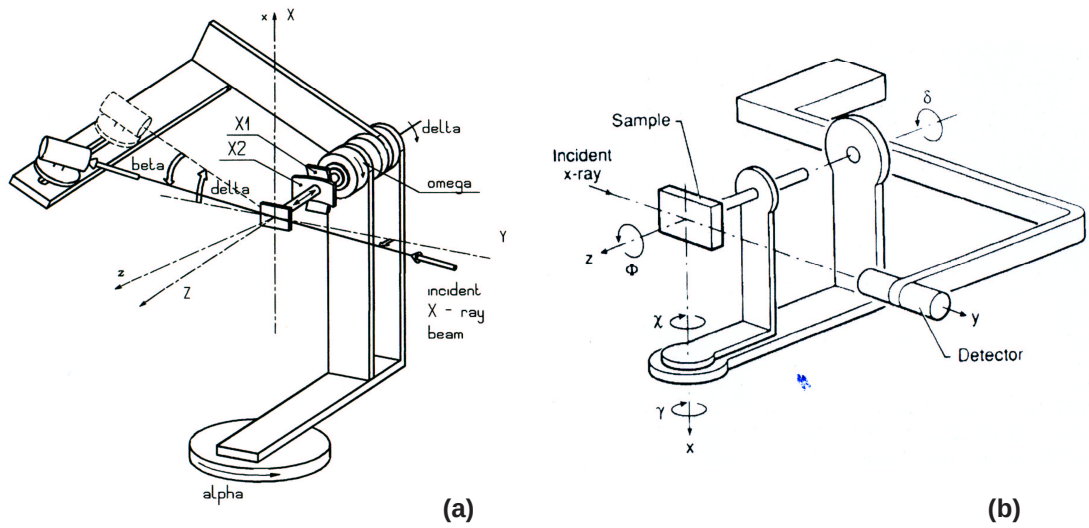


Fig. 2.5 : ***Représentation schématique des diffractomètres de type "z-axis" (a) et "2+2" (b). Les angles sont référencés par rapport à la surface de l'échantillon. Pour le "2+2", les angles ϕ, χ, γ et δ correspondent respectivement aux angles ω, θ, ϕ et ψ du diffractomètre GMT décrit plus loin (§ 2.2.2). D'après les références [Baudoing-Savois et al., 1999] et [Evans-Lutterodt et al., 1995].***

L'exploration de l'espace réciproque est possible grâce aux quatre degrés de liberté du diffractomètre. Les mouvements de l'échantillon sont assurés par les cercles α et ω. α est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X par rapport à la surface de l'échantillon et ω, l'angle de rotation de l'échantillon autour de la normale à sa surface (encore appelé, azimut). L'enceinte ultravide est solidaire du cercle α et la rotation ω est transmise à

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

l'échantillon *via* un cercle à pompage différentiel.

Les mouvements du détecteur sont assurés par les cercles α, δ, β. Le mouvement β est obtenu en combinant une translation et une rotation : c'est l'angle d'émergence du faisceau diffracté. δ est la rotation dans le plan parallèle à la surface de l'échantillon.

L'empilement des cercles est le suivant : α, ω pour les mouvements de l'échantillon et α, δ, β pour ceux du détecteur (α étant le cercle supportant tous les autres). La connaissance de cet empilement permet de calculer la matrice reliant un point du réseau réciproque à un point dans l'espace réel dans le cas du diffractomètre à axe z horizontal avec l'échantillon en position verticale [Bloch, 1985].

La tête goniométrique dispose également de plusieurs degrés de liberté permettant d'amener la surface de l'échantillon dans le plan vertical passant par l'homocentre. Ils restent fixes pendant les mesures. Une translation suivant Z et une autre suivant X permettent d'amener l'échantillon à l'homocentre. Les cercles χ_1 et χ_2 servent ensuite à régler l'orthogonalité de la surface de l'échantillon avec l'axe Z du diffractomètre (= confusion de l'axe z et de la normale à la surface). La conception de la tête goniométrique permet également de travailler avec la surface de l'échantillon en position horizontale afin de faire varier la polarisation du faisceau incident sur l'échantillon.

Les faisceaux incident et diffracté sont limités par quatre jeux de fentes horizontales et verticales : deux jeux avant l'échantillon, espacés de 1.80 m l'un de l'autre (le plus proche de l'échantillon étant à 40 cm de l'homocentre) et deux jeux devant le détecteur, espacés de 30 cm. Les fentes d'entrée définissent la taille du faisceau incident sur l'échantillon. Les fentes de sortie définissent la surface active de l'échantillon et la portion du réseau réciproque "vues" par le détecteur. Ce dernier est un scintillateur à base d'iodure de sodium.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

L'enceinte ultra-vide

A l'intérieur de l'enceinte ultra-vide dans laquelle est placé l'échantillon lors des expériences de diffraction X, la pression de base est de l'ordre de 10^{-10} mbar. L'enceinte est équipée de différents outils permettant la préparation et la caractérisation *in situ* des surfaces (voir Fig. 2.6) :

- un canon à ions Ar^+ (P$\sim$2.10^{-6} mbar, E$\in$[0.6 ;5] keV) et un four de recuit à l'arrière de l'échantillon (chauffage par rayonnement ou par bombardement électronique en fonction de la température souhaitée) permettent de nettoyer la surface. Un traitement sous oxygène lors des recuits (P_{O2} $\sim$10^{-5}-10^{-6} mbar) est également possible grâce à un système d'introduction de gaz.
- plusieurs brides sont disponibles afin de permettre le montage de sources de dépôt par épitaxie par jet moléculaire (*MBE*, en anglais). Elles peuvent être de type Knudsen (régulation de la température d'évaporation, pas de lecture du flux) ou à bombardement électronique avec régulation du flux d'évaporation (source Omicron avec matériau sous forme de tige). Une microbalance à quartz peut venir se positionner devant l'échantillon pour permettre l'étalonnage de la vitesse de dépôt.
- un canon *RHEED* (diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante) pouvant fonctionner de 1 à 35 keV et un spectromètre Auger (incidence proche de la normale à l'échantillon) permettent de caractériser la structure et la composition de la surface aux différents stades de préparation. Enfin, l'analyse des gaz non adsorbés est possible grâce à un spectromètre de masse.

L'introduction des échantillons se fait de manière simple et rapide *via* deux sas successifs et une canne de transfert.

Les faisceaux de rayons X incident et diffracté pénètrent et sortent de la chambre en traversant des fenêtres en béryllium, matériau à la fois usinable en lame mince et avec un numéro atomique faible (limitation de la diffusion et de l'absorption).

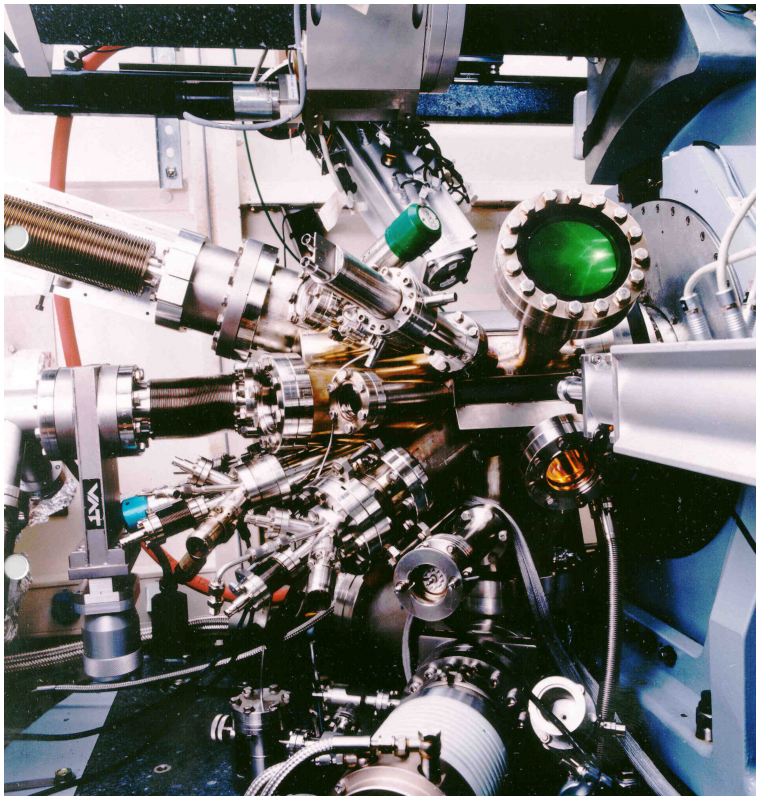


Fig. 2.6 : ***Photographie de l'enceinte ultra-vide du diffractomètre SUV sur la ligne BM 32 à l'ESRF.***

2.1.5 Acquisition des données

La phase de préparation qui précède l'acquisition des données consiste à aligner les différents éléments de la ligne de lumière, à régler les zéros mécaniques des cercles, à positionner l'échantillon sur l'homocentre du diffractomètre puis à aligner sa surface optique et enfin à déterminer la matrice d'orientation permettant de relier les points (hkl) du réseau réciproque à l'espace réel décrit par les angles α, δ, β et ω. Conventionnellement, les vecteurs de base de la maille élémentaire sont généralement choisis de telle sorte que les vecteurs $\overrightarrow{a}$ et $\overrightarrow{b}$ soient dans le plan de la surface du cristal, le vecteur $\overrightarrow{c}$ pointant alors hors du plan. Les mesures de diffraction X de surface consistent à mesurer l'intensité le long des tiges de troncature perpendiculaires à la surface du cristal, donc le long de la

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

direction ℓ du réseau réciproque. Deux méthodes principales existent pour cette mesure, suivant le type de tige concerné.

- pour des plans atomiques parallèles à la surface (c.-à-d. tige spéculaire (00ℓ) ou réflectivité), le mouvement ω est dégénéré. Parcourir la tige revient à effectuer un balayage angulaire de type $\theta - 2\theta$ classique : la surface de l'échantillon est progressivement inclinée par rapport au faisceau incident ($\delta = 0$, $\alpha = \beta = \theta$ et $\alpha + \beta = 2\theta$).
- pour des plans atomiques ayant une composante perpendiculaire à la surface de l'échantillon, le mouvement ω n'est plus dégénéré. L'angle d'incidence α est fixé (incidence rasante pour limiter la pénétration) : les trois degrés de liberté sont ω, δ et β. Le balayage consiste alors en une rotation azimutale de l'échantillon *(ω-scan)* : c'est le cas pour toutes les réflexions hors spéculaire (h et/ou $k \neq 0$).

2.1.6 Correction des données

Les corrections appliquées dépendent de la géométrie de l'échantillon et du type de diffractomètre ainsi que des caractéristiques des faisceaux incident et diffracté définies notamment par les fentes de collimation situées avant et après l'échantillon.
Les valeurs des différents facteurs correctifs sont données dans le tableau 2.2 pour les diffractomètres GMT et SUV (voir aussi [Vlieg, 1997]). Une brève description de chacun d'entre eux est faite ci-dessous.

- une première correction est celle de l'aire effectivement active dans la diffraction. Cette aire est déterminée à partir des projections sur la surface de l'échantillon des fentes situées avant et après celui-ci.
- le facteur de Lorentz permet de décrire la façon dont un point donné de l'espace réciproque traverse la sphère d'Ewald. La vitesse est en effet différente suivant la position du point dans l'espace réciproque et dépend aussi du type de mouvement utilisé. Les points de l'espace réciproque qui coupent la sphère d'Ewald avec des trajectoires normales à la surface de la sphère et/ou qui se trouvent éloignés de l'axe de rotation (ce qui leur confère alors une vitesse plus grande) traversent la sphère d'Ewald plus rapidement que les points de l'espace réciproque ayant des trajectoires

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

	Z-axis	**2+2**
Facteur de Lorentz	$\frac{1}{\sin\delta\cos\alpha\cos\beta}$	$\frac{1}{\sin\psi\cos\theta}$
Interception	$\cos\beta$	$\frac{\cos\theta}{\sin^2(\theta-\phi)\cos\phi+\cos\theta\cos(\theta-\beta)}$
Correction d'aire	$\frac{1}{\sin\delta}$	$\frac{\cos\beta_{out}}{\sin\psi}$

Tab. 2.2 : ***Facteurs correctifs pour les diffractomètres de type "z-axis" et "2+2". Dans ce dernier cas,*** $\cos\beta_{out} = [1-\cos^2\psi\times(\sin^2(\phi-\theta))]^{\frac{1}{2}}$***. Les facteurs sont donnés dans le cas d'un balayage azimutal de l'échantillon.***

formant un angle faible avec la surface de la sphère et/ou ayant des vitesses plus faibles du fait de leur proximité avec l'axe de rotation.

- la correction de polarisation permet de prendre un compte le caractère plus ou moins polarisé du faisceau. En pratique, les expériences de diffraction X de surface utilisent le rayonnement synchrotron, presque entièrement polarisé dans le plan horizontal.
- enfin, le signal étant diffus le long de la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon, il faut introduire un terme correctif qui tient compte de la portion de la tige vue par le détecteur suivant cette direction : c'est la correction d'interception.

2.1.7 Affinement de la structure atomique

La figure 2.7 indique la démarche typique permettant d'aboutir à une structure atomique à partir des données recueillies lors d'une expérience de diffraction X de surface. Les facteurs de structure expérimentaux sont obtenus à partir de l'intégration des balayages réalisés à chaque point de l'espace réciproque, après normalisation par l'intensité du faisceau incident, soustraction du bruit de fond puis correction par les différents facteurs décrits précédemment. Ensuite, la connaissance des différents éléments de symétrie de la surface est indispensable afin de pouvoir grouper les réflexions équivalentes et calculer ainsi un facteur de structure moyen et une erreur associée. Cet ensemble de facteurs de structure expérimentaux peut alors être comparé aux facteurs de structure calculés à partir d'un modèle structural préalablement construit. Ce dernier est optimisé en ajus-

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

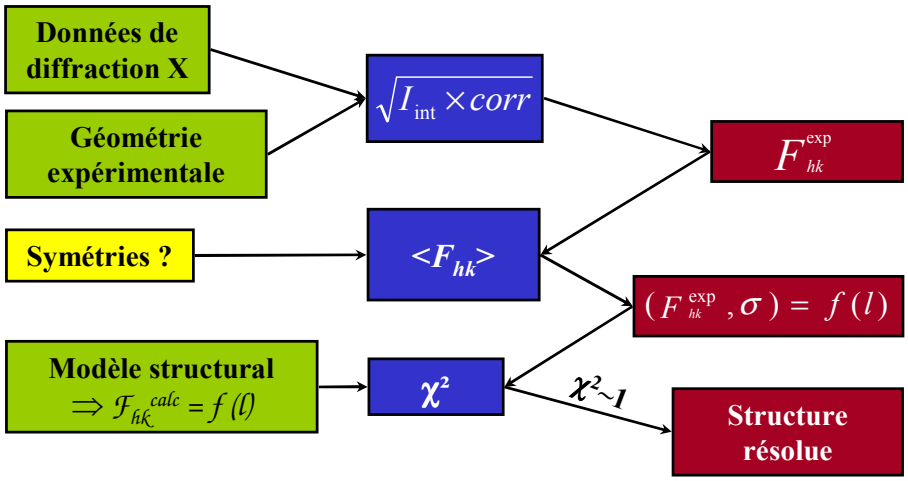


Fig. 2.7 : ***Cheminement permettant la détermination d'une structure atomique à partir des données brutes de diffraction X de surface.***

tant un certain nombre de paramètres et, de ce fait, il faut être en mesure de comparer l'accord entre les facteurs de structure expérimentaux et calculés pour chaque point de mesure. Dans ce but, deux grandeurs statistiques sont généralement utilisées : le facteur de confiance R et le χ^2. Leurs expressions sont données ci-dessous. N est le nombre de réflexions mesurées, P, le nombre de paramètres ajustables du modèle et σ_{hk} est l'incertitude expérimentale (ou erreur statistique).

$$R = \frac{\sum ||F_{hk}^{exp}| - |F_{hk}^{calc}||}{\sum |F_{hk}^{exp}|} \qquad \chi^2 = \frac{1}{N-P} \sum_{hk} \frac{(|F_{hk}^{exp}| - |F_{hk}^{calc}|)^2}{\sigma_{hk}^2}$$

L'intérêt de R est qu'il donne une valeur absolue autorisant la comparaison entre deux structures. Le facteur χ^2 est plus significatif en terme d'analyse d'erreur. Une valeur proche de 1 indique un très bon accord entre les facteurs de structure expérimentaux et calculés. Bien qu'il ne permette pas d'estimer la justesse d'un modèle, le χ^2 permet néanmoins d'exclure des modèles incorrects. Sa minimisation est réalisée dans le programme ROD [2], classiquement utilisé pour la résolution des structures atomiques à partir de données de diffraction X de surface.

[2] $http://www.esrf.fr/computing/scientific/joint_projects/ANA-ROD/index.htm$

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

2.2 ... à la pression atmosphérique : un réacteur pour les études *in situ*

2.2.1 Objectifs et contraintes

Comme cela a été expliqué auparavant (chapitre 1), les expérimentateurs en science des surfaces, plus particulièrement en catalyse, se trouvent confrontés à deux problèmatiques importantes que sont les *gaps* de pression et de matériaux. Nous avons également vu (§ 2.1.1) que les techniques électroniques atteignent rapidement leurs limites pour des études *in situ* puisque la diffusion des électrons par les molécules de gaz ne permet pas de travailler à des pressions élevées (tout au plus 10^{-5} mbar). *A contrario*, les techniques utilisant les rayons X sont particulièrement bien adaptées à ce type d'études. Ainsi, notre équipe s'est investie dans le développement d'un réacteur permettant de réaliser des études de surfaces de catalyseurs modèles *in situ* en conditions réelles de pression (jusqu'à un bar) par des techniques de diffusion des rayons X, telles que la diffraction X de surface et la diffusion centrale des rayons X en incidence rasante. Les systèmes étudiés peuvent être de toutes sortes : monocristaux de métaux massifs (purs ou alliages), films minces épitaxiés ou encore nanoparticules supportées sur un oxyde monocristallin. Notre souhait était de réaliser un réacteur de laboratoire pouvant être transporté au synchrotron lors des campagnes de mesures sous faisceau. Ce choix implique d'avoir accès à un diffractomètre, sans perdre trop de temps en montage et démontage du dispositif. Le diffractomètre GMT, situé également sur la ligne BM 32 à l'ESRF, répondait bien à cette attente puisqu'un de ses atouts est qu'il est prévu pour recevoir toutes sortes de dispositifs expérimentaux. Ce choix a tout de même une conséquence importante puisque la géométrie de la tête goniométrique a du être réalisée afin de s'adapter parfaitement sur le diffractomètre GMT. Au commencement de ma thèse, le projet avait débuté depuis six mois environ. Il s'est poursuivi tout au long de celle-ci et les premiers tests sous faisceau X ont eu lieu en janvier 2005.

Le dispositif complet, monté sur le goniomètre GMT, est schématisé sur la figure 2.8. Il

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

est constitué de deux parties principales : le réacteur pour le suivi *in situ* par diffraction X et une chambre de préparation en ultra-vide. Cette dernière est destinée à la préparation des échantillons qui sont ensuite tranférés vers le réacteur grâce à une canne de transfert. Actuellement, seul le réacteur fonctionne et la chambre de préparation est en cours de réalisation. Le réacteur a cependant été conçu de manière à pouvoir fonctionner de façon complètement autonome, sans chambre de préparation. Ce mode de fonctionnement implique toutefois de devoir se passer d'autres moyens d'analyse de surface, tels que la spectroscopie d'électrons Auger et le LEED.

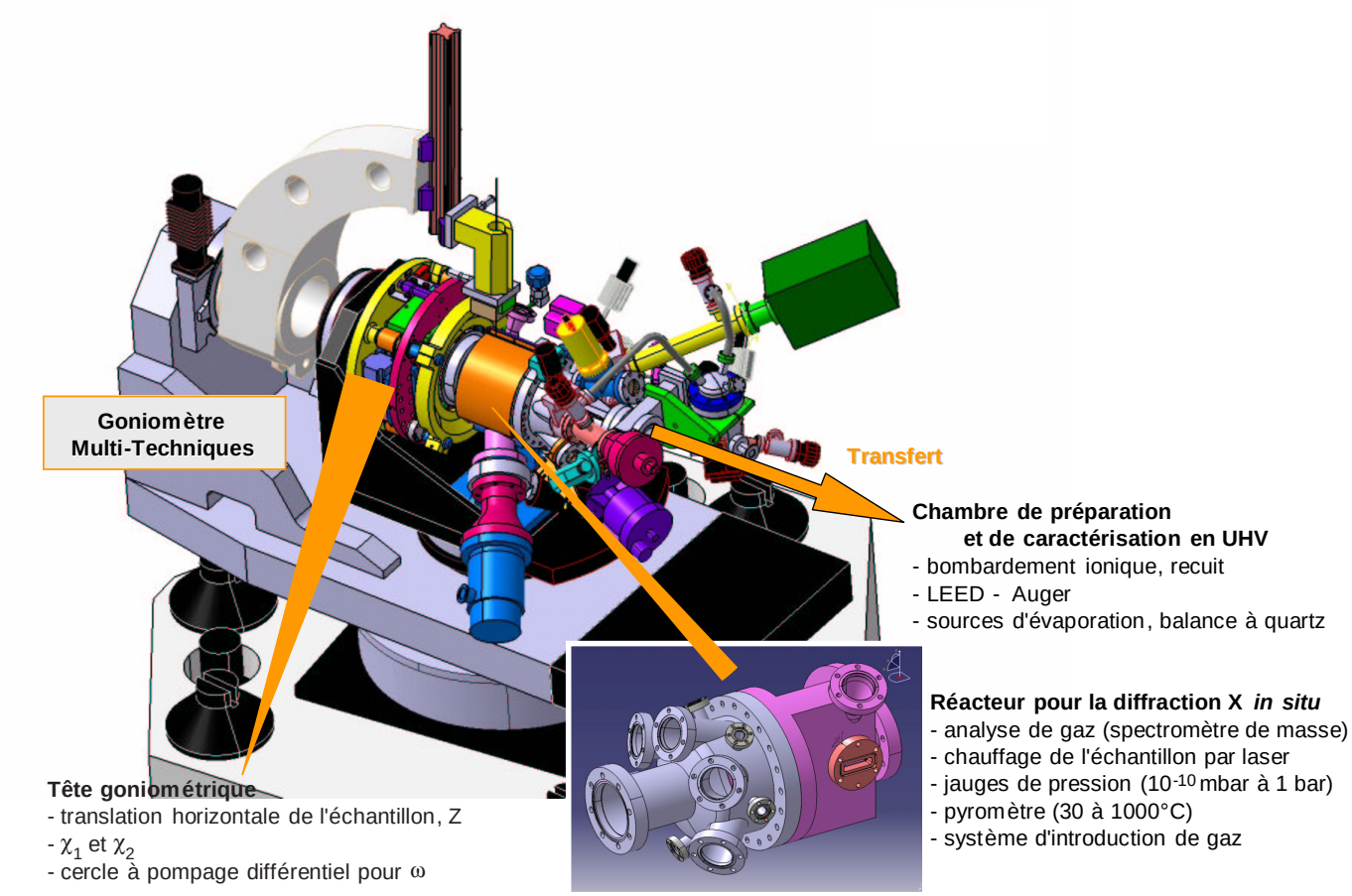


Fig. 2.8 : ***Schéma d'ensemble du réacteur pour la diffraction X in situ, monté sur le diffractomètre GMT à l'ESRF.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Dans ce chapitre, j'ai choisi de séparer la présentation du réacteur en deux parties : la première décrit la tête goniométrique (en parallèle avec le diffractomètre GMT) et la seconde présente la chambre de réactivité "haute pression" et son équipement spécifique. La chambre de préparation en ultra-vide ne sera pas décrite ici. Ensuite, une troisième partie est consacrée au mode de chauffage original des échantillons par faisceau laser.

2.2.2 Le diffractomètre GMT et la tête goniométrique

Le diffractomètre a une géométrie '2+2' (voir fig. 2.5), c'est-à-dire que l'échantillon et le détecteur disposent chacun de deux degrés de liberté [Evans-Lutterodt et al., 1995]. Il est notamment possible de réaliser des expériences de diffraction X de surface ainsi que de réflectivité sur toutes sortes d'échantillons tels que les liquides et les interfaces enterrées [3]. La figure 2.9 représente le diffractomètre avec une cellule de réflectivité installée sur le trajet du faisceau.

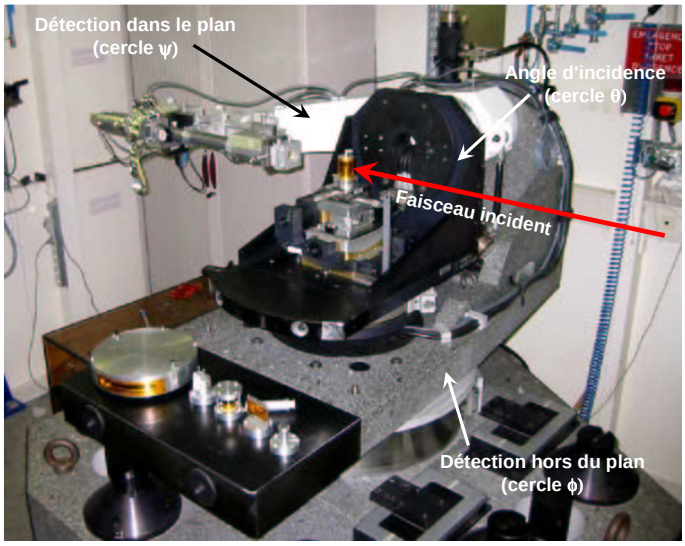


Fig. 2.9 : ***Photographie du diffractomètre GMT. Les degrés de liberté sont représentés : il s'agit des cercles permettant de fixer l'angle d'incidence du faisceau X sur l'échantillon et l'angle de détection (deux contributions).***

[3] http ://www.esrf.fr/exp_facilities/BM32/index.htm

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Les différents degrés de liberté du diffractomètre sont également indiqués sur la photographie. Dans notre cas, la nécessité de pouvoir transférer des échantillons depuis la chambre de préparation en UHV jusque dans le réacteur monté sur le diffractomètre, impose que la surface de l'échantillon soit en position verticale. Dans cette configuration, l'angle d'incidence θ du faisceau X est fixé en faisant pivoter l'équerre noire dans le sens trigonométrique. Le second degré de liberté relatif à l'échantillon est sa rotation azimutale ω. La détection des faisceaux diffractés est assurée par un scintillateur NaI porté par le bras blanc. Le détecteur possède également deux degrés de liberté pouvant être couplés : ψ et ϕ ; le cercle ψ étant porté par le cercle ϕ. Lorsque θ et ϕ sont nuls, le mouvement ψ correspond à une rotation du détecteur autour de la normale à la surface de l'échantillon. Le mouvement ϕ correspond à la composante hors du plan du vecteur de diffusion.

La tête goniométrique, solidaire de la chambre de réactivité, a été entièrement conçue et réalisée au Service Etudes et Réalisations d'Appareillages Scientifiques (SERAS) du CNRS. Le pari était de taille puisque le diffractomètre déjà existant imposait de fait la position de l'échantillon et donc une place disponible très limitée pour la partie "mécanique". Ainsi, la tête goniométrique permettant de déplacer l'échantillon, situé en ultra-vide, a un encombrement de seulement 20 cm environ ; l'homocentre étant à 252 mm par rapport au "fond" de l'équerre noire. La tête goniométrique dispose de trois degrés de liberté :

- une translation Z horizontale de l'échantillon permettant de positionner sa surface dans le faisceau X ($\pm$ 2 cm),
- deux berceaux croisés χ_1 et χ_2 servent à régler l'orthogonalité de la surface de l'échantillon avec l'axe Z (= confusion de l'axe Z et de la normale à la surface).

La transmission de la rotation azimutale ω à l'échantillon se trouvant dans le réacteur est assurée par un cercle à pompage différentiel (amplitude de 360°).

2.2.3 La chambre de réactivité

La chambre de réactivité est solidaire de la tête goniométrique. L'objectif de suivre par diffraction X *in situ* l'évolution de surfaces de catalyseurs de l'ultra-vide jusqu'à des pressions de 1 bar de mélange gazeux réactif a constamment orienté le choix des différents

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

éléments constituant la chambre (pompes, vannes, matériaux en contact avec les différents gaz, etc). Ainsi, la chambre de réactivité est en acier inoxydable. Elle est équipée de deux fenêtres en béryllium pour la diffraction X et le GISAXS : une "petite" rectangulaire pour l'entrée du faisceau incident et une autre, plus large, en quart de cylindre pour la détection des faisceaux diffractés. L'angle d'incidence peut varier de -1° à 4.5° et les faisceaux diffractés peuvent être collectés dans une gamme de 0 à 90° pour la composante dans le plan (ψ) et de 0 à 40° environ pour la composante hors du plan (ϕ). La chambre de réactivité est également équipée de nombreuses brides, pointant ou non vers l'homocentre suivant la fonction à remplir. Le volume total de la chambre est de l'ordre de six litres.

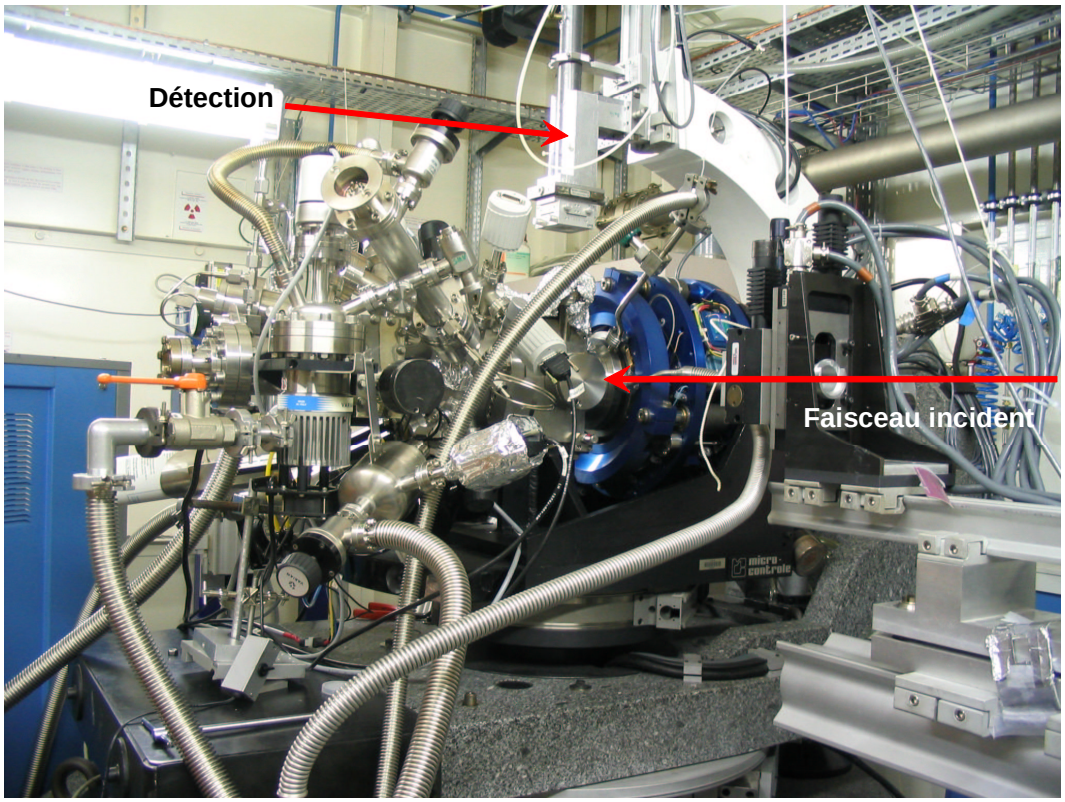


Fig. 2.10 : ***Photographie du réacteur monté sur le diffractomètre GMT. Tous les instruments nécessaires à la préparation de l'échantillon, au pompage et à l'analyse des gaz sont en place. Le trajet du faisceau incident est indiqué ; de même que le bras détecteur.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

La photographie de la figure 2.10 représente le réacteur installé sur le diffractomètre GMT. La partie mécanique de la tête goniométrique est visible entre les deux cercles bleus. La chambre de réactivité est partiellement masquée par les différents équipements implantés :

- une pompe turbomoléculaire fixée directement sur la chambre afin de diminuer les pertes de charge,
- une jauge à cathode froide (10^{-10} à 10^{-3} mbar) ainsi que des jauges capacitives (10^{-4} à 1 mbar et 1 mbar à 1 bar) pour mesurer la pression,
- un circuit permettant l'introduction du mélange gazeux réactif, soit par détente, soit de façon dynamique,
- un spectromètre de masse assurant le suivi de la réaction étudiée grâce à une fuite à travers une vanne micrométrique,
- un pyromètre infrarouge permettant de contrôler la température de l'échantillon de 30 à 1000°C,
- deux hublots se trouvant dans un plan vertical contenant la normale à la surface de l'échantillon. Ils sont disposés symétriquement de part et d'autre de la normale de façon à pouvoir faire un premier réglage de χ_1 et χ_2 à l'aide d'un faisceau laser,
- un système de bombardement ionique (canon, vanne de fuite et cartouche d'argon) lorsque le réacteur est utilisé de façon autonome.

2.2.4 Chauffage de l'échantillon

Le chauffage de l'échantillon est un point que nous avons particulièrement étudié. En effet, en présence d'un mélange gazeux réactif, il est préférable de limiter au maximum le nombre d'éléments sur lesquels peuvent venir s'adsorber les molécules. Un filament de chauffage, tout comme un filament de jauge ou de canon à ions, constituent des éléments d'autant plus sensibles que toutes les molécules de gaz adsorbées vont être libérées lors d'un chauffage, même modéré. De plus, ces filaments sont également susceptibles de perturber les réactions étudiées, par exemple, en fragmentant les molécules de gaz (*cracking*).

De ce fait, nous avons souhaité trouver un moyen de chauffage plus adapté aux ex-

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

périences de réactivité. La solution idéale se révèle alors être de chauffer l'échantillon par l'extérieur afin de préserver la "propreté" de l'intérieur du réacteur. Etant donné les contraintes liées à notre expérience (notamment sa compacité), il fallait un système peu encombrant et positionnable le plus près possible de l'échantillon afin de concentrer la puissance de chauffage sur celui-ci. Nous nous sommes orientés vers un chauffage par rayonnement laser dans l'infrarouge (λ=808 nm), reprenant ainsi une technique déjà utilisée avec succès pour une cellule de catalyse [Kuhrs et al., 2001].

Contraintes physiques et techniques

Intéressons nous dans un premier temps à la réflectivité des métaux susceptibles d'être étudiés pour leurs propriétés catalytiques : typiquement l'or, le palladium, le platine, le nickel, etc. Dans la gamme de longueur d'onde infrarouge, tous les métaux sont de très bons miroirs. Pour s'en convaincre, il suffit de calculer leur réflectivité. Afin de tenir compte de l'absorption du rayonnement par le matériau, il faut considérer l'indice de réfraction complexe, tel que $n_c = n - ik$. La réflectivité R est donnée par la relation 2.10.

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{2.10}$$

Les valeurs des "constantes" optiques n et k sont extraites de la référence [Palik, 1985]. Les courbes de réflectivité ainsi obtenues pour différents métaux sont données sur la figure 2.11 pour une longueur d'onde comprise entre 0.6 et 3.5 μm. Il apparaît clairement que dans cette gamme de longueur d'onde, les métaux considérés sont de très bons réflecteurs ; constat peu satisfaisant lorsqu'il s'agit d'avoir un chauffage efficace. Le fait de devoir amener la puissance de chauffage au plus proche de l'échantillon exclut de se servir d'un des hublots de la chambre de réactivité ; ces derniers étant d'ailleurs déjà fort encombrés. La géométrie finalement retenue consiste à chauffer la face arrière de l'échantillon avec toutefois la contrainte due à la compacité de la tête goniométrique.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

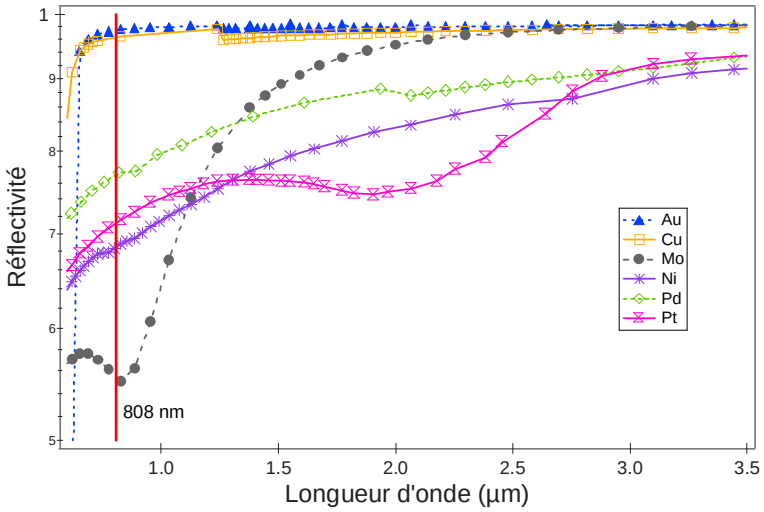


Fig. 2.11 : ***Courbe de réflectivité de différents métaux couramment utilisés en catalyse (excepté le molybdène). La longueur d'onde de 808 nm est également indiquée. L'axe des ordonnées est logarithmique et limité entre 0.5 et 1 pour plus de clarté.***

Solutions envisagées et choix

Le choix de chauffer l'échantillon par un faisceau laser impliquait de trouver un laser à la fois peu encombrant, non sur-dimensionné en terme de puissance et dont le rayonnement puisse être transporté par une fibre optique. Cette dernière contrainte exclut les lasers à CO_2, fonctionnant à 10.6 μm, car les fibres optiques ne sont pas opérationnelles dans l'infrarouge lointain. Ce type de laser délivre également une densité de puissance bien supérieure à nos besoins.

Nous avons finalement retenu un laser à milieu actif semi-conducteur, constitué d'un assemblage de diodes ("laser à diodes"). Il fonctionne à 808 nm, c'est-à-dire dans l'infrarouge proche, et est donc bien approprié pour le chauffage. Il s'agit d'un laser à émission continue d'une puissance de 50 W. Du fait de ces caractéristiques, il se range dans la catégorie des lasers de classe 4. La figure 2.12 montre l'implantation des différents éléments intervenant dans le chauffage de l'échantillon. Le faisceau en sortie du laser à diodes peut

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

être facilement conditionné et transporté par une fibre optique. Une optique de collimation, montée à l'extrémité de la fibre, est fixée à l'arrière de la tête goniométrique. Le faisceau laser, ainsi collimaté, traverse 14 cm d'air dans un tube qui assure l'étanchéité entre l'air et l'ultra-vide où se trouve l'échantillon à chauffer. Ce tube se termine par un hublot en silice fondue que traverse la faisceau laser avant de rencontrer la face arrière du porte-échantillon.

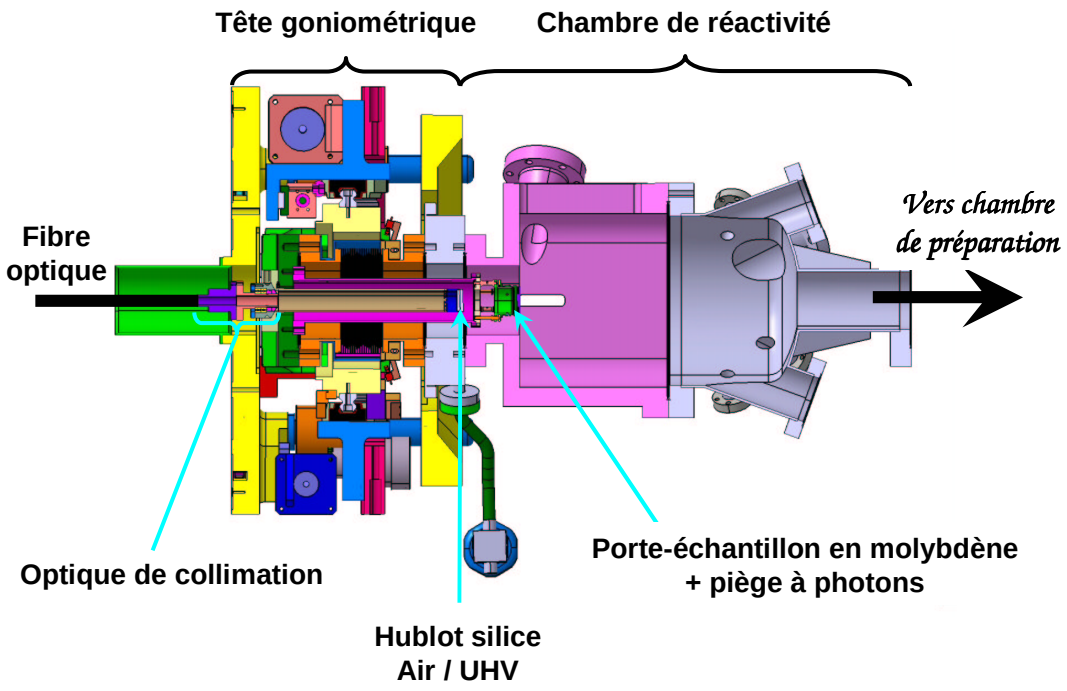


Fig. 2.12 : ***Vue en coupe du réacteur montrant l'emplacement des éléments intervenant dans le chauffage de l'échantillon. Le laser, ainsi que son alimentation courant/tension, ne figurent pas sur le schéma.***

Le second problème à résoudre est la réflectivité élevée de la plupart des métaux dans la gamme de l'infrarouge. En effet, ceux-ci absorbent peu le rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde. En particulier, à 808 nm, celles de l'or et du cuivre sont similaires et proches de 0.97, viennent ensuite le palladium (0.77), le platine (0.71), le nickel (0.68) et enfin, le molybdène (0.55). La solution à ce problème consiste à ajouter un "absorbeur" afin de recueillir le maximum du flux incident provenant du laser et de retransmettre la

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

chaleur à l'échantillon par conduction. De ce fait, l'absorbeur doit avoir une réflectivité la plus faible possible, une bonne conductivité thermique et être thermiquement stable. Le candidat idéal aurait été un absorbeur en carbure de silicium (SiC). Ce matériau, outre son excellente stabilité thermique, est aussi un bon conducteur de la chaleur (300 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 27°C et 110 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 700°C contre 400 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 27°C pour le cuivre) et sa réflectivité est inférieure à 0.2 à 808 nm. Cependant, une étude [L. Baud, 1995] révèle que de nombreux métaux peuvent réagir avec le carbure de silicium pour donner :

- des siliciures avec, par exemple, Pd, Ni, Pt et Co.
- des siliciures et des carbures avec W, Mn, Fe et Cr, voire des carbosiliciures avec Mo, Ti, Zr et Ta.

Une absence de réactivité est toutefois à noter avec Au, Ag et Re pour une température inférieure à 1000°C.

Dans le cadre de nos premières expériences (réactions d'hydrogénation), la solution finalement retenue consiste en un absorbeur en molybdène, fréquemment utilisé pour réaliser des porte-échantillons pour la diffraction (caractère amorphe de Mo) et l'ultra-vide. Le molybdène présente l'avantage d'être compatible avec beaucoup de matériaux nous intéressant et sa réflectivité, bien que peu favorable, reste acceptable. Un autre point fort est qu'il est facilement usinable. Nous avons tiré parti de cette propriété pour réaliser un "piège à photons" et augmenter ainsi le rendement de l'absorbeur. Le piège à photons consiste à usiner une série de puits relativement étroits et profonds dans lesquels le faisceau laser se réfléchit plusieurs fois sans possibilité de ressortir : le rayonnement lumineux est ainsi piégé.

Au final, la chaîne complète permettant de chauffer l'échantillon est représentée sur la figure 2.13. L'ensemble échantillon + absorbeur est fixé sur un porte-échantillon transférable en molybdène ("*molybloc*"). Les figures (b) et (c) permettent de comparer une pièce "classique" en molybdène au piège à photons usiné sur l'absorbeur, sous deux angles de vue différents. En incidence rasante (b), les deux surfaces réfléchissent la lumière de façon similaire. En revanche, en incidence normale, la lumière est en très grande partie absorbée par la pièce usinée qui apparaît beaucoup plus sombre que la surface lisse.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

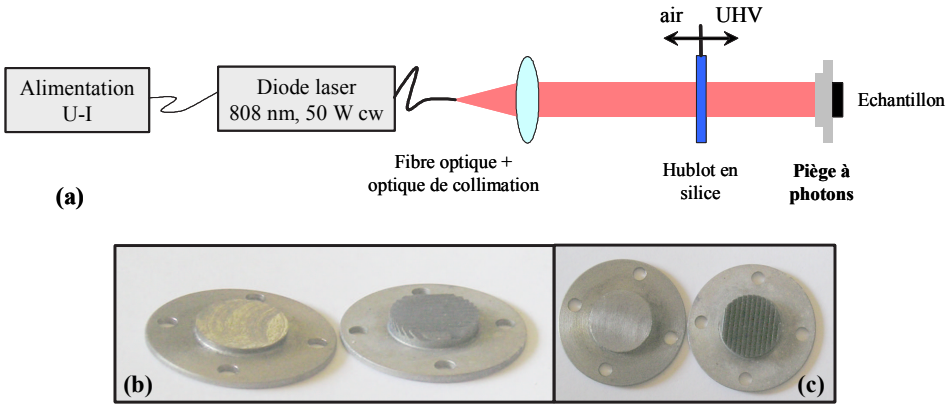


Fig. 2.13 : *(a) Schéma de principe du chauffage de l'échantillon par un laser à diodes de 50 W continus. Vue de côté (b) et vue de dessus (c) du piège à photons en molybdène comparé à un support en molybdène non usiné (à gauche sur les photographies).*

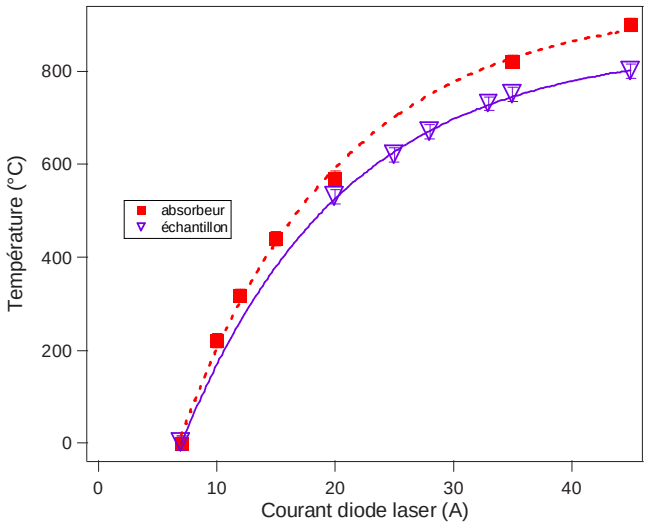


Fig. 2.14 : *Température mesurée sur l'absorbeur en molybdène et sur l'échantillon (ici, alliage monocristallin $Pd_8Ni_{92}(110)$) en fonction du courant fourni au laser à diodes. La température de l'absorbeur a été mesurée avec un thermocouple et celle de l'échantillon, avec un pyromètre infrarouge. Les barres d'erreur sont de la taille des symboles dans les deux cas.*

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

L'efficacité du chauffage a été testée en fonction de la puissance fournie au laser ; les résultats sont donnés sur la figure 2.14. Il apparaît que pour la puissance maximale délivrée par le laser à diodes, la température de l'échantillon atteint environ 800°C.

2.3 Test de réactivité catalytique

La réaction d'hydrogénation sélective du 1,3-butadiène a été choisie comme réaction-test pour toutes nos expériences de réactivité suivies *in situ* par diffraction X. Ainsi, elle a également servi à évaluer les performances de notre nouveau dispositif.

2.3.1 Intérêt expérimental

Cette réaction a déjà été utilisée lors du suivi, par diffraction X de surface, de l'évolution de la surface de l'alliage massif $Pd_8Ni_{92}(110)$ en cours de réaction [Saint-Lager et al., 2005]. Du point de vue de la diffraction X, les réactifs et les produits intervenant dans l'hydrogénation sélective du butadiène présentent l'intérêt de ne pas interagir avec le faisceau de rayons X. Ce n'est pas le cas, par exemple, des molécules de CO en présence d'or (111) [Peters et al., 2000]. Par ailleurs, nous avons pu constater que le suivi de la réaction est assez aisé puisque l'activité de la surface étudiée est suffisamment grande pour observer la transformation des molécules réactives dans notre réacteur à une échelle de temps raisonnable (quelques heures).

2.3.2 Aspects expérimentaux

La réaction d'hydrogénation sélective du 1,3-butadiène est une réaction conduisant à deux types de produits en fonction du degré d'hydrogénation. En effet, partant du 1,3-butadiène (C_4H_6), une première hydrogénation conduit à l'obtention de butènes (C_4H_8). A ce stade, tous les isomères sont formés (but-1-ène, *trans*-but-2-ène et *cis*-but-2-ène). Ces derniers peuvent être hydrogénés à leur tour pour donner du butane (C_4H_{10}). Le butane est un produit indésirable lors de cette réaction. Ainsi, il est nécessaire de trouver des

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

catalyseurs sélectifs capables de convertir la totalité du butadiène en butènes sans que la production du butane ne démarre. La réaction globale s'écrit :

$$C_4H_6 + 2H_2 \quad \longrightarrow \quad C_4H_8 + H_2 \quad \longrightarrow \quad C_4H_{10} \tag{2.11}$$

La cinétique de cette réaction sur des catalyseurs à base de palladium indique qu'elle est d'ordre un par rapport à l'hydrogène, c'est-à-dire que l'activité est proportionnelle à la pression partielle d'hydrogène. En revanche, la vitesse de réaction ne dépend pas de la pression partielle de 1,3-butadiène (ordre zéro). Ainsi, le mélange réactif (butadiène + hydrogène) est réalisé dans une stoechiométrie $1 : x$, avec $x \gg 1$, afin de consommer ainsi tout le butadiène présent en quelques heures. Le mélange est préparé dans un circuit de gaz indépendant et est ensuite introduit dans la chambre. La pression dans le réacteur est typiquement de l'ordre de 10 mbar (1 mbar au minimum) et la réaction a lieu en mode statique (volume d'environ 6 L). Une vanne micrométrique assure une fuite d'environ 10^{-7} mbar vers le spectromètre de masse qui permet l'identification et la quantification des espèces présentes. Le paragraphe suivant décrit brièvement le principe de la spectrométrie de masse ainsi que le traitement des données obtenues par cette technique.

2.3.3 Principe de la spectrométrie de masse

De manière schématique, le fonctionnement d'un spectromètre de masse peut être décrit par les étapes suivantes :

- production d'ions à partir de l'échantillon à analyser,
- séparation de ces ions en fonction de leur rapport m/e (masse/charge),
- détection,
- expression des ions en fonction de leur quantité respective.

Couramment, l'ionisation des molécules à analyser est réalisée par bombardement électronique à partir d'un filament chauffé. En général, le taux d'ionisation des molécules est relativement faible (voisin de 1%). L'énergie des liaisons chimiques étant plus faible que le potentiel d'ionisation des molécules, celles-ci sont ionisées mais également fragmentées. La

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

fragmentation des molécules intervient suivant des mécanismes bien déterminés, propres à chaque espèce chimique, conduisant ainsi à un spectre de masse caractéristique de la molécule initiale. Après ionisation et fragmentation, les ions sont séparés par un champ électrique ou magnétique en fonction de la valeur de m/e. Dans notre cas, l'ionisation se fait par impact électronique et la détection est assurée par un filtre quadrupolaire.

La figure 2.15 représente les spectres de masse du butane et du 1-butène. Dans le cas des alcanes linéaires, la fragmentation est caractérisée par la perte d'un groupement méthyle -CH3, conduisant ainsi à des fragments de rapport m/e = M - 15 avec M, la masse molaire de l'alcane. Ainsi, pour le butane, le fragment majoritaire est trouvé pour $m/e = 43$. L'ionisation des alcènes conduit très souvent à l'obtention d'un carbocation allylique (fragment de $m/e = 41$).

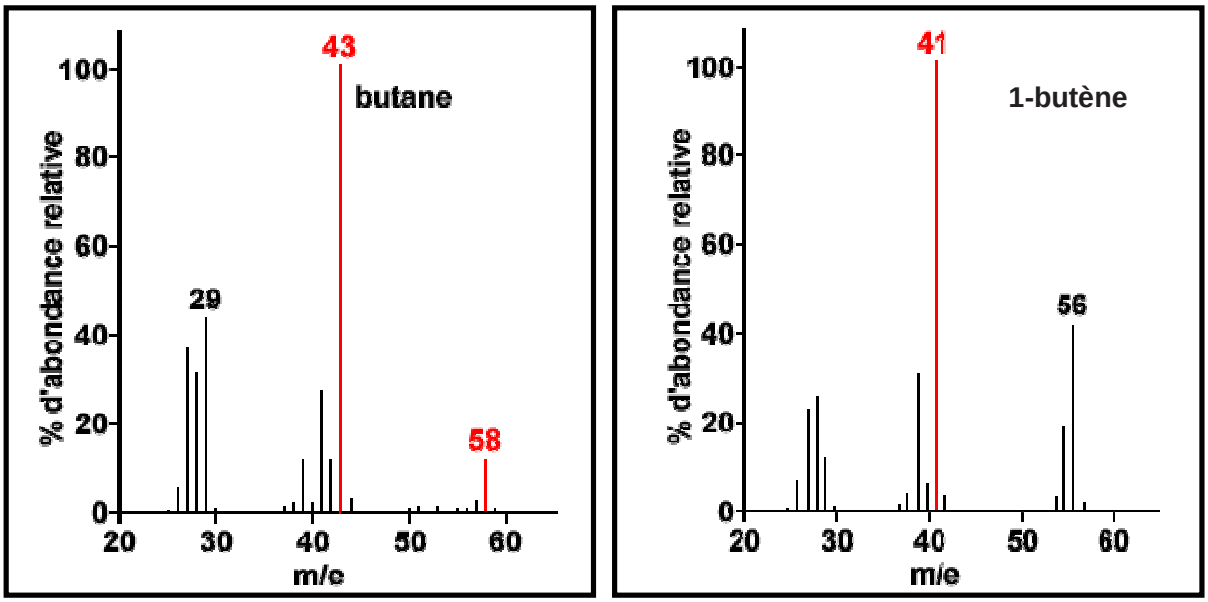


Fig. 2.15 : ***Spectres de masse du butane (M = 58 g.mol^{-1}) et du 1-butène (M = 56 g.mol^{-1}) donnant l'abondance relative des fragments issus de l'ionisation. D'après*** *http : //www.rocler.qc.ca/pdubreui/masse/Ms1/spectro_masse1.html*

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Dans le cas de l'hydrogénation sélective du butadiène, le suivi des pics $m/e = 54$, 56 et 58, correspondant respectivement au butadiène, aux butènes et au butane, est effectué. Les produits de fragmentation majoritaires sont également suivis ($m/e = 39$, 41 et 43). La réalité est en fait assez complexe puisque le butadiène, les butènes et le butane contribuent tous aux pics de $m/e = 39$, 41 et 43. Toutefois, les contributions de chacun des gaz à ces pics sont connues et reportées dans le tableau 2.3.

Masse	1,3-butadiène	1-butène	*trans* 2-butène	*cis* 2-butène	butane
39	100	31.5	31.1	31.4	13.6
41	11	100	100	100	28.5
43	—	0.09	—	0.05	100

Tab. 2.3 : ***Intensités relatives des pics 39, 41 et 43 pour le 1,3-butadiène, les butènes et le butane. D'après [Cornu et al., 1979]***

L'étude du tableau montre que pour les butènes, la différenciation des trois isomères n'est pas possible par spectrométrie de masse. Le tableau indique également que le pic de $m/e = 43$ est représentatif presque uniquement de la quantité de butane présente dans le mélange. Enfin, en plus des contributions à chaque pic, il faut également prendre en compte des coefficients de "sensibilité" propres à chaque espèce (ici, butadiène, butènes et butane) rendant compte de l'ionisation plus ou moins facile d'une molécule donnée par le spectromètre de masse.

2.3.4 Premiers tests de réactivité sous faisceau X

Afin de tester le réacteur, nous avons choisi de reproduire une expérience conduite par notre équipe sur la ligne ID03 disposant d'une chambre "haute pression" adaptée pour les monocristaux.

Cette expérience a pour objectif de suivre l'évolution de la surface de l'alliage $Pd_8Ni_{92}(110)$ au cours de la réaction d'hydrogénation sélective du butadiène en présence de quelques

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

millibars de mélange réactif (rapport H_2 : C_4H_6 = 8 : 1). Cette surface d'alliage s'avère être environ vingt fois plus réactive que celle de Pd(110), elle-même déjà très performante pour cette réaction [Michel et al., 1998].

Le plan de surface de cet alliage est très riche en palladium (81% at.) du fait de la ségrégation de ce dernier. Cet enrichissement génère une forte contrainte au niveau des atomes de palladium qui se réorganisent pour former une reconstruction (N×1) avec N = 5 ou 6. La structure atomique a été résolue par diffraction X et la réactivité de la surface a été trouvée négligeable juste après un bombardement ionique confirmant ainsi le rôle joué par les atomes de palladium contraints dans l'amplification de l'activité catalytique [Saint-Lager et al., 2005]. Par ailleurs, les modifications de la surface, observées pendant la réaction d'hydrogénation, étaient comparables à celles engendrées par une exposition à l'hydrogène seul, dans les mêmes conditions de pression. Cependant, seuls les changements se produisant le long de la direction $[1\bar{1}0]$ des rangées denses avaient été enregistrés. Le test du réacteur a ainsi permis de confirmer le rôle des atomes de palladium contraints à la surface dans l'activité de cet alliage, mais également de montrer clairement, en explorant plus largement le réseau réciproque, que l'effet observé au cours de la réaction ne se limitait pas à celui mis en évidence en présence d'hydrogène seul.

La figure 2.16 présente les résultats obtenus lors du premier test du réacteur sous faisceau X à l'ESRF. La courbe du haut montre la progression de la réaction d'hydrogénation du butadiène en fonction du temps écoulé. Quatre phases peuvent être distinguées et décrites comme suit :

- les phases 1 et 2 correspondent à la transformation du 1,3-butadiène en butènes. La réaction s'est avérée très lente à température ambiante (phase 1) ; l'échantillon a donc été chauffé à 200°C afin d'accélérer le processus (phase 2).
- les phases 3 et 4 témoignent de la formation du butane à partir des butènes. L'échantillon se trouve toujours à 200°C lors de la phase 3, mais le chauffage a été coupé pendant la phase 4.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

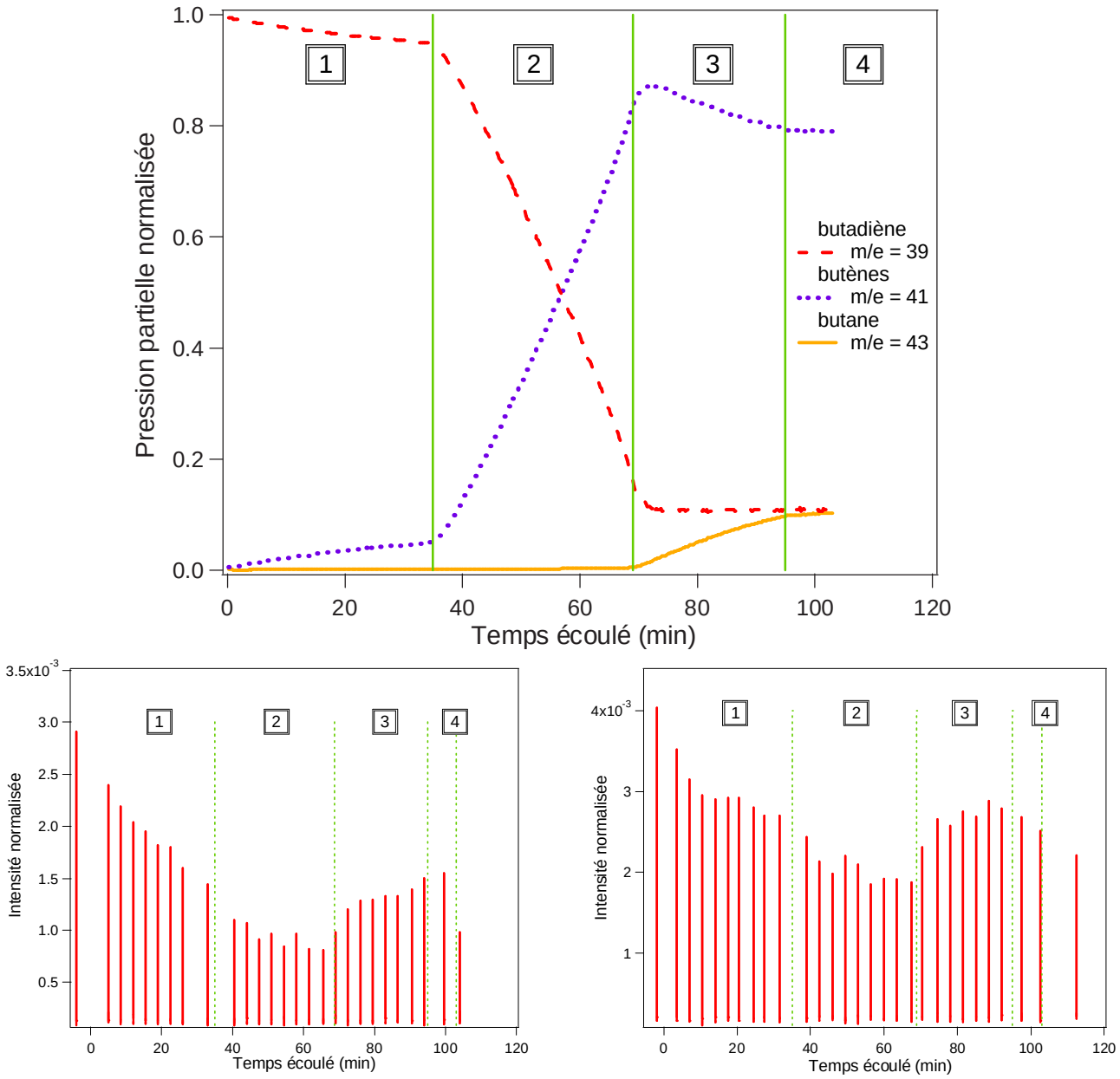


Fig. 2.16 : *Haut :* ***Hydrogénation du 1,3-butadiène suivie par spectrométrie de masse. La pression totale est de 7 mbar et le rapport H_2 : C_4H_6 est égal à 8 : 1.*** *Bas :* ***Evolution de l'intensité diffusée en (0 $\bar{1}$ 0.03) et en (1 0 0.03) en fonction du temps écoulé depuis l'introduction du mélange réactif.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

La surface de l'alliage $Pd_8Ni_{92}(110)$ est relativement sélective puisque la formation du butane commence après que la quasi-totalité du butadiène a été consommée. L'effet de la température est aussi mis en évidence : la réaction s'accélère en chauffant au-dessus de la température ambiante. Enfin, la durée de transformation du 1,3-butadiène en butènes est courte : de l'ordre de 70 minutes en incluant le début de la réaction à température ambiante.

Les deux courbes du bas de la figure 2.16 montrent l'évolution des pics de surface $(0\ \bar{1}\ 0.03)$ et $(1\ 0\ 0.03)$ pendant la réaction d'hydrogénation du butadiène. Ces deux pics, situés à mi-chemin entre deux pics de Bragg du substrat, sont le reflet du changement de comportement de la surface du catalyseur suivant les deux directions perpendiculaires [001] et $[1\bar{1}0]$, respectivement. Les quatre phases identifiées pendant la réaction sont également repérées. Le comportement des deux pics de surface est sensiblement identique. Durant la première étape de la réaction correspondant à l'hydrogénation du butadiène, une perte d'intensité des pics de surface est perçue immédiatement après l'introduction du mélange et se poursuit ensuite de façon continue jusqu'à une stabilisation sensible peu avant la fin de la phase 2. Lorsque la deuxième étape de la réaction démarre (phase 3 : production du butane), l'intensité des pics de surface augmente de nouveau jusqu'à l'arrêt de la réaction (peu après 100 minutes). Sur les deux courbes, le dernier spectre a été enregistré après pompage du mélange, dans une pression résiduelle de l'ordre de 3.10^{-7} mbar.

La mise en parallèle de la courbe de réactivité et de l'évolution de l'intensité des pics de surface montre clairement qu'il existe une corrélation entre les modifications de la surface, dues à l'adsorption des molécules réactives, et les deux étapes d'hydrogénation successives. L'hydrogène seul donne le même comportement pour la direction parallèle aux rangées denses $[1\bar{1}0]$ alors que son effet sur la direction perpendiculaire [001] est négligeable par rapport à celui observé pendant la réaction.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Ces premiers tests du réacteur sous faisceau X nous ont permis de valider la partie "chambre de réactivité". La précision de la mécanique, la possibilité de préparer une surface en ultra-vide puis de mettre en oeuvre une réaction et de la suivre par spectrométrie de masse ont été testées et validées. Enfin, l'objectif de pouvoir suivre simultanément la réaction par diffraction X de surface a été atteint. Nous avons ainsi pu apporter des éléments nouveaux sur le suivi de l'hydrogénation sélective du 1,3-butadiène à la surface de l'alliage $Pd_8Ni_{92}(110)$.

2.4 Microscopie à effet tunnel

L'étude par microscopie à effet tunnel (*STM*) des dépôts d'or sur palladium a été réalisée à l'*Institut für Physikalische und Theoretische Chemie* de l'université de Bonn dans le cadre d'une collaboration. Les caractéristiques du microscope utilisé à cette fin sont présentées plus en détail au chapitre 3. La description qui suit se limite à un rappel des principes généraux de la technique.

Inventé en 1981, le microscope à effet tunnel a valu le prix Nobel de physique à ses deux inventeurs, Gerd Binnig et Heinrich Rohrer en 1986 (pour moitié avec Ernst Ruska, pour le premier microscope électronique). Le microscope à effet tunnel exploite la nature ondulatoire des électrons ; la mécanique classique ne permettant pas d'en expliquer le principe. Ce dernier repose sur le fait qu'en mécanique quantique, il existe une probabilité non nulle qu'une particule (ici, un électron) d'énergie inférieure à la hauteur d'une barrière de potentiel puisse la traverser par effet tunnel. Ainsi, une pointe métallique (W ou PtIr, le plus souvent) fine à l'échelle atomique est amenée au voisinage très proche de la surface à étudier grâce à des transducteurs piézoélectriques. La faible distance qui sépare alors l'échantillon et la pointe (quelques angströms) permet le recouvrement de leurs fonctions d'onde électronique. L'application d'une tension (*bias voltage*) dont la valeur est choisie par l'utilisateur, permet aux électrons de franchir la barrière de potentiel (le plus

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

souvent, vide ou air) par effet tunnel. Les électrons vont passer de la pointe à l'échantillon (remplissage des états électroniques "vides" de l'échantillon) ou de l'échantillon à la pointe (déplétion des états électroniques occupés de l'échantillon) en fonction du signe de la tension appliquée. Le courant tunnel résultant est de quelques picoampères à quelques nanoampères. Différents modes de fonctionnement existent :

- courant constant : dans ce cas, le courant tunnel est maintenu constant par la boucle de rétroaction pendant toute la durée du balayage de la surface. De ce fait, la distance pointe-échantillon est constante.
- hauteur constante : cette fois, la sonde balaye la surface à une "altitude" constante et les variations du courant tunnel sont enregistrées.
- spectroscopiques, du type I(V), I(z), dI/dV et dI/dz.

Le succès de Binnig et Rohrer est étroitement lié aux progrès réalisés d'une part en électronique (possibilité de balayage d'une sonde à des distances très proches de la surface, typiquement de l'ordre du nanomètre) et d'autre part, en détection et régulation de courants très faibles (de l'ordre du nanoampère).

Un STM peut fonctionner en ultra-vide, dans des liquides ou à pression ambiante. Beaucoup de travaux à ce jour ont été réalisés en ultra-vide car les surfaces conductrices nécessitent souvent d'être préparées dans ces conditions. L'obtention de la résolution atomique est entre autre liée à la qualité de la pointe utilisée. Des pointes en tungstène de bonne qualité sont généralement obtenues par voie électrochimique. Lors de l'imagerie de la surface, une impulsion de tension (*pulse*) permet souvent d'améliorer la qualité des images en transférant une infime quantité d'atomes de la surface sur l'apex de la pointe. Le cas idéal étant d'avoir un seul atome de l'échantillon par lequel va transiter une grande partie du courant tunnel.

La nature de plus en plus exigeante des études réalisées a conduit à la réalisation de STM à température variable. De ce fait, de nouveaux champs d'investigation ont été ouverts, tels que l'étude de processus cinétiques au-delà de la température ambiante ou la manipulation d'atomes rendue possible par la diminution de leur mobilité.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

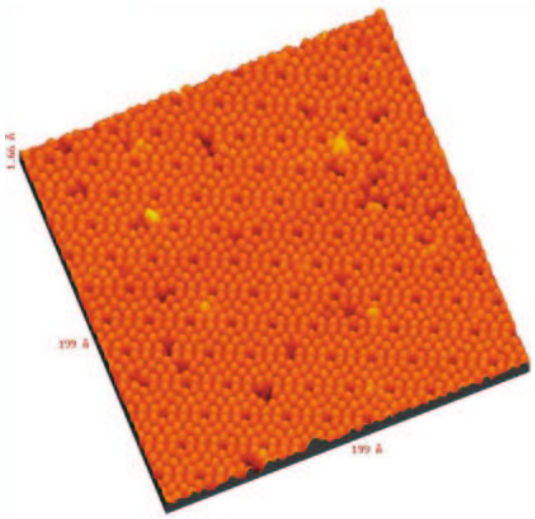


Fig. 2.17 : ***Image STM de la surface (111) du silicium reconstruit (7×7) réalisée avec une tension positive (d'après Z.*** Zang ***et B.*** Orr***, université du Michigan, http ://www.rhk-tech.com/hall/si-7x7.html).***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Bibliographie

[L. Baud, 1995] L. Baud, *Etude des interactions métal/SiC. Application à la réalisation de contacts ohmiques pour les dispositifs électroniques en carbure de silicium*, Thèse INPG (1995)

[Baudoing-Savois et al., 1999] R. Baudoing-Savois, G. Renaud, M. De Santis, A. Barbier, O. Robach, P. Taunier, P. Jeantet, O. Ulrich, J.P. Roux, M.C. Saint-Lager, A. Barski, O. Geaymond, G. Bérard, P. Dolle, M. Noblet, A. Mougin, A new UHV diffractometer for surface structure and real time molecular beam deposition studies with synchrotron radiations at ESRF, *Nucl. Instr. Meth. B 149* (1999) p. 213

[Bloch, 1985] J. M. Bloch, Angle and index calculations for a z-axis X-ray diffractometer, *J. Appl. Cryst. 18* (1985) p. 33

[Cornu et al., 1979] A. Cornu, R. Massot, *Compilation of mass spectral data*, Ed. Heyden and sons (1979)

[Evans-Lutterodt et al., 1995] K. W. Evans-Lutterodt, M.-T. Tang, Angle calculations for a '2+2' surface X-ray diffractometer, *J. Appl. Cryst. 28* (1995) p. 318

[Feidenhans'l, 1989] R. Feidenhans'l, Surface structure determination by x-ray diffraction, *Surf. Sci. Rep. 10* (1989)

[Guinier, 1964] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Editions Dunod (1964) 3ème édition

[Henzler, 1985] M. Henzler, *Dynamical phenomena at surfaces, interfaces and superlattices*, Springer Series in Surface Sciences, vol. 3, Ed. F. Nizzoli, K.H. Rieder, R.F.

Willis, Springer Verlag (1985) p. 14 et suivantes

[Hercules, 1994] *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies*, Volume 1 Theory, instruments and methods, Editions EDP Sciences - Springer Verlag (1994), en particulier chapitre 9, Diffuse scattering par M. Lambert

[Kuhrs et al., 2001] C. Kuhrs, M. Swoboda, W. Weiss, Single-crystal flow reactor for studying reactivities on metal oxide model catalysts at atmospheric pressure to bridge the pressure gap to the adsorption properties determined under UHV conditions, *Top. Catal. 15*, volume 1 (2001) p. 13

[Michel et al., 1998] A.C. Michel, L. Lianos, J.L. Rousset, P. Delichère, N.S. Prakash, J. Massardier, Y. Jugnet, J.C. Bertolini, Surface characterization and reactivity of Pd_8Ni_{92}(111) and (110) alloys, *Surf. Sci. 416* (1998) p. 288

[Palik, 1985] E.D. Palik, *Handbook of optical constants of solids*, Vol. I et II, Academic Press (1985)

[Peters et al., 2000] K.F. Peters, P. Steadman, H. Isern, J. Alvarez, S. Ferrer, Elevated-pressure chemical reactivity of carbon monoxide over Au(111), *Surf. Sci. 467* (2000) p. 10

[Renaud, 1998] G. Renaud, Oxide surfaces and metal/oxide interfaces studied by grazing incidence X-ray scattering, *Surf. Sci. Rep. 32*, volume 1-2 (1998) p. 5-90

[Renaud et al., 2003] G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, F. Leroy, J. Jupille, Y. Borensztein, C. Henry, J.-P. Deville, F. Scheurer, J. Mane-Mane, O. Fruchart, Real-time monitoring of growing nanoparticles, *Science 300* (2003) p. 1416

[Robinson, 1991] I.K. Robinson, *Handbook on synchrotron radiation,* volume 3, chapitre 7 Surface cristallography, Elsevier Science Publishers (1991)

[Saint-Lager et al., 2005] M.-C. Saint-Lager, Y. Jugnet, P. Dolle, L. Piccolo, R. Baudoing-Savois, J.C. Bertolini, A. Bailly, O. Robach, C. Walker, S. Ferrer, Pd_8Ni_{92}(110) surface structure from surface X-ray diffraction. Surface

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

evolution under hydrogen and butadiene reactants at elevated pressure, *Surf. Sci. 587* (2005) p. 229

[Vlieg, 1997] E. Vlieg, Integrated intensities using a six-circle surface X-ray diffractometer, *J. Appl. Cryst. 30* (1997) p. 532

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Chapitre 3

Dépôts d'or sur palladium (110)

3.1 Contexte de l'étude 75

3.2 Cadre expérimental 78

3.3 Préparation et caractérisation du substrat de palladium . . . 83

3.4 Croissance de l'or sur le palladium autour de la température ambiante 85

3.5 Reconstructions observées en fonction de (θ_{Au}, T_r) 90

3.6 Morphologie des dépôts en fonction de la température de recuit 99

3.7 Conclusion 112

Bibliographie du chapitre 3 113

Dans le cadre de cette étude, l'évolution de films d'or de 0.3 MC à 2.5 MC déposés sur Pd(110) a été étudiée par diffraction X de surface ainsi que par microscopie à effet tunnel en fonction de la température de recuit (de 130 à 420°C). Les expériences de diffraction X de surface (DXS) ont eu lieu sur la ligne BM 32 à l'ESRF (diffractomètre SUV). Celles de STM ont été réalisées en collaboration avec Marko Kralj[1] à l'*Institut für Physikalische und Theoretische Chemie* de Bonn. La combinaison de ces deux techniques a permis d'explorer un grand nombre d'épaisseurs de dépôt ainsi que de corréler pour certains d'entre eux les résultats obtenus par chacune des techniques. Cette étude a bénéficié des atouts propres à chaque technique : sensibilité du STM à la structure et à la morphologie de la couche de surface et possibilité de sonder différentes échelles de profondeur avec la DXS. Le STM a également permis de déceler des zones reconstruites peu nombreuses et de faibles dimensions. En revanche, la DXS a été indispensable pour étudier la mise-en-ordre des films d'or, leur relation d'épitaxie par rapport au substrat, l'étendue moyenne des reconstructions ainsi que la structure à l'échelle de plusieurs plans.

Ce chapitre est constitué de sept parties différentes. Afin de toujours faire ressortir la complémentarité entre les deux techniques pour les différents points abordés, les résultats provenant de la DXS et du STM sont présentés en parallèle. La première partie donne quelques éléments bibliographiques. Ensuite, les conditions expérimentales utilisées pour les expériences de diffraction et de microscopie à effet tunnel sont détaillées. Le troisième paragraphe décrit la méthode de préparation du substrat de palladium (110) ainsi que sa caractérisation, principalement par STM. La croissance des dépôts d'or autour de la température ambiante est abordée dans la partie suivante. Viennent ensuite un paragraphe décrivant les différentes reconstructions observées ainsi que leur domaine d'existence (température de recuit et épaisseur d'or initialement déposée) puis un autre traitant de l'évolution de la morphologie des dépôts d'or en fonction de la température de recuit. Enfin, la dernière partie est une conclusion à cette étude.

[1] http ://www.thch.uni-bonn.de/wandelt/mkralj/index.htm

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

3.1 Contexte de l'étude

L'or et le palladium sont deux métaux cristallisant dans une structure CFC. La différence de paramètre de maille entre les deux éléments est de 4.9 % (a_{Au}=4.08 Å et a_{Pd}=3.89 Å d'après [Kittel, 1983]). D'un point de vue thermodynamique, l'or et le palladium sont miscibles à toute composition. Le diagramme de phase révèle l'existence de deux composés définis ordonnés : Au_3Pd et $AuPd_3$ qui ont été l'objet de nombreuses études expérimentales (voir chapitre 4). Un troisième composé AuPd pourrait exister pour une température inférieure à 100°C [ASM, 1996]. Une différence marquante est à noter entre ces deux métaux, et d'une manière plus générale entre les métaux 4d et 5d : les faces (110) propres des composés massifs 4d (tels que Rh, Pd, Ag) ne se reconstruisent pas [Diehl et al., 1985], [Wolf et al., 1987] alors que celles des métaux 5d (Ir, Pt, Au) sont stabilisées par une reconstruction (1×n) du type rangées manquantes (avec n=2, 3 le plus souvent). Ainsi, les reconstructions (1×2) et (1×3) de la surface de l'or massif (110) ont été très largement étudiées, notamment par LEED [Moritz et al., 1979], STM [Binnig et al., 1983] et diffraction X [Robinson, 1983] mais aussi théoriquement [Ho et al., 1987]. Quant à la surface (110) du palladium qui ne se reconstruit pas de façon spontanée, plusieurs études expérimentales et théoriques ont montré que des reconstructions pouvaient être induites par la présence de molécules de gaz fortement adsorbées. Ainsi, une reconstruction $c(2 \times 4)$-O apparaît en presence d'oxygène pour laisser place à une reconstruction métastable (1×2) en rangées manquantes après élimination de l'oxygène, à température ambiante [Tanaka et al., 1995]. L'hydrogène induit également des reconstructions (du type rangées manquantes ou rangées appariées) à la surface de Pd(110) [Cattania et al., 1983], [Ledentu et al., 1998], [Tománek et al., 1997].

Plusieurs études expérimentales et théoriques ont été menées sur le système Au/Pd(110). P.J. Schmitz a étudié, principalement par LEED et AES, l'évolution de la structure de films d'or en fonction de la quantité d'or déposée θ_{Au} et de la température de recuit T_r [Schmitz et al., 1991a] ; [Schmitz et al., 1991b]. Les gammes de température et de taux

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

de recouvrement en or explorées s'échelonnent de la température ambiante à 500°C et de 1 à 7 monocouches, respectivement. Différentes reconstructions ont été observées en fonction du couple (T_r, θ_{Au}). Les principales observations sont reportées dans le tableau 3.1. La structure (1×1) est observée pour des dépôts inférieurs à 1.5 MC, quelque soit la température. Elle est également présente à -140°C (130 K, la température du dépôt) et à "haute" température. La valeur de cette dernière est fonction de la quantité d'or déposée. Ainsi, pour 1.5 MC, la réapparition de la structure (1×1) se situe vers 260°C alors qu'entre 2 et 7 MC, le retour à une structure (1×1) s'effectue vers 500°C. A température proche de l'ambiante (40°C), la structure (1×1) laisse place à un mélange de domaines reconstruits (1×2) et (1×3) en rangées manquantes. La reconstruction (1×2) devient très majoritaire à partir de 370°C pour des dépôts de 2 à 7 MC. Les auteurs rapportent également un mode de croissance du type Stranski-Krastanov avec une épaisseur critique d'or de 2 MC. Les structures obtenues après dépôt à -140°C ou à température ambiante sont identiques, indiquant que la température du substrat de palladium n'influe pas sur le mode de croissance de l'or dans cette gamme de température. Enfin, ils observent l'amorce de l'interdiffusion des atomes d'or et de palladium dès 230°C ; phénomène accentué lorsque la température de recuit augmente.

θ_{Au} (MC)	Séquence structurale observée lorsque T_r augmente
$\theta_{Au} < 1.5$	(1×1)
$\theta_{Au} \approx 1.5$	$(1 \times 1) \xrightarrow{40°C} (1 \times z) \xrightarrow{260°C} (1 \times 1)$
$2 \leq \theta_{Au} < 7$	$(1 \times 1) \xrightarrow{40°C} (1 \times z) \xrightarrow{370°C} (1 \times 2) \xrightarrow{500°C} (1 \times 1)$

Tab. 3.1 : ***Structures observées après dépôt d'or sur Pd(110) en fonction de la température de recuit T_r et du taux de recouvrement initial en or θ_{Au}. $(1 \times z)$ indique un mélange de domaines (1×2) et (1×3) ; z variant de 2 à 3 avec θ_{Au} augmentant. D'après [Schmitz et al., 1991a]***

Par la suite, ces travaux ont servi de point de départ à une étude structurale par LEED d'un dépôt d'or de l'ordre de 2 MC recuit à 370°C [Kaukasoina et al., 1994]. La principale

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

caractéristique structurale rapportée est une reconstruction (1×2) en rangées manquantes engendrant une perturbation dans les plans atomiques sous-jacents :

- appariement des rangées (0.1 Å) dans le deuxième plan atomique,
- déplacement vertical ("*buckling*"), de l'ordre de 0.07 Å, des atomes du troisième plan atomique,
- relaxation des trois premières distances entre plans atomiques, avec notamment une contraction de celle séparant les deux premiers plans de surface (-6.6 % par rapport au paramètre de maille du substrat de Pd(110) suivant cette direction).

Etant donné la température de recuit relativement élevée du dépôt, les atomes d'or et de palladium ont déjà commencé à interdiffuser et le profil de concentration en or depuis la surface jusqu'au substrat est le suivant : 100, 90, 36, 65, (35) % atomiques. Le pourcentage dans le cinquième plan, indiqué entre parenthèses, est incertain compte-tenu de la limite de sensibilité en profondeur du LEED.

Une étude expérimentale par MEIS a établi qu'à température ambiante et pour des épaisseurs allant jusqu'à 35 Å, l'or croît couche-par-couche sur le palladium (110), contredisant alors l'étude de P.J. Schmitz [Vos et al., 1992]. Cette croissance Franck-Van der Merwe s'accompagne de la relaxation de la contrainte épitaxiale via l'établissement d'un réseau de dislocations. La relaxation de la contrainte n'est pas isotrope et s'opère plus rapidement suivant la direction [111].

Enfin, un travail théorique a porté sur l'étude de la stabilité relative des différentes reconstructions en fonction de la température et de la quantité d'or déposée [Nieminen, 1997]. Les auteurs calculent l'énergie libre de surface excédentaire en fonction de la température pour différentes épaisseurs de dépôt et plusieurs reconstructions. Pour des dépôts de 1.5 MC, ils trouvent que la reconstruction (1×2) est énergétiquement moins coûteuse que la reconstruction (1×1) de -273 à 130°C. En revanche, au-delà de 130°C, les deux reconstructions ont une énergie de surface équivalente. Pour un dépôt de 2 MC, la séquence structurale suivante est observée en fonction de la température : $(1\times1)\xrightarrow{-73°C}(1\times n)\xrightarrow{-23°C}(1\times2)\xrightarrow{77°C}(1\times3)\xrightarrow{197°C}(1\times1)$, avec $(1 \times n)$, un mélange des trois reconstructions. Au-delà de 2 MC, les dépôts deviennent relativement coûteux en énergie sauf à

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

haute température (> 327°C). De ce fait, les auteurs excluent une croissance plan-par-plan pour ces taux de recouvrement. La limitation de cette étude est qu'elle ne considère quasiment jamais l'entropie de mélange due à une possible interdiffusion des atomes d'or et de palladium. Ceci n'est fait que pour le dépôt de 2 MC uniquement et conduit à la conclusion que la reconstruction (1×3) ne serait en fait pas une configuration stable dans la séquence précédemment citée.

3.2 Cadre expérimental

3.2.1 Diffraction X de surface

Le réseau cristallin du substrat de palladium (110) a servi à la construction du réseau réciproque. Le palladium cristallise dans un réseau CFC avec un paramètre de maille égal à 3.891 Å. Les vecteurs de base de la maille unitaire du réseau direct sont désignés par $\overrightarrow{a}$, $\overrightarrow{b}$ et $\overrightarrow{c}$ (respectivement, $\overrightarrow{a*}$, $\overrightarrow{b*}$ et $\overrightarrow{c*}$ dans le réseau réciproque). Par convention, les vecteurs $\overrightarrow{a}$ et $\overrightarrow{b}$ (de même que $\overrightarrow{a*}$ et $\overrightarrow{b*}$) se trouvent dans le plan de la surface du substrat. Les vecteurs $\overrightarrow{c}$ et $\overrightarrow{c*}$ sont orientés suivant la direction de la normale à la surface. Les normes des différents vecteurs valent : $|\overrightarrow{a}| = |\overrightarrow{c}| = 2.751$ Å et $|\overrightarrow{b}| = 3.891$ Å pour le réseau direct et $|\overrightarrow{a*}| = |\overrightarrow{c*}| = 2.284$ Å^{-1} et $|\overrightarrow{b*}| = 1.615$ Å^{-1} pour le réseau réciproque. Dans la suite, les indices de Miller utilisés pour désigner les réflexions sont notés h, k et l. La règle d'extinction est telle que les réflexions sont permises lorsque $h + k + l = 2n$ avec n entier. La figure 3.1 représente les réseaux réciproque et direct du substrat de palladium (110). La face (110) est anisotrope, de symétrie *p2mm* ; les directions $[1\bar{1}0]$ et [001] n'étant pas équivalentes en terme de vecteur-unité. La direction $[1\bar{1}0]$ est plus communément désignée sous le nom de direction des rangées denses.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

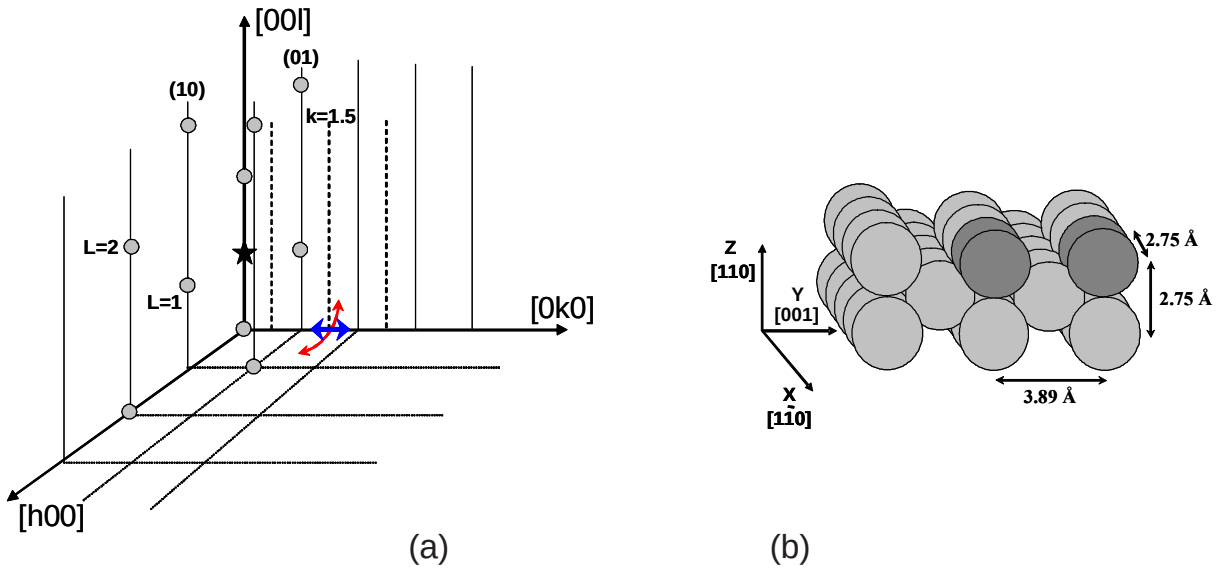


Fig. 3.1 : ***(a) Représentation de l'espace réciproque du substrat de Pd(110). Les cercles gris correspondent aux pics de Bragg du volume. Les lignes pleines schématisent les tiges de troncature perpendiculaires à la surface. Les lignes tiretées localisent les tiges de reconstruction observées lorsqu'une périodicité*** (1×2) ***est présente. Pour plus de clarté, seules quelques tiges de troncature et de reconstruction ont été représentées. L'étoile indique la position à laquelle les dépôts d'or ont été suivis (voir § 3.4). (b) Modèle de sphères dures de la surface (110) du palladium. La maille unitaire de surface est délimitée par les quatre atomes sombres.***

D'une façon générale, le vecteur de diffusion $\overrightarrow{q}$ peut être décomposé en deux vecteurs indépendants : une composante parallèle $\overrightarrow{q}_{\parallel}$ et une composante perpendiculaire $\overrightarrow{q}_{\perp}$. La première se trouve dans le plan de surface et est proportionnelle à $(2h^2 + k^2)^{1/2}$. La composante perpendiculaire est directement liée à la valeur de l'indice l. Ainsi, faire varier la valeur de $\overrightarrow{q}_{\perp}$ revient à étudier la modulation de l'intensité diffractée le long des tiges de troncature ou des tiges de reconstruction (quand elles existent). Deux types de balayages, couramment utilisés en DXS, sont également représentés sur la figure 3.1(a) à la position (0 1.5 0) du réseau réciproque (en fait, $l = 0$ jamais réalisé). La flèche fine correspond à un

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

balayage azimutal. Dans ce cas, l'échantillon effectue une rotation autour de la normale à sa surface ; $|\overrightarrow{q}_{\parallel}|$ restant constant. Ce type de balayage est aussi souvent appelé "*rocking scan*". Pour un scan azimutal réalisé à la position (h=0, k, l fixe), une petite variation angulaire $\Delta\omega$ (en radian) de l'angle azimutal peut être convertie en une variation en h, telle que $\Delta\ h = \frac{k\times\Delta\omega}{\sqrt{2}}$. Dans ce cas, cela revient à sonder la direction $[1\bar{1}0]$ du réseau direct. De même, pour un scan azimutal réalisé à la position (h, k=0, l fixe), une petite variation angulaire $\Delta\omega$ de l'angle azimutal peut être convertie en une variation en k, telle que $\Delta\ k = h \times \Delta\omega \times \sqrt{2}$. Cela revient alors à sonder la direction [001] du réseau direct. Enfin, la flèche épaisse correspond à un balayage radial. Le balayage s'effectue le long d'une direction $\overrightarrow{q}_{\parallel}$ donnée et $|\overrightarrow{q}_{\parallel}|$ varie. Dans l'espace réel, les tailles de domaines sont obtenues en prenant l'inverse de $\Delta\ h$ ou $\Delta\ k$ et en multipliant par la norme du vecteur suivant la direction concernée.

Les conditions expérimentales pour la diffraction X ont été choisies en fonction de plusieurs critères. Tout d'abord, l'énergie du faisceau incident a été fixée à 18 keV afin d'une part, de profiter d'un flux incident de photons optimum et d'autre part, de pouvoir accéder à des composantes perpendiculaires du vecteur de diffusion $q_{\perp}$ élevées. Compte-tenu du paramètre de maille du palladium, les tiges de troncature ont été mesurées jusqu'à $l = 2.25$. L'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon a délibérément été choisi supérieur à l'angle critique du palladium pour cette énergie ($\alpha_c = 0.207°$) afin de s'affranchir d'éventuelles relaxations mécaniques de la tête goniométrique pouvant causer des variations importantes de profondeur de pénétration des rayons X. La taille de l'empreinte du faisceau sur l'échantillon a également été prise en considération dans le choix de l'angle d'incidence conjointement avec celui des fentes se trouvant en amont de l'échantillon. Ainsi, un angle d'incidence de 1° et des fentes d'entrée horizontales (H) et verticales (V) telles que H×V = 0.2×1 mm^2 permettent d'avoir une empreinte de faisceau de l'ordre de la surface de l'échantillon. Les fentes situées juste devant le détecteur ont été choisies de façon à avoir une bonne résolution en $q_{\perp}$. Ainsi, elles ont été fixées à H×V = 1×6 mm^2. A partir de ces valeurs, il est possible de déterminer l'élargissement des pics dû uniquement aux réglages instrumentaux. Le calcul a été effectué à partir de celui développé

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

dans [Robach et al., 2000] et le résultat est donné sur la figure 3.2. Pour la tige (01), l'élargissement instrumental vaut 0.055°, soit 0.0007 en unité de h pour l=0.45. Pour la tige (10), il vaut 0.0395°, soit 0.001 en unité de k. Cette largeur instrumentale est surtout critique pour extraire des informations sur la taille des domaines cohérents (donc à priori étendus) à partir de la largeur de leur pic (en conséquence, étroits). En effet, l'élargissement instrumental sera souvent l'effet dominant la largeur des pics. Ici, une telle configuration conduit à une taille des domaines cohérents suivant les rangées denses dominée par la largeur instrumentale (voir figure 3.13).

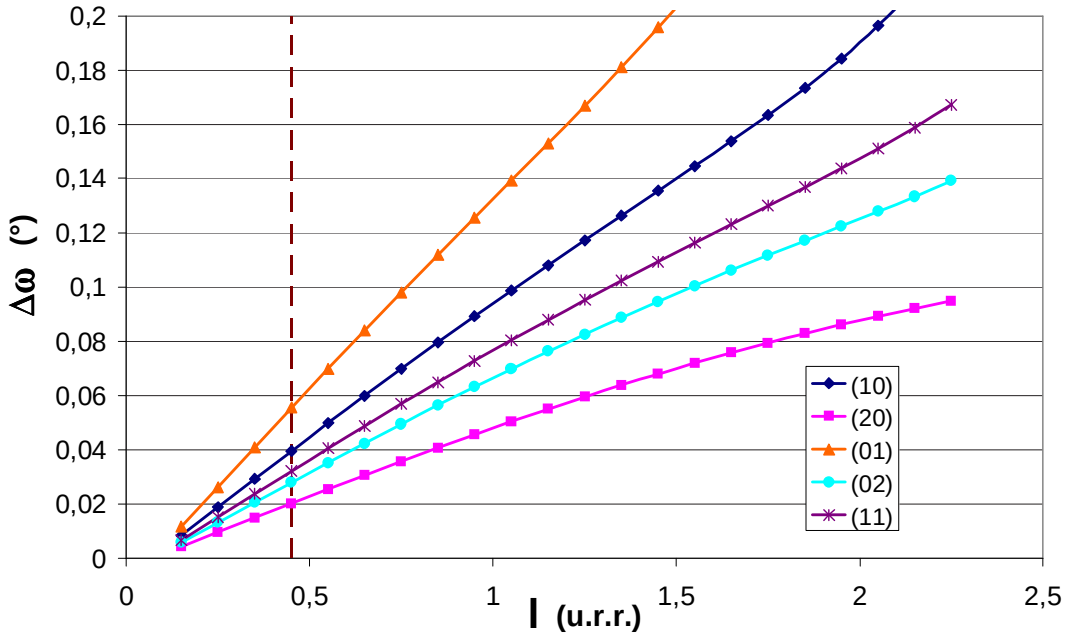


Fig. 3.2 : ***Elargissement instrumental des balayages azimutaux le long de différentes tiges de troncature pour des fentes de détection telles que $H\times V = 1\times 6$ mm^2. Le calcul a été effectué d'après [Robach et al., 2000]***

Deux types de source de dépôt ont été testés pour l'or. Tout d'abord, une source Knudsen portée à 1100°C a été employée pour évaporer l'or . Le principal inconvénient constaté est que cette source chauffe l'échantillon (80°C dans ce cas). L'effet de ce chauffage est illustré sur la figure 3.4. Finalement, l'or a été déposé à partir d'une source d'évaporation

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

par bombardement électronique avec contrôle du flux. Pour un flux donné, la vitesse de dépôt a été étalonnée avec une micro-balance à quartz. Les conditions d'évaporation sont ajustées afin d'avoir une vitesse de dépôt de l'ordre de 0.15 MC.min^{-1}. La température de l'échantillon est contrôlée par un pyromètre préalablement étalonné.

3.2.2 Microscopie à effet tunnel

La tête-scanner du microscope à effet tunnel (construit par M. Kralj) est basée sur le modèle développé par B.C. Stipe [Stipe et al., 1999]. Le STM se trouve dans une enceinte ultra-vide (pression de base de l'ordre de 10^{-11} mbar) par ailleurs équipée d'un spectromètre Auger, d'un spectromètre de masse et de toutes les techniques classiques de préparation des surfaces et des films minces (bombardement ionique, sources de dépôt, etc). De ce fait, l'élaboration et la caractérisation des films d'or sont possibles dans la même enceinte, sans exposer l'échantillon à l'air. L'or est déposé à partir d'une "boucle" en tungstène chauffée par effet Joule et contenant une goutte d'or. Le taux de recouvrement en or est étalonné avec le STM pour des épaisseurs inférieures à 1 MC puis extrapolé en fonction du temps de dépôt pour les épaisseurs supérieures. La vitesse de dépôt choisie est de l'ordre de 0.025 MC.min^{-1}. La température de l'échantillon est mesurée grâce à un thermocouple placé en contact direct avec l'arrière du cristal de palladium. L'interprétation de l'échelle de teintes des images présentées dans la suite consiste à considérer la teinte la plus claire comme correspondant au plan atomique de surface. La plus foncée correspond alors au plan atomique le plus "bas". Le traitement des images a été réalisé grâce au logiciel WSxM[2].

[2]http ://www.nanotec.es

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

3.3 Préparation et caractérisation du substrat de palladium

La préparation du substrat de palladium est relativement longue puisqu'elle inclut plusieurs cycles de quatre étapes successives :

- bombardement ionique avec des ions argon de quelques centaines d'eV (typiquement, 900 eV),
- recuit vers 500°C dans une atmosphère de 10^{-7} mbar d'oxygène pendant 20 minutes,
- oxydation à température ambiante pendant 5 minutes ($P_{O2} = 5\ 10^{-7}$ mbar),
- recuit à 830°C durant 10 minutes, en ultra-vide.

La propreté de la surface est contrôlée par spectroscopie Auger à l'inconvénient près que les raies Auger du palladium et du carbone se superposent (C_{KLL} à 272 eV et Pd_{MNN} à 279 eV). Ainsi, lors des expériences de STM, le signal du monoxyde de carbone désorbé a également été suivi par spectrométrie de masse pendant le recuit à 830°C. Les cycles sont stoppés lorsque ce signal n'évolue plus de manière significative.

Le substrat de palladium a également été préparé de façon plus simple en répétant seulement des cycles de bombardement ionique + recuit en ultra-vide. Le STM a permis de mettre en évidence l'impact de chacune des deux méthodes de préparation sur l'état de surface. La figure 3.3 permet de comparer les surfaces obtenues après plusieurs cycles de nettoyage incluant ou non un traitement à l'oxygène. Le mode de préparation incluant des traitements à l'oxygène permet d'obtenir des terrasses relativement larges (de l'ordre de 200 nm, voire plus) alors que la préparation sans traitement à l'oxygène conduit à une surface très riche en défauts et assez désorganisée du point de vue de l'orientation des terrasses les unes par rapport aux autres.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

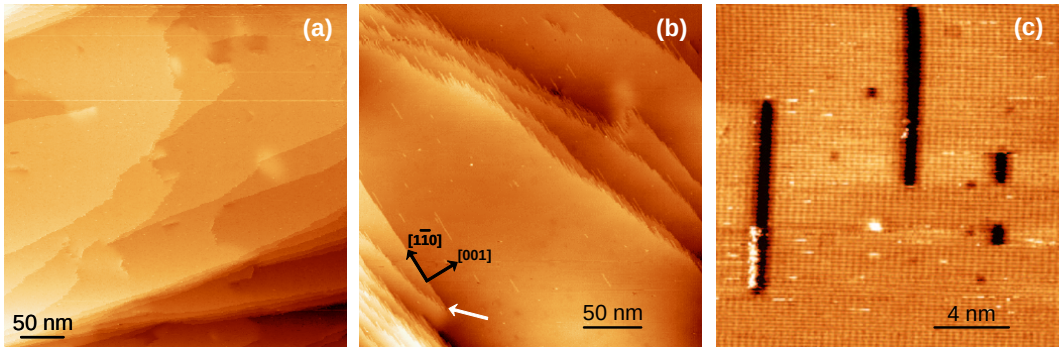


Fig. 3.3 : ***Images STM du substrat propre de Pd(110) préparé (a) sans traitement à l'oxygène (b) avec traitement à l'oxygène (1.3 V, 80 pA). Une dislocation-vis est indiquée par la flèche blanche. (c) Pd(110) à la résolution atomique après un traitement à l'oxygène (-7 mV, 150 pA). Les lignes noires sont des chaînes de lacunes orientées suivant la direction [1$\bar{1}$0] des rangées denses.***

Quelque soit le traitement choisi, il est à noter que les bords de terrasses ne présentent pas d'orientation préférentielle. Malgré cela, il a été possible de déterminer les orientations cristallographiques principales dans le plan de surface grâce à la considération suivante : les bords de terrasses parallèles à la direction des rangées denses [1$\bar{1}$0] sont relativement lisses. Ils prennent une apparence très irrégulière (c.-à-d. crantée) dès lors que leur orientation s'écarte de celle des rangées denses [Yagi-Watanabe et al., 2002]. Même pour la surface préparée dans des conditions optimales, le STM révèle un nombre de marches assez important. Les marches sont de hauteur monoatomique et peuvent avoir différentes origines : légère désorientation de la surface ("*miscut*"), conséquence des bombardements ioniques et des recuits, mais également présence de dislocations-vis (la flèche sur l'image 3.3 (b) en indique une). Les surfaces de métaux ont effectivement des densités de dislocations de l'ordre de 10^6 à 10^8 cm^{-2} favorisant l'apparition de marches au point de rencontre entre la surface et la ligne de dislocation [Somorjai, 1995]. La figure 3.3 (c) montre une image STM de la surface de Pd(110) à la résolution atomique. La périodicité du réseau atomique correspond à la structure (1×1) du Pd(110) avec une distance interatomique de

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

3.84 ± 0.07 Å suivant la direction [001] perpendiculaire aux rangées denses. Cette image met également en évidence l'existence de lacunes. Il s'agit en fait de "chaînes" de lacunes orientées suivant la direction des rangées denses. Leur forme est liée au mouvement fortement anisotropique des adatomes sur la surface [Yagi-Watanabe et al., 2002]. En effet, leur diffusion est facilitée le long des rangées denses alors qu'une barrière énergétique importante doit être franchie perpendiculairement aux rangées denses. Cette caractéristique reflète la géométrie même de la surface et nous permettra d'expliquer par la suite la morphologie des dépôts d'or.

3.4 Croissance de l'or sur le palladium autour de la température ambiante

Comme cela a été dit précédemment, la diffraction X est un outil puissant puisqu'elle permet le suivi *in situ* des dépôts, recuits ainsi que la caractérisation d'échantillons en atmosphère diffusante (présence d'une phase liquide ou gazeuse). Ici, elle a été mise à profit afin de suivre les dépôts d'or. En effet, l'évolution de l'intensité diffractée en un point de l'espace réciproque situé à mi-chemin entre deux pics de Bragg du substrat de palladium, le long d'une tige de troncature, renseigne sur la quantité d'or déposée. La tige de troncature la plus appropriée pour ce genre de suivi est la tige spéculaire (00), sensible exclusivement à l'empilement des plans atomiques perpendiculairement à la direction de croissance. Au fur et à mesure que la quantité d'or augmente sur la surface, les interférences entre les faisceaux diffractés aux interfaces vide/film et film/substrat sont alternativement constructives et destructives et conduisent ainsi à l'observation d'oscillations reliables à l'épaisseur du dépôt. La figure 3.4(a) montre le suivi de deux dépôts d'or réalisés à des températures différentes du substrat de Pd(110). La courbe de la figure 3.4(b) correspond au calcul du facteur de structure en fonction du nombre de monocouches d'or déposées.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Le calcul a été fait en faisant les hypothèses suivantes :

- la croissance de l'or sur le palladium se fait plan par plan,
- l'or croît en épitaxie sur le substrat de palladium. Ainsi, son paramètre de maille suivant la direction de croissance doit alors être supérieur à celui de l'or massif, du fait de la forte contrainte de compression subie dans le plan de croissance. Ce paramètre de maille $a_\perp$ est calculé suivant la relation [Feldman et al., 1988] $a_\perp = \frac{1+\nu}{1-\nu}(a_{Au} - a_{Pd}) + a_{Pd}$ avec ν, le coefficient de Poisson de l'or égal à 0.44[3].

Le facteur de structure se calcule d'après la relation suivante [Weschke et al., 1997] :

$$F = F_{Pd} + f_{Au}(\sum_{n=1}^{N-1} e^{inqd_{Au}} + \Theta e^{iNqd_{Au}}) \tag{3.1}$$

avec $(N-1)$, le nombre de plans d'or complets, Θ, le taux de recouvrement du N^{ième} plan et F_{Pd}, le facteur de structure du substrat de palladium considéré comme semi-infini suivant la direction perpendiculaire au plan de croissance.

$$F_{Pd} = \frac{f_{Pd}}{(1 - e^{iqd_{Pd}})} \tag{3.2}$$

En utilisant les relations 3.1 et 3.2 afin de trouver le taux de recouvrement Θ annulant le facteur de structure en $l = 1$, il vient :

$$\Theta_p = \frac{f_{Pd}}{2f_{Au}} \quad \text{pour un nombre de plans complets (N-1) pair} \tag{3.3}$$

$$\Theta_i = 1 - \frac{f_{Pd}}{2f_{Au}} \quad \text{pour un nombre de plans complets (N-1) impair} \tag{3.4}$$

En première approximation, f_{Pd} et f_{Au} sont pris égaux au numéro atomique Z. Ceci conduit à $\Theta_p \sim 0.29$ et $\Theta_i \sim 0.71$.

[3] http ://www.webelements.com/webelements/elements/text/Au/phys.html

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

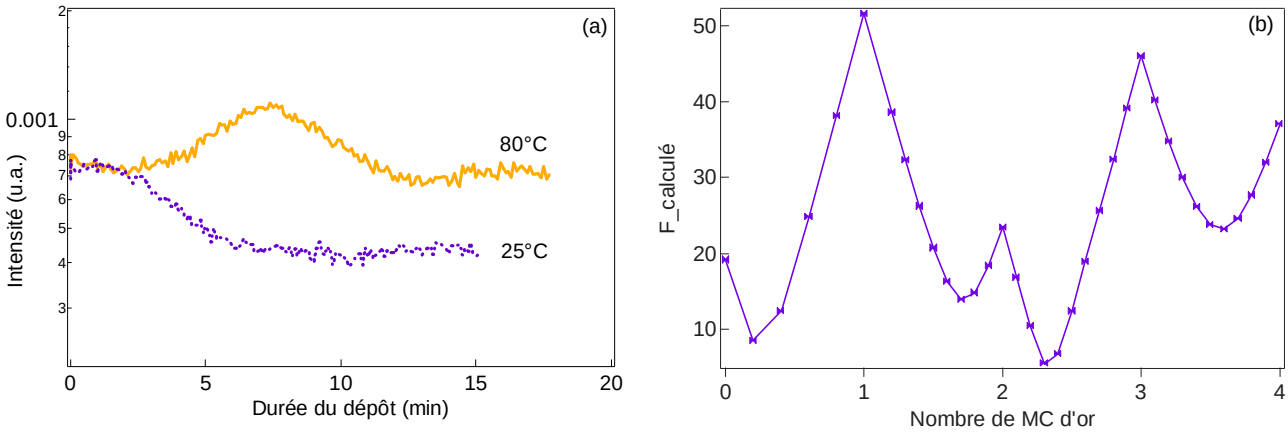


Fig. 3.4 : ***(a) Intensité diffractée en (0 0 0.98) en fonction du temps de dépôt d'or et de la température du substrat de Pd(110). Dans les deux cas, la vitesse de dépôt a été estimée à environ 0.15 MC.min^{-1} (b) Facteur de structure calculé ($\propto$ intensité) en fonction du nombre de monocouches d'or déposées ($\propto$ temps de dépôt).***

Finalement, les maxima successifs observés sur la courbe de la figure 3.4(b) sont de deux sortes : les plus intenses correspondent à un nombre de couches d'or impair alors que les maxima secondaires apparaissent pour un nombre pair de couches déposées. Dans les deux cas, l'apparition d'un maximum se produit tous les deux plans d'or déposés. En fonction de la parité du nombre de plans atomiques complets, les minima sont observés pour les valeurs de Θ_i et Θ_p calculées ci-dessus.

La comparaison de l'expérience et du calcul amène quelques remarques. La courbe enregistrée à 80°C oscille légèrement. Les oscillations sont similaires à celles de la figure 3.4b qui indique qu'environ deux monocouches ont été déposées (avec l'hypothèse d'une croissance plan par plan). L'analyse structurale de ce dépôt (recuit à 220°C) a été faite et a révélé le profil de composition en or suivant : 100, 48, 44, 91% at. depuis le plan de surface (reconstruit (1×2)) jusqu'au substrat de palladium. L'interdiffusion des atomes d'or et de palladium est donc importante lorsque le dépôt est réalisé sur un substrat de palladium à 80°C. Cette interdiffusion mise en évidence par l'analyse structurale n'est pas

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

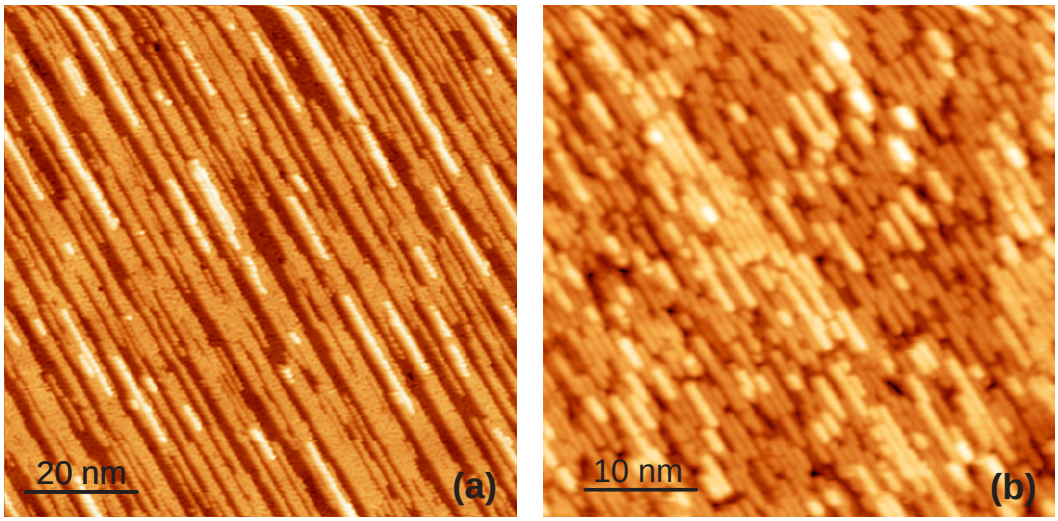


Fig. 3.5 : ***Dépôts de (a) 0.65 MC (0.25 V, 92 pA) et (b) 2.5 MC (2.61 V, 81 pA) d'or à température ambiante. Les dépôts ont été réalisés sur un substrat de Pd(110) maintenu à température ambiante. Les structures observées sont allongées suivant la direction des rangées denses*** *[*$1\bar{1}0$*].*

contradictoire avec l'observation d'oscillations lors du dépôt. En effet, une étude expérimentale portant sur l'interface enterrée Pd/Si(111) a révélé que le palladium déposé était immédiatement consommé à l'interface pour former du siliciure de palladium $PdSi_2$. Dans ce cas, le signal de diffraction oscillant au cours du dépôt révélait la consommation plan par plan du substrat de silicium [Bennett et al., 1992].

A contrario, lorsque le substrat est à température ambiante, l'intensité diffractée décroît puis n'oscille quasiment pas ensuite. Ce comportement est caractéristique d'une surface très rugueuse et désorganisée [Vlieg, 2002]. Ce dernier constat est conforté par les images réalisées en microscopie à effet tunnel. La figure 3.5 montre deux dépôts d'or d'épaisseur différente à température ambiante. Le STM met en évidence des structures de forme très anisotrope ressemblant à des zébrures. La plus grande dimension est alignée suivant la direction cristallographique des rangées denses du substrat de palladium, soit $[1\bar{1}0]$. Les dépôts inférieurs à 1 MC ont permis d'identifier l'orientation des structures d'or par rapport au substrat en utilisant le même critère qu'au § 3.3. Pour le dépôt de 0.65 MC,

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

une fraction d'atomes d'or commence déjà à remplir un second plan atomique alors que le premier est encore incomplet. De la même façon, le dépôt de 2.5 MC est constitué d'au moins trois niveaux atomiques différents, tous incomplets. Ainsi, dans les conditions de nos expériences et contrairement aux précédentes études faites sur ce système, la croissance de l'or sur le palladium (110) est *non diffusive* à température ambiante. Ce type de croissance se caractérise par l'impossibilité pour un atome d'adsorbat arrivant sur le substrat de franchir une marche atomique. La diffusion de l'adatome est très limitée et la croissance procède par l'établissement de niveaux atomiques successifs de moins en moins remplis. Ce modèle prévaut surtout dans le cas d'une croissance à basse température ou lorsque la vitesse de dépôt est élevée [Cohen et al., 1989].

Le désaccord entre la présente étude et celles mentionnées auparavant, pourtant réalisées dans des conditions de température et vitesse de dépôt proches, pointe le fait que de nombreux paramètres (cinétiques ou non) entrent en ligne de compte et que la description du mode de croissance ne peut se faire que dans des conditions d'équilibre thermodynamique.

En conclusion :

- la température du substrat de palladium lors du dépôt d'or, ainsi que sa méthode de préparation, ont une influence non négligeable sur le mode de croissance de l'or et sur l'état initial du dépôt avant recuit. De ce fait, pour toutes les expériences présentées dans la suite, nous avons réalisé les dépôts à température ambiante afin d'éviter d'avoir une interdiffusion initiale des atomes d'or et de palladium.
- dans les conditions expérimentales considérées ici, la croissance de l'or sur Pd(110) est plutôt du type *non diffusif*. A température ambiante, après dépôt, cela conduit à des structures d'or anisotropes allongées suivant la direction $[1\bar{1}0]$ des rangées denses.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

3.5 Reconstructions observées en fonction de (θ_{Au}, T_r)

3.5.1 Résultats expérimentaux

Le tableau 3.2 reprend les principales investigations effectuées en STM avec pour chacune d'entre elles, le type de reconstructions observées. Les dépôts de 1.5 MC et 2.5 MC ont également été étudiés par diffraction X pour des températures de recuit allant de 200 à 420°C par pas de 20°C. Une recherche systématique des reconstructions présentes pour chaque température de recuit a été faite. Dans les gammes de température et d'épaisseur explorées, les deux structures les plus significatives sont une (1×1) adaptée au substrat de palladium et une reconstruction (1×2) en rangées manquantes. Le fait qu'aucun autre pic de surstructure n'apparaisse près des pics de surface (h et k entiers) indique que ces deux structures sont en épitaxie avec le substrat de palladium. Les atomes d'or sont donc fortement contraints dans le plan de croissance.

θ_{Au} (MC)	T_r (°C)	Structures observées
0.3	230 à 290	aucune
0.65	230 à 310	(1×1) pour $T_r \geq 230$°C
1	130 à 330	(1×1) pour $T_r \geq 230$°C
1.5	130 à 310	(1×2) pour $T_r < 310$°C puis (1×1)
2	140 à 350	(1×2) à toutes T_r et rares domaines $(1 \times 3) \rightarrow 310$°C
2.5	230 à 380	(1×2) à toutes T_r et rares domaines $(1 \times 3) \rightarrow 310$°C

Tab. 3.2 : ***Structures observées par STM après dépôt (à température ambiante) d'or sur Pd(110) en fonction du taux de recouvrement initial en or θ_{Au} et de la température de recuit T_r.***

La figure 3.6 montre pour le dépôt de 1.5 MC à température ambiante une image à la résolution atomique. Une zone de quelques nanomètres carrés où les rangées d'atomes se trouvent séparées d'environ 8 Å est visible. Cela correspond à deux fois la distance

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

interatomique séparant deux atomes de palladium suivant la direction [001] indiquant qu'à cet endroit, l'or adopte la structure (1×2) en rangées manquantes déjà connue pour la surface (110) de l'or massif.

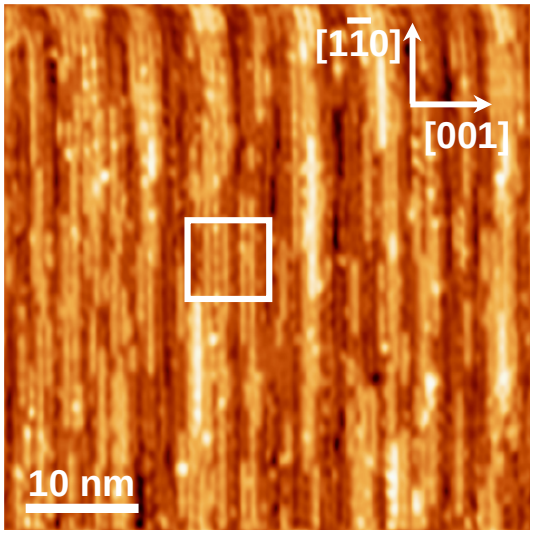


Fig. 3.6 : ***Dépôt de 1.5 MC d'or, à l'échelle atomique, après dépôt à température ambiante (2.89 V, 218 pA). Le carré blanc délimite une zone où l'or est localement reconstruit*** (1×2).

Pour les dépôts jusqu'à 1.5 MC, ces zones reconstruites sont de très faibles dimensions (quelques nm^2) et peu nombreuses. Il en est de même pour les zones reconstruites (1×3), plus rarement observées et n'excédant pas quelques rangées atomiques suivant la direction [001]. Lorsque la température de recuit dépasse 310°C, le retour à une structure (1×1) identique à celle du substrat de Pd(110) s'opère. Ainsi, le STM a permis de révéler que dès que l'épaisseur d'or déposée est supérieure à 1 MC, des traces de reconstruction (1×2) apparaissent à température ambiante et subsistent jusqu'à 310°C. Ceci met en évidence la tendance, à l'échelle microscopique, du second plan atomique d'or à se reconstruire. En revanche, pour le dépôt de 1.5 MC, la rareté et la petite taille des reconstructions les rendent non détectables par diffraction X. C'est pourquoi pour toutes les températures de recuit, seule une structure (1×1) a été observée.

Dans le cas du dépôt de 2.5 MC, la reconstruction (1×2) a été facilement mise en évidence par diffraction X (et donc *a fortiori*, par STM). La figure 3.7 montre une image à la résolution atomique d'un dépôt de 2.5 MC à température ambiante et après recuit à 350°C. L'échelle est identique à celle du dépôt de 1.5 MC (fig. 3.6). A température

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

ambiante, des domaines reconstruits (1×2) coexistent avec quelques très rares domaines (1×3). Leur taille n'excède jamais quelques nanomètres suivant les deux directions cristallographiques principales [001] et $[1\bar{1}0]$ mais augmente avec la température de recuit, surtout suivant la direction des rangées denses $[1\bar{1}0]$. A 350°C, la reconstruction (1×2) apparaît cette fois très clairement sur des zones de plus grandes dimensions et est très ordonnée. La corrugation peut être déterminée perpendiculairement aux rangées denses. Le profil de la figure 3.8 indique que quatre périodes sont équivalentes à 3.1 nm, soit 7.75 Å pour une période. Cette dernière valeur est en bon accord avec celle de la reconstruction (1×2), c'est-à-dire 7.78 Å.

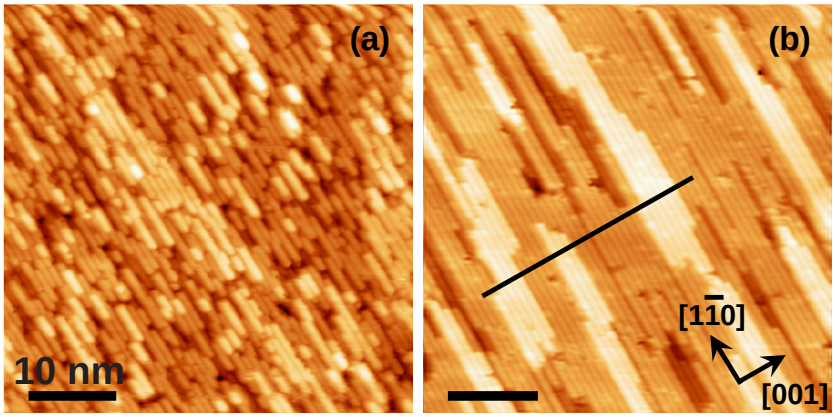
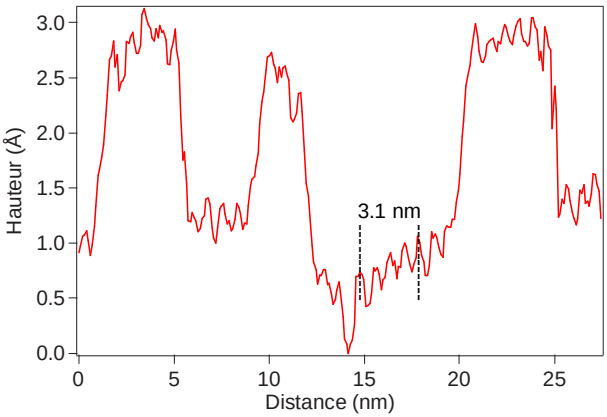


Fig. 3.7 : ***Dépôt de 2.5 MC d'or observé à l'échelle atomique (a) à température ambiante (2.61 V, 81 pA) et (b) après recuit à 350°C (1.99 V, 100 pA). La ligne correspond au profil de la figure 3.8***

Fig. 3.8 : ***Profil réalisé sur un dépôt d'or de 2.5 MC recuit à 350°C, le long de la direction [001] (ligne sur la figure 3.7).***



tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

La figure 3.9 représente quelques balayages caractéristiques de la reconstruction (1×2) suivant les directions parallèle et perpendiculaire aux rangées denses, obtenus en diffraction X. La reconstruction (1×2) en rangées manquantes est clairement détectable dès lors que la température de recuit est supérieure ou égale à 220°C. A cette température, les pics de surstructure sont encore très larges ; témoins de la faible taille des domaines reconstruits. En-dessous de 220°C (et donc, *a fortiori*, à température ambiante après dépôt), le dépôt est relativement rugueux et de ce fait, la reconstruction n'est pas détectable à grande échelle. Lorsque la température de recuit augmente, la taille des domaines reconstruits s'accroît également progressivement.

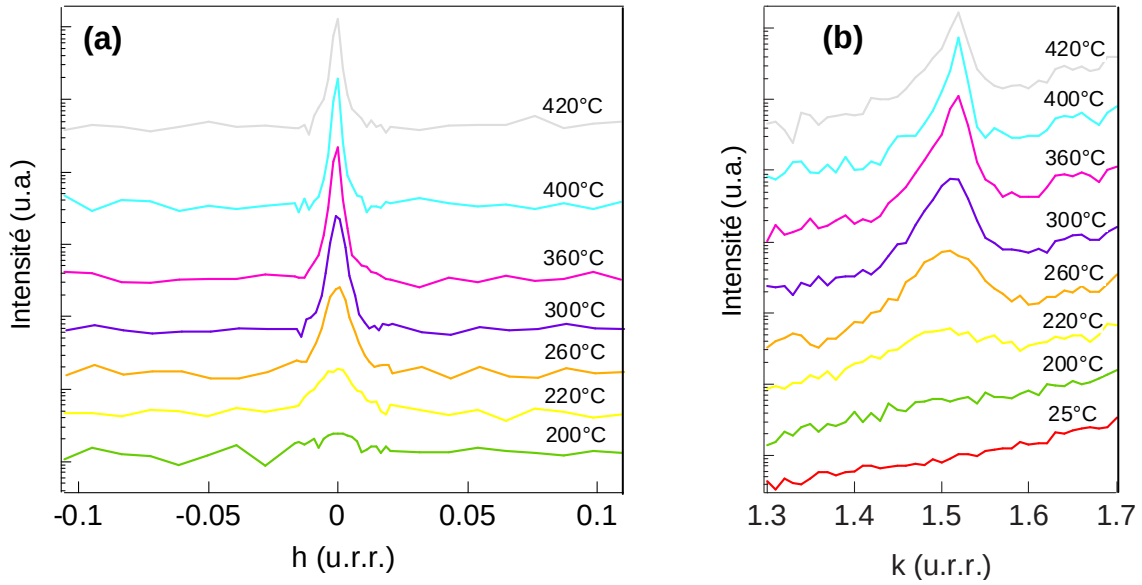


Fig. 3.9 : ***Balayages (a) azimutaux autour de la position (h 1.5 0.15) et (b) radiaux autour de (0 k 0.15), en fonction de la température de recuit pour un dépôt d'or de 2.5 MC. Les courbes ont été décalées pour une meilleure lisibilité.***

La figure 3.10(a) montre l'évolution de l'intensité intégrée des balayages radiaux en fonction de la température de recuit du dépôt et la figure 3.10(b) indique les largeurs à mi-hauteur des balayages caractéristiques de la reconstruction (figure 3.9). L'intensité

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

intégrée croît régulièrement de façon quasi-asymptotique jusqu'à 360°C avant de diminuer ensuite rapidement et de manière importante. Cette diminution est certainement liée à la perte de la reconstruction (1×2) du fait de la diffusion des atomes d'or vers le substrat de palladium. Le comportement de l'intensité intégrée peut être mis en parallèle avec celui de la largeur à mi-hauteur des pics de reconstruction (figure 3.10b). Tout d'abord, pour des températures de recuit inférieures ou égales à 360°C, la largeur à mi-hauteur décroît de façon assez régulière suivant les deux directions. La décroissance est toutefois plus marquée suivant la direction $[1\bar{1}0]$. Les valeurs sont minimales et approximativement stabilisées autour de 360°C. Ainsi, la taille des domaines reconstruits augmente avec la température de recuit et ce, plus rapidement suivant la direction $[1\bar{1}0]$. Les tailles caractéristiques évoluent de 6 nm à 240°C jusqu'à environ 30 nm au maximum suivant la direction [001]. Suivant la direction perpendiculaire $[1\bar{1}0]$, la taille des domaines évolue de 25 nm à 220°C jusqu'à 180 nm au-delà de 360°C.

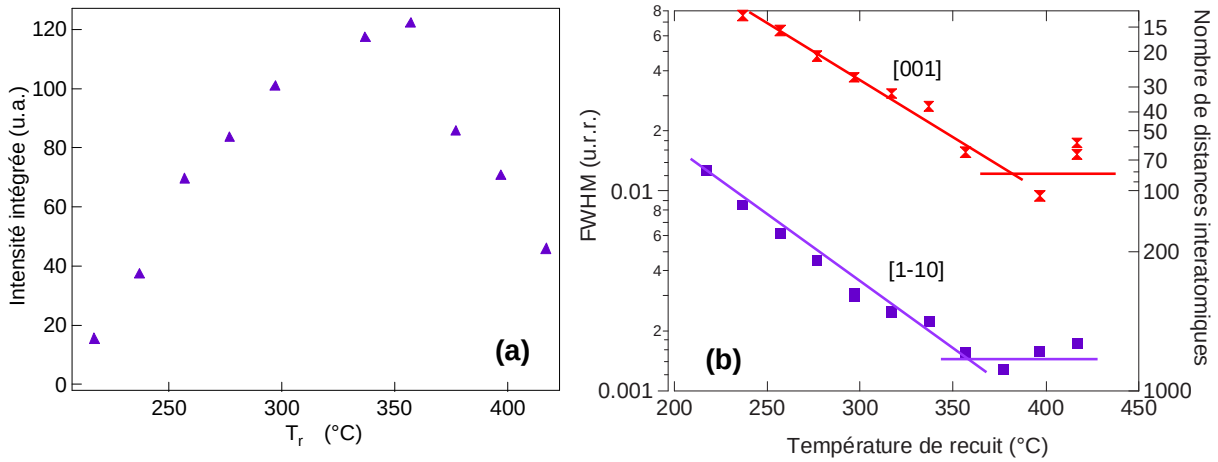


Fig. 3.10 : ***(a) Intensité intégrée des balayages radiaux en (0 k 0.15) et (b) largeur à mi-hauteur des pics de reconstruction*** (1×2) ***en fonction de la température de recuit du dépôt d'or de 2.5 MC.***

L'évolution du rapport d'intensité $(Au_{69eV} + Pd_{330eV})/Pd_{330eV}$ des raies Auger Au_{NVV} et Pd_{MNN} a été suivie en fonction de la température de recuit pour un film d'une épaisseur

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

initiale de 2 MC d'or (courbe non représentée ici). Tout d'abord, jusqu'à 230°C, le rapport augmente légèrement puis décroît ensuite de manière franche. Au-delà de 350°C, une faible augmentation du rapport est observée. Toutefois, la variation du rapport d'intensité Auger autour d'une valeur moyenne n'excède pas ±6% sur toute la gamme de température de recuit. Compte-tenu de cette faible amplitude de variation ainsi que des libres parcours moyens assez faibles pour ces raies Auger (5 et 9 Å soit 3 à 6 plans atomiques), la légère baisse observée à partir de 230°C suggère plutôt une interdiffusion des atomes d'or et de palladium concernant les quelques premiers plans atomiques de surface. Avant 230°C, la légère augmentation du rapport Auger souligne le "lissage" progressif de la surface avant que l'or et le palladium ne commencent à s'allier. La présence éventuelle d'atomes de palladium dans le plan de surface, pour les températures de recuit les plus élevées, est difficile à mettre en évidence par STM. Néanmoins, des éléments plus brillants apparaissent sur l'image 3.7 après recuit à 350°C, laissant penser qu'il pourrait s'agir d'atomes de nature différente.

3.5.2 Comparaison aux résultats connus

Pour Au/Pd(110), les travaux de P.J. Schmitz ont révélé la présence concommitante des reconstructions (1×2) et (1×3) dès lors que la quantité d'or initialement déposée est de 2 MC (figure 3.11). Expérimentalement, en diffraction, ceci se traduit par un pic de surstructure pour les valeurs demi-entières de k se dédoublant progressivement. Chaque pic résultant se décale plus ou moins vers les valeurs de k multiples de 1/3 en fonction de la proportion respective de chaque type de reconstruction. Cette observation à également été rapportée dans une étude expérimentale portant sur la face (110) du platine et révélant que, sous certaines conditions, des domaines reconstruits (1×2), (1×3) et (1×5) coexistaient dans des proportions variables en fonction du temps passé à 600°C [Robinson et al., 1996]. Les auteurs ont notamment observé que la surface du platine présentait initialement une reconstruction (1×2) se tranformant en une reconstruction (1×3) pure, en passant par un mélange de domaines (1×2), (1×3) et (1×5). La modélisation de ce type de désordre est possible à partir du modèle proposé par

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

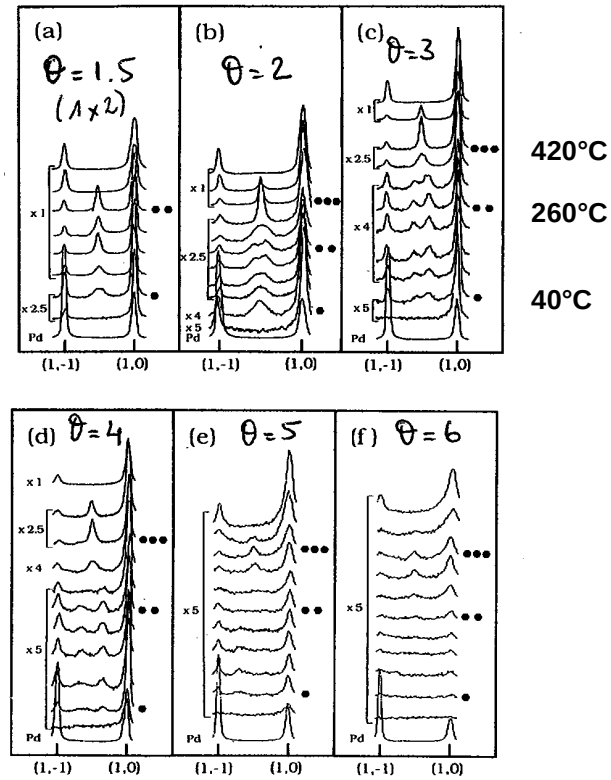


Fig. 3.11 : ***Profils LEED en fonction du taux de recouvrement initial en or θ et de la température de recuit du film. Les facteurs d'échelle sont donnés par rapport au substrat de Pd(110) propre à -140°C. La séquence de recuit est la suivante : -140 (Pd), -140 (avec dépôt), 40 •, 70, 140, 200, 260 ••, 310, 370, 420 • • •, 470 et 500°C. D'après [Schmitz et al., 1991a]***

Hendricks et Teller [Hendricks et al., 1942]. Dans ce cas, le profil de l'intensité diffractée est décrit à partir d'un modèle de désordre unidimensionnel. Ici, la surface consiste en une distribution aléatoire de mailles de longueur $L_1 = 2a_0$ et $L_2 = 3a_0$ avec a_0, le paramètre de maille du palladium (3.89 Å). Une probabilité de présence f_i est assignée à chaque reconstruction avec $\sum_i f_i = 1$. Au final, l'expression de l'intensité diffractée est donnée par :

$$I_{(\vec{q})} = \frac{1 - C^2}{1 - 2C\cos\phi + C^2} \tag{3.5}$$

$$\text{avec} \qquad C = \sum_i f_i \cos(qL_i - \phi) \qquad \text{et} \qquad \tan\phi = \frac{\sum_i f_i \sin(qL_i)}{\sum_i f_i \cos(qL_i)}$$

Si seules les reconstructions (1×2) et (1×3) coexistent, la simulation des profils d'intensité diffractée montre qu'il faut une proportion f_2 d'au moins 40% de domaines (1×3) afin d'observer un dédoublement significatif du pic (fig. 3.12).

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

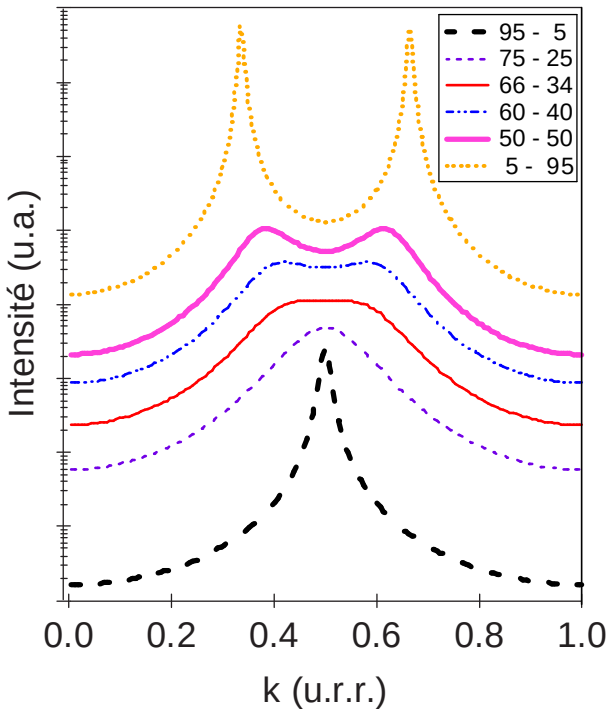


Fig. 3.12 : ***Simulation d'un pic de reconstruction d'une surface présentant un mélange aléatoire de zones reconstruites*** (1×2) ***et*** (1×3)***. Le premier nombre correspond à la proportion (%) de reconstruction*** (1×2)***. Les courbes ont été décalées pour plus de clarté.***

Dans notre cas, rien ne permet de supposer qu'un autre type de reconstruction est présent en même temps que la (1×2). En effet, les scans radiaux le long de la direction de k révèlent seulement des pics relativement étroits centrés autour des valeurs demi-entières de k (fig. 3.9). En conséquence, cela confirme que la reconstruction (1×3) observée en STM ne concerne qu'une faible proportion de la surface et ne peut donc pas être considérée comme une caractéristique structurale significative des dépôts d'or. Le désaccord entre cette étude et celle de P.J. Schmitz peut provenir des épaisseurs de dépôt pouvant être légèrement différentes dans chacun des cas ou bien de la présence de faibles quantités d'impuretés (e.g. métaux alcalins) qui stabilisent un certain type de reconstruction, comme cela a été rapporté pour l'or massif (110) [Flynn-Sanders et al., 1991].

Par ailleurs, P.J. Schmitz discute de la nature de la reconstruction (1×2) et avance deux hypothèses. La première consiste en une reconstruction de nature identique à celle de l'or massif (110), c'est-à-dire en rangées manquantes. La seconde suppose la présence d'un alliage de surface Au-Pd ordonné. La première hypothèse est cependant privilégiée puisque les reconstructions (1×2) et (1×3) sont observées pour des épaisseurs d'or de 1.5 MC et 3 MC, respectivement. Ce constat semble donc privilégier des reconstructions semblables

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

à celles observées à l'état massif. Dans notre cas, l'utilisation d'une technique telle que le STM montre sans ambiguïté que c'est une reconstruction en rangées manquantes qui existe, et ce, au moins jusqu'à 380°C. D'autre part, la DXS indique que l'intensité intégrée liée à la reconstruction augmente jusqu'à environ 360°C puis commence à décroître ensuite. Cette perte d'intensité est probablement due à la diffusion progressive et irréversible des atomes d'or vers le substrat de palladium lorsque la température de recuit augmente conduisant à la perte de la reconstruction (1×2). Une analyse quantitative à partir des tiges de troncature permettrait d'établir un profil de composition et de déterminer les paramètres structuraux de la reconstruction. Elle n'a pas pu être faite dans le cadre de cette étude, faute de temps. La tendance du système Au-Pd à former des alliages massifs est cependant bien connue et la surface (110) de l'alliage monocristallin Au_3Pd présente une reconstruction (1×2) en rangées manquantes. Dans le cas des dépôts, la formation d'un alliage superficiel est un moyen de relâcher partiellement la contrainte induite par le désaccord de paramètre de maille entre les deux types d'atomes. En appliquant simplement la loi de Vegard au système Au-Pd, il ressort que le désaccord de paramètre de maille pourrait être réduit de 4.9% à 1.2% dans le cas le plus favorable, c'est-à-dire en formant un alliage du type $AuPd_3$. D'autre part, nos données Auger suggèrent effectivement une formation d'alliage dès 230°C pour le film de 2 MC initiales d'or. Bien qu'une extrapolation aux autres épaisseurs soit délicate, il semble que l'or et le palladium tendent effectivement à former un alliage dont la température de début de formation va dépendre de la quantité d'or initialement déposée (voir figure 3 de [Schmitz et al., 1991a]). Cette interdiffusion de l'or et du palladium a été aussi clairement mise en évidence par le profil de composition déterminé par P. Kaukasoina pour un dépôt de 2-2.5 MC recuit à 370°C (voir § 3.1). Comme dans notre cas (figure 3.10a), la diffusion de l'or dans le substrat de palladium est responsable de la perte progressive du signal LEED caractéristique de la reconstruction dans l'étude de P.J. Schmitz (voir fig. 3.11).

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

En conclusion :

- les deux structures les plus représentatives dans les gammes de température de recuit et d'épaisseur considérées sont les reconstructions (1×1) et (1×2),
- les films d'or sont en épitaxie sur le substrat de palladium,
- une épaisseur locale d'or de 2 monocouches est nécessaire à l'apparition de la reconstruction (1×2). Il s'agit d'une reconstruction semblable à la reconstruction en rangées manquantes observée pour la surface (110) de l'or massif,
- l'étendue de la reconstruction est plus importante suivant la direction $[1\bar{1}0]$,
- l'or et le palladium tendent à s'allier pour des températures de recuit supérieures à 230°C.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

3.6 Morphologie des dépôts en fonction de la température de recuit

Dans cette étude, la caractéristique la plus frappante des dépôts d'or sur Pd(110) est leur tendance à croître en formant des structures anisotropiques plus allongées suivant la direction des rangées denses. De plus, la première couche atomique n'est pas encore complète alors que le remplissage des suivantes commencent. L'effet du recuit est de lisser et de faire coalescer ces structures. Cette morphologie particulière a été décelée par STM dès 0.65 MC (fig. 3.5, par exemple), mais également par DXS lors du suivi du dépôt d'or à température ambiante (absence d'oscillations indiquant un dépôt rugueux). De plus, la présence d'un signal diffus après dépôt de l'or a été décelée. Ce signal apparaît plus clairement après recuit. Ses caractéristiques, ainsi que son origine, sont données dans les paragraphes qui suivent.

3.6.1 Caractéristiques du signal diffus

Localisation dans l'espace réciproque

Le signal diffus a été mis en évidence pour toutes les tiges de troncature étudiées, à savoir (01), (10), (02), (20), (11) et leurs équivalentes, lors des balayages azimutaux. Ainsi, pour un point donné de l'espace réciproque, le balayage azimutal consiste en la superposition de deux profils lorentziens : une composante diffuse large et une composante centrale étroite (signal de la CTR), comme cela apparaît sur la figure 3.15 pour un dépôt de 1.5 MC. Il s'avère que la largeur angulaire du signal diffus n'est pas constante dans l'espace réciproque, pour une valeur de l donnée. La figure 3.13 montre que la largeur de la composante diffuse vaut environ 1.6° le long de la tige (10) contre seulement 0.8° environ le long de la tige (20).

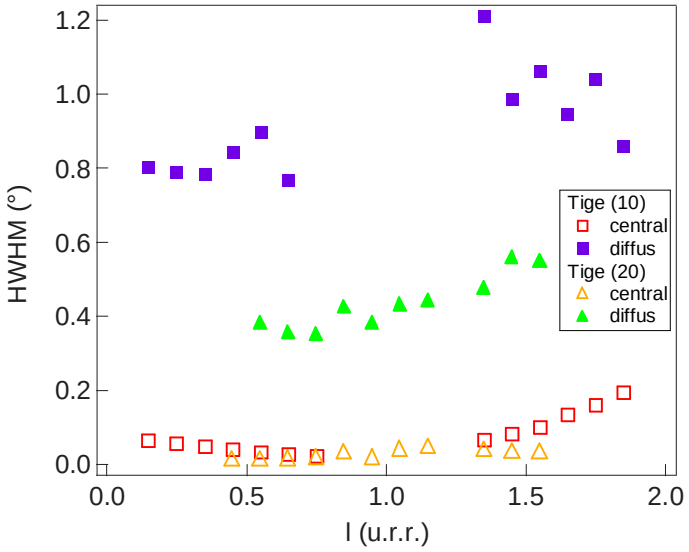


Fig. 3.13 : ***Demi-largeur à mi-hauteur des composantes diffuse et centrale (étroite) des balayages azimutaux réalisés le long des tiges (10) et (20), après recuit à 260°C d'un dépôt d'or de 1.5 MC. Pour le signal diffus de la tige (10), l'absence de points vers l=1 s'explique par l'annulation de la composante diffuse au pic de Bragg (101).***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Cette caractéristique indique clairement que le signal diffus est la signature d'objets dont la taille de domaine domine. En effet, s'il s'agissait par exemple d'une mosaïcité, les largeurs angulaires en azimut seraient constantes quelque soit la composante $q_{\|}$ du vecteur de diffusion.

Evolution avec la composante l

La figure 3.14 montre l'évolution des intensités intégrées des composantes diffuse et centrale en fonction de la valeur de l'indice de Miller l, pour les tiges de troncature (10) et (11) du dépôt de 1.5 MC recuit à 260°C. Deux comportements distincts se dégagent. Pour la tige (11) (et aussi (20) et (02)), le signal diffus est maximal en l=1, alors que pour la tige (10) (et aussi, (01)), les maxima sont observés pour l=0 et l=2.

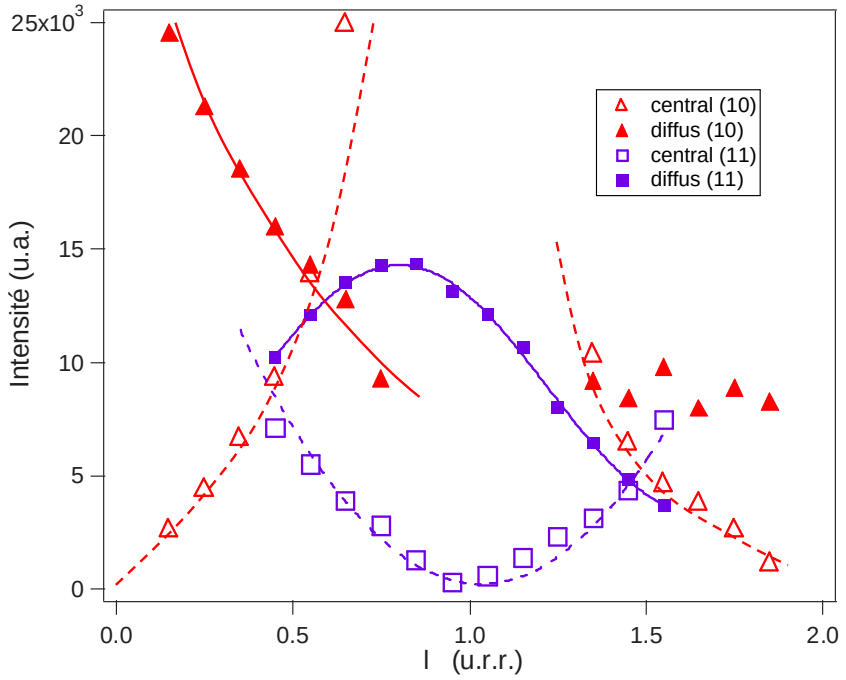


Fig. 3.14 : ***Evolution des intensités intégrées des composantes diffuse et centrale en fonction de la valeur de l'indice de Miller l, pour les tiges de troncature (10) et (11) d'un dépôt de 1.5 MC recuit à 260°C. Les lignes sont représentées pour une meilleure lisibilité.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Dans chacun des cas, l'intensité du signal diffus est donc maximum entre deux pics de Bragg du substrat et les intensités des composantes diffuse et centrale évoluent en opposition de phase. Ces caractéristiques indiquent que le signal diffus est directement lié à l'adsorbat déposé à la surface du substrat de palladium.

Evolution avec la température de recuit

Enfin, une caractéristique importante du signal diffus est qu'il évolue en fonction de la température de recuit du dépôt. La figure 3.15 montre l'évolution de l'allure des balayages azimutaux en (0 1 0.45) et en (1 0 0.45) en fonction de la température de recuit pour un dépôt d'or initialement de 1.5 MC. Globalement, la largeur du signal diffus est plus importante suivant la direction [001] perpendiculaire aux rangées denses et elle diminue lorsque la température de recuit augmente.

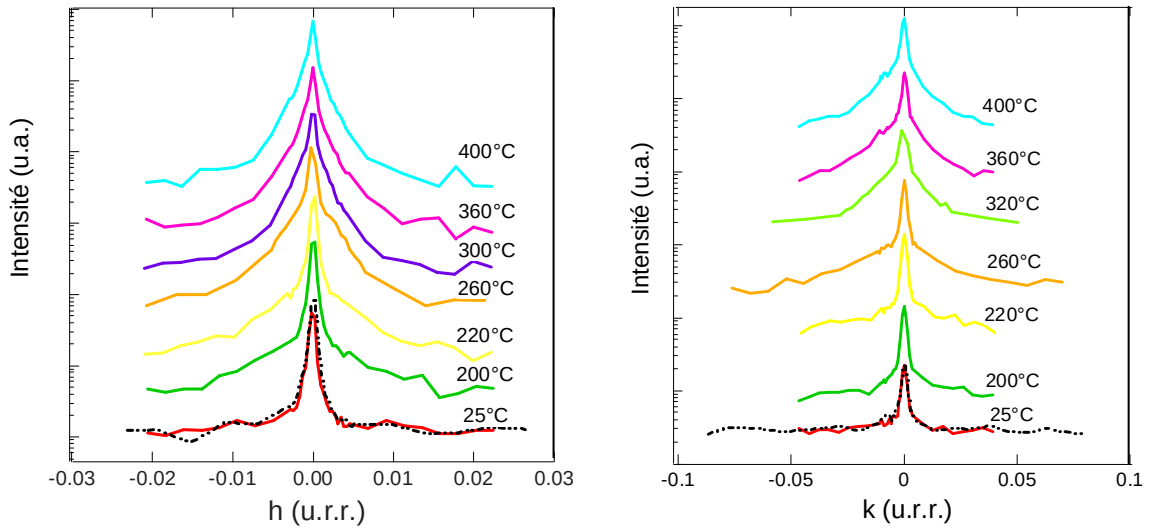


Fig. 3.15 : ***Balayage azimutal (a) en (0 1 0.45) et (b) en (1 0 0.45) en fonction de la température de recuit, pour un dépôt d'or de 1.5 MC. L'échelle est logarithmique et les courbes ont été décalées pour plus de clarté. Les deux courbes en trait interrompu correspondent au substrat de palladium.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

3.6.2 Origine du signal diffus

Les principales caractéristiques du signal diffus sont reprises ci-dessous :

- absence de signal diffus pour le substrat de palladium (110) ainsi que pour les films immédiatement après dépôt,
- le signal diffus évolue de façon périodique avec l avec des maxima entre les pics de Bragg,
- sa largeur en azimut varie avec la composante parallèle du vecteur de diffusion (plus importante pour les valeurs de $q_{\|}$ les plus faibles) indiquant la présence de domaines,
- la largeur du signal diffus est affectée par la température de recuit.

Tous ces éléments, de même que les images STM, font penser à l'existence d'une *distribution aléatoire de marches de hauteur monoatomique* résultant du dépôt d'or .

L'influence de ce type de "défauts" sur le signal diffracté a été très largement étudiée par la communauté de la diffraction électronique [Lent et al., 1984], [Pukite et al., 1985], et également [Wollschläger et al., 1990]. En diffraction des rayons X, le traitement a été fait par E. Vlieg dans le cadre d'un modèle à deux niveaux, équivalent au premier modèle de surface de la figure 3.16b [Vlieg et al., 1989]. Dans ce cas, seuls deux niveaux atomiques différents sont présents, c'est-à-dire un seul "niveau" de terrasse. Cela conduit à un pic étroit (éventuellement limité par la largeur instrumentale) et un pic diffus. La largeur de ce dernier est inversement proportionnelle à la taille des terrasses. Dans ce cas "simple" à deux niveaux (qui est aussi celui considéré ici), les intensités du pic central (étroit) et du pic diffus varient en opposition de phase ; le pic diffus étant maximum entre deux pics de Bragg. La largeur du pic diffus ne varie pas avec l ($K_{\perp}$ sur la figure). Dans un modèle plus complexe à N niveaux atomiques, c'est-à-dire N-1 niveaux de terrasses (toujours aléatoires), le signal diffus est alors la superposition de N-1 lorentziennes dont l'intensité va s'annuler pour des valeurs différentes de l conduisant ainsi à une enveloppe globale du signal diffus qui varie avec l [Lent et al., 1984].

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

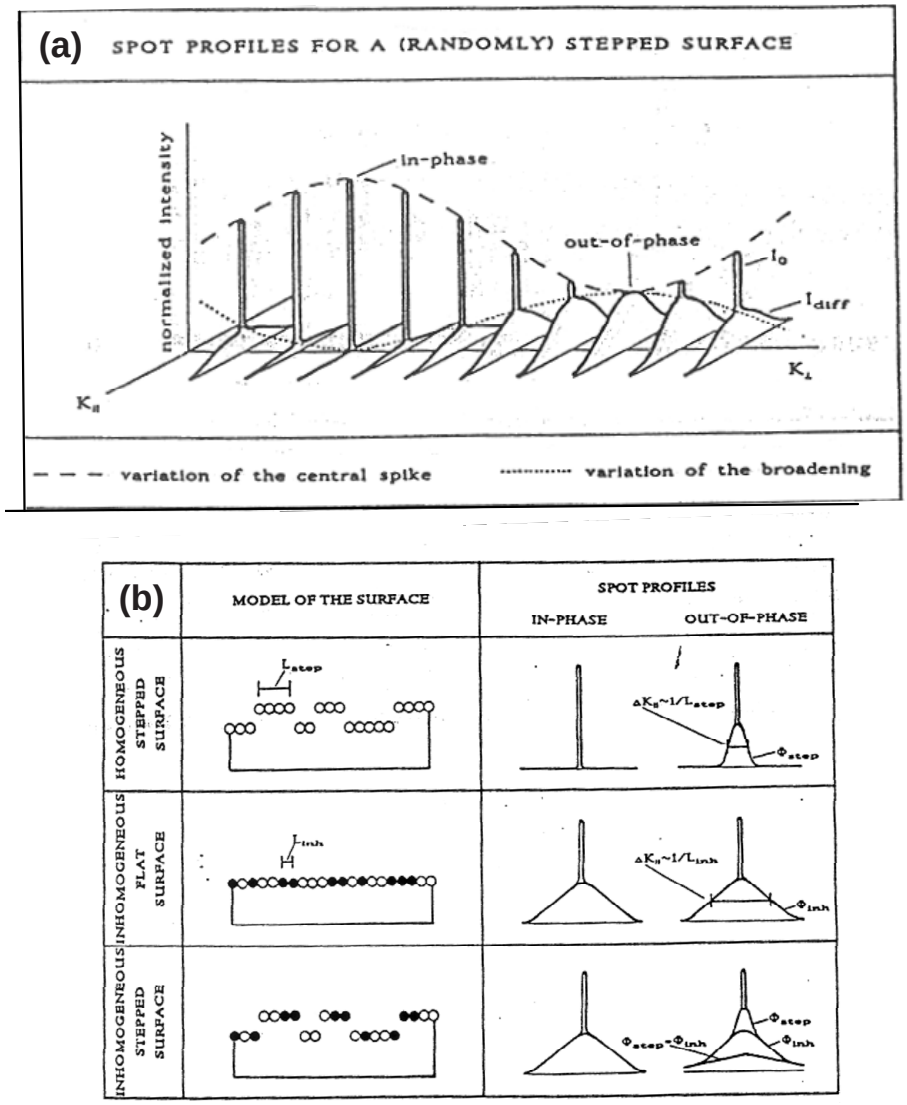


Fig. 3.16 : *(a) Profils de diffraction électronique observés pour une surface présentant une distribution aléatoire de marches. Le graphique donne l'intensité en fonction de la composante parallèle $K_\parallel$ du vecteur de diffusion, pour différentes valeurs de $K_\perp$. (b) Différents modèles de surfaces avec les profils d'intensité correspondants entre deux pics de Bragg ("out-of-phase") ou au pic de Bragg ("in-phase"). Le terme "inhomogeneous" fait référence à une surface constituée d'atomes de nature différente. D'après [Wollschläger et al., 1990].*

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Ainsi, la composante centrale provient de l'ordre à longue distance s'établissant entre les colonnes d'atomes depuis le substrat jusqu'à la surface. C'est le signal constituant les tiges de troncature. Pour Pd(110), seule la composante centrale est présente puisque le substrat se termine par une interface abrupte et qu'aucun adsorbat n'est présent (fig. 3.15). La largeur du pic central est plus importante suivant la direction [001]. Ce dernier point corrobore le fait que les terrasses de palladium sont plus étroites suivant cette direction. Dans ce cas, la largeur des terrasses est estimée à environ 200 nm suivant [001] et 450 nm suivant $[1\bar{1}0]$. Cette dernière valeur correspond en fait à la résolution instrumentale de notre expérience. Le STM a permis de confirmer la valeur trouvée suivant la direction [001]. En revanche, la taille des images STM n'ayant jamais excédé 400 nm, cela ne permet pas de conclure sur la taille des terrasses suivant la direction des rangées denses. Après dépôt d'or, le substrat de palladium est toujours impliqué dans le signal diffracté et pour cette raison, le signal central est constant sur toute la gamme de température de recuit. Pour sa part, le signal diffus révèle des structures qui ne sont pas suffisamment organisées à grande échelle pour contribuer au signal des tiges de troncature. Cela signifie que la longueur de corrélation du film d'or est plus courte que celle des terrasses du substrat de palladium. Pour le film juste après dépôt et les températures de recuit les plus basses, la surface d'or est trop désordonnée pour donner un signal diffus suffisamment localisé dans l'espace réciproque pour être détecté.

3.6.3 Comparaison des résultats obtenus par les deux techniques

Dépôts inférieurs ou égaux à 1.5 MC

La figure 3.17 montre la morphologie à grande échelle d'un dépôt de 0.65 MC à plusieurs températures de recuit. Les structures anisotropes présentes à température ambiante sont toujours clairement visibles et évoluent avec les recuits. Lorsque la température de recuit augmente, les ilôts d'or se densifient progressivement. Les structures, initialement à plusieurs niveaux, tendent à se "lisser" pour former des ilôts plus larges et plus "plats". A cette échelle, des changements morphologiques significatifs s'observent : dès 230°C, les

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

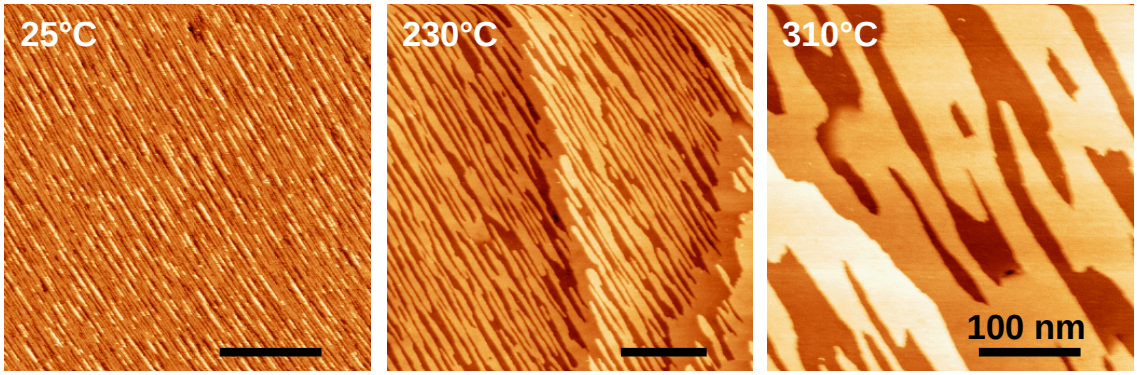


Fig. 3.17 : ***Evolution de la morphologie d'un dépôt d'or de 0.65 MC avec la température de recuit. Les structures sont allongées suivant la direction*** $[1\bar{1}0]$ ***et l'unité d'échelle est 100 nm. Les paramètres d'acquisition des images sont : 0.25 V 50 pA, 0.25 V 101 pA et 0.41 V 58 pA.***

ilôts de hauteur monoatomique se développent et deviennent beaucoup plus larges par rapport à ceux observés à température ambiante après dépôt. Ces ilôts sont toujours fortement anisotropiques : ils sont très allongés suivant la direction $[1\bar{1}0]$ et n'excèdent pas $\sim$10 nm, voire moins suivant la direction [001]. A 310°C, l'anisotropie est préservée et la taille moyenne des ilôts suivant [001] est alors supérieure à 50 nm.

Le dépôt de 1.5 MC constitue un cas particulier car c'est à partir de cette épaisseur que s'observent les premières zones "étendues" de reconstruction (1×2), détectables par STM. La figure 3.18 décrit l'évolution d'un dépôt de 1.5 MC avec la température de recuit. A 250°C, un second niveau atomique commence à s'organiser au-dessus des îlots allongés. Ce niveau est également de hauteur monoatomique et s'organise en structures anisotropes allongées de largeur toutefois plus faible que celle observée pour le dépôt de 0.65 MC à la même température. A 310°C, il est clair qu'un changement significatif de la morphologie s'opère à grande échelle. Il ne subsiste alors plus qu'un seul plan atomique complet. Seule une petite fraction du second est encore présente. A ce stade, une part importante des 1.5 MC initiales d'or a diffusé dans le sustrat de palladium (de l'ordre de 0.4 MC), probablement dans les premières couches atomiques.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

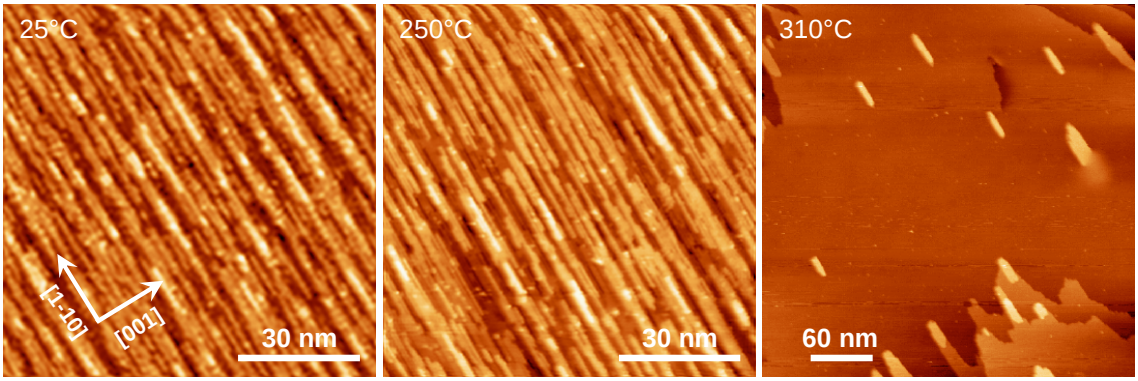


Fig. 3.18 : ***Evolution de la morphologie d'un dépôt d'or de 1.5 MC avec la température de recuit. Les structures sont allongées suivant la direction*** $[1\bar{1}0]$***. L'échelle est différente à 310°C. Les paramètres d'acquisition des images sont : 2.9 V 75 pA, 2.9 V 90 pA et 2.56 V 102 pA.***

A partir des balayages azimutaux présentés sur la figure 3.15 pour ce dépôt, les largeurs des composantes diffuse et centrale ont été extraites (voir fig. 3.19). Il est à noter que la composante diffuse apparaît plus tardivement pour la direction perpendiculaire aux rangées denses (seulement au-dessus de 220°C). Suivant les deux directions, les largeurs des composantes diffuses sont très fortement affectées par la température de recuit alors que les largeurs des composantes centrales évoluent peu. Ceci souligne la coalescence des structures d'or, par ailleurs observée en STM. Les largeurs à mi-hauteur des pics diffus décroissent fortement jusqu'à environ 300-320°C puis se stabilisent ensuite autour de 0.003 pour (0 1 0.45) et 0.024 pour (1 0 0.45). L'anisotropie des structures est indiquée par la largeur à mi-hauteur plus importante pour les balayages correspondant à la direction [001]. Ainsi, la longueur de corrélation est plus grande le long des rangées denses. A 400°C, les longueurs de corrélation stabilisées correspondent à environ 90 nm le long des rangées denses et 15 nm dans la direction perpendiculaire. L'évolution des largeurs avec la température indique, une fois encore, que les structures se développent plus facilement le long de la direction $[1\bar{1}0]$ des rangées denses. Il faut noter que toutes les informations apportées par l'exploitation du diffus sont moyennées sur une surface importante de l'échantillon par

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

opposition aux informations très locales obtenues par STM. Par ailleurs, le fait qu'aucun pic de corrélation ne soit observé indique que les structures sont très inégales en taille et en répartition les unes par rapport aux autres (c.-à-d. qu'il n'existe pas de périodicité supplémentaire due à ces structures anisotropes).

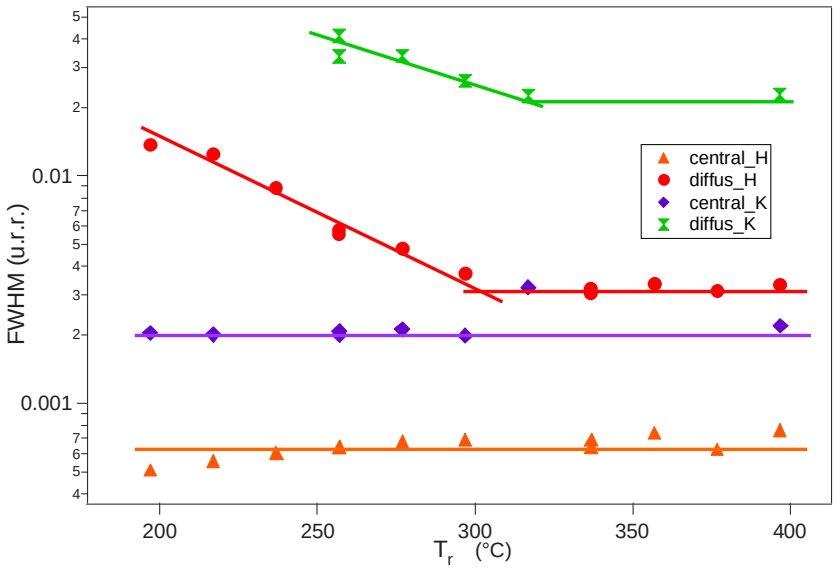


Fig. 3.19 : ***Largeur à mi-hauteur des composantes diffuse et centrale en (0 1 0.45) et (1 0 0.45) en fonction de la température de recuit, pour un dépôt d'or de 1.5 MC. Les largeurs sont extraites des balayages azimutaux de la figure 3.15***

Dépôts supérieurs à 1.5 MC

Pour les dépôts supérieurs à 1.5 MC, les structures observées sont également anisotropes mais avec un facteur d'anisotropie plus faible. A grande échelle en STM, le dépôt de 2.5 MC présente seulement des changements structuraux mineurs lorsque la température de recuit augmente. La figure 3.20 montre qu'à température ambiante, jusqu'à quatre niveaux atomiques différents sont présents. A 230°C, le film paraît un peu plus ordonné : les régions "hautes" de trois plans atomiques sont maintenant plus compactes. Pour des températures de recuit plus élevées, les structures continuent à coalescer. Entre 310 et

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

350°C, la taille des structures augmente de façon plus marquée, comme cela a été observé pour le dépôt de 1.5 MC entre 250 et 310°C.

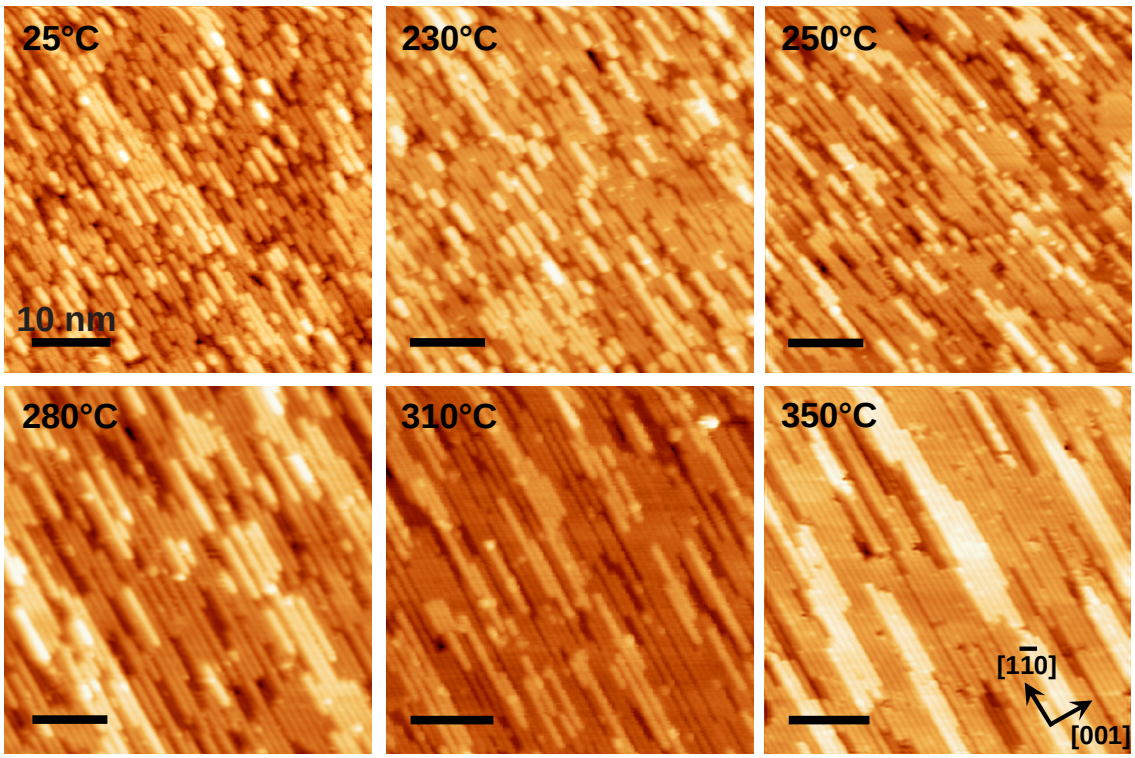


Fig. 3.20 : ***Evolution de la morphologie d'un dépôt d'or de 2.5 MC en fonction de la température de recuit. L'échelle est sensiblement la même pour toutes les images. Les paramètres d'acquisition sont les suivants : 2.61 V 81 pA, 2.67 V 89 pA, 2.67 V 91 pA, , 3.6 V 79 pA, 1.99 V 100 pA.***

Du point de vue de la diffraction X, pour le dépôt de 2.5 MC, les balayages azimutaux ont également été réalisés en (1 0 0.45) et (0 1 0.45) en fonction de la température de recuit et de la même façon, la composante centrale et une composante diffuse sont observées. A partir de ces courbes (non présentées), la taille des structures est estimée à 10 nm suivant la direction [001] et 60 nm suivant la direction des rangées denses, après recuit du dépôt à 360°C. Ces tailles peuvent être comparées à celles des domaines reconstruits (1×2), égales à 30 nm suivant [001] et 180 nm le long des rangées denses. Ce désaccord apparent est expliqué en considérant l'image de la figure 3.20 correspondant au dépôt recuit à

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

350°C. Cette image suggère que la cohérence des domaines reconstruits est préservée lors du passage d'une marche atomique mais perdue lorsqu'un défaut plus large et/ou plus profond est rencontré (lignes noires sur l'image). Inversement, les tailles de domaines déterminées à partir de la composante diffuse reflètent la largeur moyenne des terrasses créées par les marches alternativement montantes et descendantes. Le long de la direction [001], il apparaît que l'occurence des marches est plus fréquente que celle des défauts plus étendus, expliquant la longueur de corrélation plus courte trouvée pour les terrasses.

3.6.4 Discussion

L'anisotropie des structures résultant du dépôt d'or est étroitement liée à l'anisotropie cristallographique de la face (110) du palladium. Le constat de l'influence de l'orientation cristalline du substrat sur l'apparition de structures adsorbées anisotropes a souvent été fait, notamment dans la gamme des dépôts inférieurs à une monocouche atomique. C'est par exemple le cas du système Cu/Pd(110) [Hahn et al., 1994], [Yinggang Li et al., 1997] et de Co/Pd(110) [Yan et al., 2005] ou bien encore du système-miroir Pd/Au(110) [Abel, 2001].

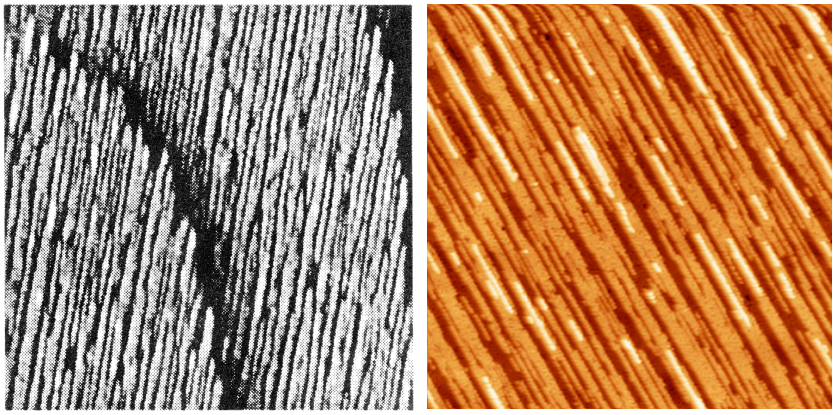


Fig. 3.21 : ***Gauche : 0.7 MC Cu/Pd(110) à température ambiante ; image de 120 nm^2 d'après [Hahn et al., 1994]. Droite : 0.65 MC Au/Pd(110) à température ambiante avant recuit ; image de 92 nm^2 (0.25 V 92 pA). Dans les deux cas, les îlots sont allongés suivant la direction [1$\bar{1}$0].***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Dans le cas de la surface de Pd(110), la diffusion des adatomes est caractérisée par des barrières énergétiques de migration différentes suivant les directions cristallographiques [001] et [1$\bar{1}$0]. Pour Cu/Pd(110), E. Hahn a ainsi déterminé expérimentalement que la barrière énergétique devant être franchie par les atomes de cuivre est de 0.51 eV suivant la direction des rangées denses contre 0.75 eV suivant la direction [001]. La diffusion des atomes de cuivre est donc facilitée suivant la direction [1$\bar{1}$0]. La figure 3.21 montre les similitudes entre un dépôt de cuivre et un autre d'or ; tous deux d'une épaisseur nominale de l'ordre de 0.7 MC et réalisés sur un substrat de palladium (110). La plus petite dimension des îlots est sensiblement identique dans les deux cas, de même que la densité d'îlots. Toutefois, cette comparaison est qualitative et basée sur la seule appréciation visuelle. Au-delà d'une monocouche déposée, le comportement des deux systèmes diffère : les dépôts de Cu/Pd(110), réalisés à une température inférieure à 130°C, évoluent vers des ilôts 3D. Le STM à température variable a permis à E. Hahn de réaliser les dépôts de cuivre sur le palladium, maintenu à différentes températures. Il a ainsi mis en évidence quatre modes de croissance successifs différents, lorsque la température de dépôt augmente. Ainsi, la nucléation et la croissance sont deux phénomènes gouvernés par de nombreux paramètres expérimentaux (température du substrat pendant le dépôt, la vitesse de dépôt, etc) et d'autres paramètres microscopiques rendant compte des interactions entre les atomes adsorbés et leur environnement. Dans le cas des deux systèmes considérés ici, les contraintes imposées par le substrat de palladium aux atomes d'adsorbat sont très différentes. En effet, les atomes de cuivre sont contraints en tension (désaccord de paramètre de maille de 6.6%) alors que les atomes d'or sont 4.9% plus gros que ceux de palladium. Dans ce dernier cas, cela indique que les effets de contrainte et les barrières énergétiques de diffusion sont deux facteurs conduisant à des effets antagonistes. En effet, le désaccord de paramètre de maille, couplé à l'anisotropie de la surface de Pd(110), devrait plutôt favoriser le développement de structures d'or allongées suivant la direction perpendiculaire aux rangées denses puisque la contrainte subie est moins forte suivant cette direction. Or, cela ne semble pas être l'effet prédominant ici indiquant que les barrières énergétiques de diffusion, ainsi que le phénomène d'alliage, semblent jouer un rôle important dans le

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

développement plus facile des structures le long des rangées denses.

En ce qui concerne la morphologie particulière des structures d'or, le caractère multi-niveaux, ainsi que l'anisotropie de forme, sont préservés quelque soit la température de recuit. Ce constat est valable pour toutes les épaisseurs de dépôt. L'influence de la température de recuit est de faire coalescer ces structures et le STM a permis de révéler une "transition morphologique" assez brutale (voir par exemple, la figure 3.17). La température de transition est fonction de l'épaisseur d'or initialement déposée et est inférieure à 230°C pour 0.65 MC, de l'ordre de 290-310°C pour 1.5 MC et se situe entre 310 et 350°C pour 2.5 MC. Pour le dépôt de 1.5 MC, la transition se produit simultanément avec la stabilisation des largeurs des pics diffus déduites de la DXS. De même que pour le dépôt de 2.5 MC, l'intensité intégrée, caractéristique de la reconstruction (1×2), commence à décroître autour de 360°C. Ainsi, le changement morphologique brutal pourrait être la signature d'un phénomène d'alliage déjà avancé qui s'accompagne de la perte irréversible de la reconstruction.

3.7 Conclusion

La figure 3.22 présente un diagramme de phases pour le système Au/Pd(110). Aucune structure ordonnée au niveau atomique n'a été observée pour des épaisseurs inférieures à 1 MC et des températures de recuit inférieures à 230°C. Pour des épaisseurs supérieures et des températures de recuit inférieures à 220°C, les premiers signes d'une reconstruction (1×2) ordonnée sur quelques nanomètres carrés, sont visibles en STM. Viennent ensuite les dépôts pour lesquels des reconstructions ordonnées ont été observées par les deux techniques. Ils peuvent être séparés en deux catégories : ceux pour lesquels seule une structure (1×1), identique au palladium, est observée et ceux présentant une reconstruction (1×2) en rangées manquantes, identique à l'or massif (110). Les premiers correspondent à des épaisseurs de dépôt inférieures à 1.5 MC et recuits à 230-310°C (une température plus élevée étant nécessaire pour les films les plus épais). Les seconds sont les dépôts supérieurs à 1.5 MC et recuits à plus de 220°C.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

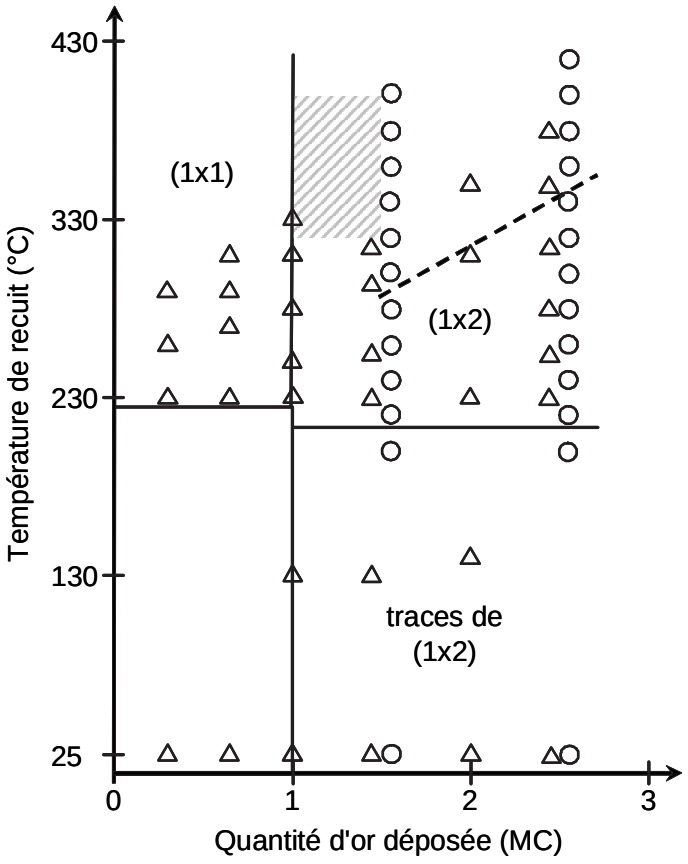


Fig. 3.22 : ***Diagramme de phases du système Au/Pd(110), établi à partir des résultats de STM (triangles) et DXS (cercles). La zone hachurée correspond au lissage de la surface observé par STM dans le cas du dépôt de 1.5 MC. La ligne tiretée fait référence à la "transition morphologique" vue en STM.***

Il est par ailleurs important de remarquer que la comparaison des expériences de microscopie à effet tunnel et de diffraction X de surface reste assez compliquée. Tout d'abord à cause du fait qu'elles ont été réalisées dans deux bâtis distincts, avec des méthodes de dépôt, de mesure de température et de calibration du dépôt différentes. Cela sous-entend une certaine incertitude sur les épaisseurs et les températures dans chacun des cas. D'autre part, comme cela a déjà été dit, la microscopie à effet tunnel est une "sonde" très locale alors que la diffraction X donne des informations moyennées sur plusieurs micromètres, typiquement. Ces constatations peuvent permettre d'expliquer les "désaccords" apparents observés entre les deux techniques. Par exemple, le changement de taille assez radical des structures (identifié par "transition morphologique") observé par STM (voir figure 3.18 par exemple) à des températures variant en fonction de l'épaisseur déposée n'est pas détecté de façon claire par diffraction X.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Bibliographie

[Abel, 2001] M. Abel, *Etude STM de dépôts de Pd/M(110) (M=Ni, Cu, Au) : relation entre la structuration superficielle et l'activité catalytique*, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon (2001)

[ASM, 1996] ASM Binary alloys phase diagrams (second edition), *support multimédia (CD)* (1996)

[Bennett et al., 1992] P.A. Bennett, B. DeVries, I.K. Robinson, P.J. Eng, Layer-wise reaction at a buried interface, *Phys. Rev. Lett. 69* (1992) p. 2539

[Binnig et al., 1983] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, (111) facets as the origin of the reconstructed Au(110) surfaces, *Surf. Sci. 131* (1983) p. L379

[Cattania et al., 1983] M.G. Cattania, V. Penka, R.J. Behm, K. Christmann, G. Ertl, Interaction of hydrogen with a palladium (110) surface, *Surf. Sci. 126* (1983) p. 382

[Cohen et al., 1989] P.I. Cohen, G.S. Petrich, P.R. Pukite, G.J. Whaley, A.S. Arrott, Birth-death model of epitaxy. I. Diffraction oscillations from low-index surfaces, *Surf. Sci. 216* (1989) p. 222

[Diehl et al., 1985] R.D. Diehl, M. Lindroos, A. Kearsley, C.J. Barnes, D.A. King, LEED study of the clean Pd(110) surface, *J. Phys. C 18* (1985) p. 4069

[Feldman et al., 1988] L.C. Feldman, M. Zinke-Allmang, J. Bevk, H.J. Gossmann, *The structure of surfaces II*, vol. 11, Springer Series in Surface Science (1988) p. 412

[Flynn-Sanders et al., 1991] D.K. Flynn-Sanders, K.D. Jamison, J.V. Barth, J. Wintterlin, P.A. Thiel, G. Ertl, R.J. Behm, Ordered structures and structural transformations on a K-covered Au(110) surface, *Surf. Sci. 253* (1991) p. 270

[Hahn et al., 1994] E. Hahn, E. Kampshoff, A. Fricke, J.P. Bucher, K. Kern, Pseudomorphic growth of thin Cu films on Pd(110), *Surf. Sci. 319* (1994) p. 277

[Hendricks et al., 1942] S.B. Hendricks, E. Teller, X-ray interference in partially ordered layer lattices, *J. Chem. Phys. 10* (1942) p. 147

[Ho et al., 1987] K.M. Ho, K.P. Bohnen, Stability of the missing-row reconstruction on fcc (110) transition-metal surfaces, *Phys. Rev. Lett. 59* (1987) p. 1833

[Kaukasoina et al., 1994] P. Kaukasoina, M. Lindroos, O.L. Warren, P.A. Thiel, Structural determination of an intermixed (1x2) Au film on Pd(110) by dynamical low-energy electron diffraction analysis, *Surf. Sci. 318* (1994) p. 243

[Kittel, 1983] C. Kittel, Physique de l'état solide, *Editions Dunod*, 5ème édition (1983) p. 28

[Ledentu et al., 1998] V. Ledentu, W. Dong, P. Sautet, G. Kresse, J. Hafner, H-induced reconstructions on Pd(110), *Phys. Rev. B 57* (1998) p. 12482

[Lent et al., 1984] C.S. Lent, P.I. Cohen, Diffraction from stepped surfaces. I. Reversible surfaces, *Surf. Sci. 139* (1984) p. 121

[Moritz et al., 1979] W. Moritz, D. Wolf, Structure determination of the Au(110) surface, *Surf. Sci. 88* (1979) p. L29

[Nieminen, 1997] J.A. Nieminen, Temperature dependence of surface reconstructions of Au on Pd(110), *Phys. Rev. Lett. 74* (1995) p. 3856

[Pukite et al., 1985] P.R. Pukite, C.S. Lent, P.I. Cohen, Diffraction from stepped surfaces. II. Arbitrary terrace distributions, *Surf. Sci. 161* (1985) p. 39

[Robach et al., 2000] O. Robach, Y. Garreau, K. Aïd, M.B. Véron-Jolliot, Corrections for surface X-ray diffraction measurements using the Z-axis geometry : finite size effects in direct and reciprocal space, *J. Appl. Cryst. 33* (2000) p. 1006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

[Robinson, 1983] I.K. Robinson, Direct determination of the Au(110) reconstructed surface by X-ray diffraction, *Phys. Rev. Lett. 50* (1983) p. 1145

[Robinson et al., 1996] I.K. Robinson, P.J. Eng, C. Romainczyk, K. Kern, Higher order reconstructions of Pt(110) induced by impurities, *Surf. Sci. 367* (1996) p. 105

[Schmitz et al., 1991a] P.J. Schmitz, W.Y. Leung, H.C. Kang, P.A. Thiel, Reconstructions of Au films on Pd(110), *Phys. Rev. B 43* (1991) p. 8834

[Schmitz et al., 1991b] P.J. Schmitz, H.C. Kang, W.Y. Leung, P.A. Thiel, Growth mode and CO adsorption properties of Au films on Pd(110), *Surf. Sci. 248* (1991) p. 287

[Somorjai, 1995] G.A. Somorjai *Chimie des surfaces et catalyse*, Editions Ediscience International (1995) 713 p., traduit par M.P. Delplancke.

[Stipe et al., 1999] B.C. Stipe, M.A. Rezaei, W. Ho, A variable-temperature scanning tunneling microscope capable of single-molecule vibrational spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum. 70* (1999) p. 137

[Tanaka et al., 1995] H. Tanaka, J. Yoshinobu, M. Kawai, Oxygen-induced reconstruction of the Pd(110) surface : an STM study, *Surf. Sci. 327* (1995) p. L505

[Tománek et al., 1997] D. Tománek, S. Wilke, M. Scheffler, Hydrogen-induced polymorphism of the Pd(110) surface, *Phys. Rev. Lett. 79* (1997) p. 1329

[Vlieg et al., 1989] E. Vlieg, J.F. Van Der Veen, S.J. Gurman, C. Norris, J.E. Macdonald, X-ray diffraction from rough, relaxed and reconstructed surfaces, *Surf. Sci. 210* (1989) p. 301

[Vlieg, 2002] E. Vlieg, Understanding crystal growth in vacuum and beyond, *Surf. Sci. 500* (2002) p. 458

[Vos et al., 1992] M. Vos, I.V. Mitchell, Anisotropic strain relaxation in the case of Au/Pd(110) interface formation, *Phys. Rev. B 45* (1992) p. 9398

[Weschke et al., 1997] E. Weschke, C. Schüssler-Langeheine, R. Meier, G. Kaindl, C. Sutter, D. Abernathy, G. Grübel, Q-dependence of the growth-

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

oscillation period of x-ray reflectivity in heteroepitaxy : Ho/W(110), *Phys. Rev. Lett. 79* (1997) p. 3954

[Wolf et al., 1987] M. Wolf, A. Goschnick, J. Loboda-Cackovic, M. Grunze, W.N. Unertl, J.H. Block, LEED studies on a clean and contaminated Pd(110) surface, *Surf. Sci 182* (1987) p. 489

[Wollschläger et al., 1990] J. Wollschläger, J. Falta, M. Henzler, Electron diffraction at stepped homogeneous and inhomogeneous surfaces, *Appl. Phys. A 50* (1990) p. 57

[Yagi-Watanabe et al., 2002] K. Yagi-Watanabe, D. Suzuki, H. Fukutani, Dynamics of step fluctuations on Pd(110) suface as observed by STM, *Surf. Sci. 518* (2002) p. 155

[Yan et al., 2005] L. Yan, M. Przybylski, Yafeng Lu, W.H. Wang, J. Kirschner, Fabrication and uniaxial magnetic anisotropy of Co nanowires on a Pd(110) surface, *Appl. Phys. Lett. 86* (2005) p. 102503

[Yinggang Li et al., 1997] Yinggang Li, M.C. Bartelt, J.W. Evans, N. Waelchli, E. Kampshoff, K. Kern, Transition from one- to two-dimensional island growth on metal (110) surfaces induced by anisotropic corner rounding, *Phys. Rev. B 56* (1997) p. 12539

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Chapitre 4

Alliages $Au_{30}Pd_{70}$: de la chimisorption...

4.1 Contexte de l'étude 120

4.2 Caractérisation préliminaire des alliages 122

4.3 Structure des surfaces en ultra-vide 126

4.4 Chimisorption d'hydrogène et d'oxygène 138

4.5 Conclusion 146

Bibliographie du chapitre 4 146

Cette étude porte sur les faces (110) et (111) de l'alliage monocristallin $Au_{30}Pd_{70}$. Le choix de ce système a été suscité par plusieurs critères. Tout d'abord, une composition "pauvre" en or devrait favoriser la ségrégation de l'or du fait de sa tendance naturelle à ségréger sur le palladium et aussi parce qu'il est minoritaire dans l'alliage (voir chapitre 1). Ensuite, cette composition d'alliage n'a encore jamais été étudiée auparavant. Le choix des faces (110) et (111) a deux origines. La première est que la compacité des deux faces est différente. De ce fait, il est envisageable d'obtenir des profils de composition différents dans les deux cas et par conséquent, des états de contrainte qui le sont aussi. Enfin, la face (110) de l'or massif se reconstruisant (1×2) avec une rangée manquante sur deux, il est possible que ce type de reconstruction s'observe aussi pour $Au_{30}Pd_{70}$(110) induisant ainsi des structures linéaires anisotropes en surface alors que la face (111) est isotrope.

Ce chapitre constitue la première étape de l'étude de ces surfaces d'alliage et servira de référence au travail présenté dans le chapitre suivant qui concerne l'étude de ces surfaces au cours de la réaction d'hydrogénation du butadiène. Le présent chapitre est divisé en quatre parties. Dans la première, quelques éléments bibliographiques sur la structure des alliages Au-Pd sont présentés. La seconde partie est consacrée aux caractérisations préliminaires des alliages faites en laboratoire. Vient ensuite un paragraphe consacré à l'étude de la structure en ultra-vide des orientations (110) et (111) de l'alliage par diffraction X de surface. La dernière partie présente des résultats de chimisorption d'hydrogène et d'oxygène, étudiée *in situ*.

4.1 Contexte de l'étude

Le diagramme de phases du système Au-Pd indique l'existence de deux phases ordonnées de composition stoechiométrique : Au_3Pd et $AuPd_3$. Une troisième (AuPd) est également rapportée, mais son existence n'a jamais été avérée (voir chapitre 1). La structure atomique, ainsi que le profil de composition de l'alliage riche en or, ont été très largement étudiés. Les travaux expérimentaux portent sur des monocristaux d'orientations variées, tels que Au_3Pd(110) [Kuntze et al., 1999b], Au_3Pd(100) [Aschoff et al., 1998b]

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

[Kuntze et al., 1999a] [Speller et al., 1999], et $Au_3Pd(113)$ [Aschoff et al., 1998a]. En revanche, du côté des surfaces d'alliages monocristallins riches en palladium, aucune étude structurale n'a été effectuée.

Le tableau 4.1 regroupe les principaux résultats obtenus sur les alliages Au_3Pd en terme de reconstruction et profil de composition en or (les paramètres structuraux sont décrits au § 4.3 lors de la comparaison à nos résultats).

Face	Reconstruction	Profil de composition (% at. Au)
(100)	aucune	100, 60, 75, 75
(110)	(1×2)	100, 100, 50, 75
(113)	aucune	100, ?

Tab. 4.1 : ***Profil de composition et reconstruction observés pour différentes faces d'alliages Au_3Pd, d'après les références citées dans le texte. Le profil de composition en or est donné depuis la surface jusqu'au volume. Pour l'alliage $Au_3Pd(113)$, le point d'interrogation indique que la composition en or du second plan n'est pas explicitement donnée par les auteurs.***

Dans le cas des trois faces cristallographiques étudiées, le premier plan est exclusivement composé d'atomes d'or. Pour la face (110), la ségrégation en or concerne les deux premiers plans atomiques ; le premier étant reconstruit (1×2) en rangées manquantes à l'image de l'or (110) massif. Les autres faces étudiées ne présentent pas de reconstruction particulière. Dans tous les cas, la forte concentration en or dans le plan de surface s'accompagne d'un appauvrissement en or dans le second plan atomique. Aucune des études ne rapporte l'établissement d'un ordre chimique. Ce dernier point est assez controversé puisque certains diagrammes de phases [Smith, 1976] mentionnent une structure ordonnée de type $L1_2$ pour Au_3Pd et d'autres non [Okamoto et al., 1996].

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Une étude théorique a porté sur la prédiction du phénomène de ségrégation dans les alliages à base de palladium, et notamment Au-Pd [Rousset et al., 1996]. Pour toute la gamme de composition, les calculs prédisent la concentration des quelques premiers plans atomiques en tenant compte de l'orientation cristallographique. Pour un alliage de composition volumique $Au_{30}Pd_{70}$, la concentration en or dans le plan de surface est estimée à environ 80% pour une face (100) et 55% pour une face (111). Dans les deux cas, la ségrégation de l'or en surface est ainsi prédite avec une tendance plus marquée (c.-à-d. plus d'or en surface) pour la face (100) qui est la plus "ouverte". Pour cette dernière, le profil de composition en or oscille sur les trois premiers plans, avec une concentration de l'ordre de 15% at. dans le second plan et 50% at. dans le troisième.

4.2 Caractérisation préliminaire des alliages

Les alliages étudiés dans ce chapitre ont été synthétisés au *Surface Preparation Laboratory* (Pays-Bas). L'obtention de monocristaux de taille suffisante pour nos expériences (typiquement un disque de 1 cm^2) n'a pas été aisée. En effet, pas moins de 10 essais de croissance ont été réalisés en 9 mois. Les alliages ont été synthétisés par la méthode Bridgman : le mécanisme de croissance consiste à produire un germe à partir duquel le monocristal va croître sous gradient de température. Cette croissance est réalisée en contrôlant la progression de l'interface solide/liquide grâce à une résistance chauffante se déplaçant lentement (5 à 50 mm par jour) jusqu'à ce que la totalité de la charge fondue soit solidifiée. La croissance s'effectue ainsi à l'intérieur d'un creuset à une vitesse suffisamment lente pour éviter l'apparition de grains et la formation d'un polycristal. Ce procédé est relativement simple mais plusieurs limitations existent. Il ne peut notamment pas être appliqué à des systèmes se décomposant avant de fondre ou ayant une pression de vapeur élevée. Les faces (111) et (110) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ utilisées dans nos expériences sont issues de deux barreaux différents, orientés puis polis.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

4.2.1 Microanalyse X

Les études de microanalyse X ont permis de vérifier la composition des alliages. Un faisceau électronique de 30 keV a été utilisé pour exciter la fluorescence des raies L de l'or (L_α vers 9700 eV et L_β vers 11500 eV). Afin d'obtenir une estimation quantitative fiable de la composition, des standards d'or et de palladium ont été utilisés. Les méthodes de correction PAP [Pouchou et al., 1984] et ZAF ont été utilisées afin de déduire le pourcentage respectif de chaque élément. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.2.

Face	Méthode PAP	Méthode ZAF
(110)	70.62 ± 0.36 % at. Pd	70.13 ± 0.38 % at. Pd
	29.38 ± 0.36 % at. Au	29.87 ± 0.38 % at. Au
(111)		70 ± 0.45 % at. Pd
		30 ± 0.45 % at. Au

Tab. 4.2 : ***Résultats de microanalyse X obtenus sur les faces (110) et (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$. Les compositions atomiques respectives en or et en palladium sont données dans le cadre des modèles PAP et ZAF.***

Dans le cadre de la méthode ZAF, la concentration apparente de l'élément à doser est mesurée sur l'échantillon et sur un étalon de l'élément pur. Le rapport des surfaces des pics mesurées (après soustraction du bruit de fond) donne une première estimation de la concentration qui sert de base au calcul de la concentration "vraie". Les corrections effectuées prennent en compte les effets suivants :

- l'intensité d'une raie du spectre X dépend du taux d'ionisation des atomes du matériau et du taux de rétrodiffusion des électrons incidents (influence du numéro atomique Z),
- l'absorption par la matrice (A) : les photons X émis peuvent être absorbés par l'échantillon et donc non détectés. L'importance de l'absorption dépend de la nature du matériau, de la profondeur de l'émission et de l'énergie des raies utilisées,

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

– la fluorescence (F) : si le matériau à analyser contient deux éléments proches dans la classification, les photons émis par la fluorescence de l'un vont dans un second temps exciter la fluorescence du deuxième élément. Ceci conduit à un déséquilibre artificiel entre les deux pics de fluorescence détectés.

4.2.2 Qualité cristalline

La qualité cristalline des échantillons (angle de coupe, distribution de cristallites) a été analysée sur un diffractomètre de texture en laboratoire, utilisant la raie K_α du cuivre (1.5418 Å).

Les angles de coupe déterminés pour les faces (111) et (110) sont de 0.15° et 0.10°, respectivement. La face (110) présente une distribution de l'orientation des cristallites ayant une dispersion de l'ordre de 0.5°. La face (111) a une qualité cristalline moins bonne ; la dispersion de la distribution d'orientation des cristallites pouvant atteindre plusieurs degrés.

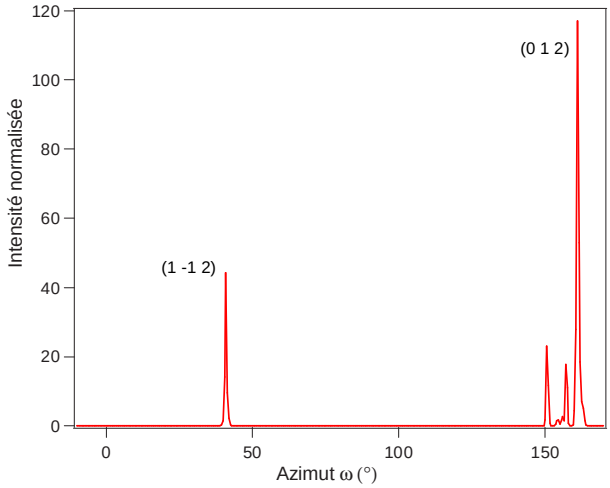


Fig. 4.1 : ***Balayage azimutal entre la réflexion (0 1 2) et le "pied" de la réflexion (1 $\bar{1}$ 2) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$(111). L'énergie du faisceau incident est de 19 keV et l'angle d'incidence de 0.5°.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

La figure 4.1 représente un balayage azimutal (enregistré avec le rayonnement synchrotron) indiquant la présence de cristallites autour de la réflexion (0 1 2) dans le réseau de la maille de surface hexagonale (voir le § 4.3.1 pour l'indexation des réflexions). La figure 4.2 est une image de la surface de l'alliage (111), réalisée en microscopie électronique à balayage. Les cristallites, invisibles à l'oeil nu avant le début des expériences, ont été révélées par les différentes expositions à l'hydrogène et au mélange réactif (voir chapitre 5). Les figures de Kikuchi, réalisées à différents endroits sur la surface, confirment qu'il s'agit bien de plusieurs grains. La présence de ces cristallites complique considérablement l'étude de la surface de ces alliages par diffraction X.

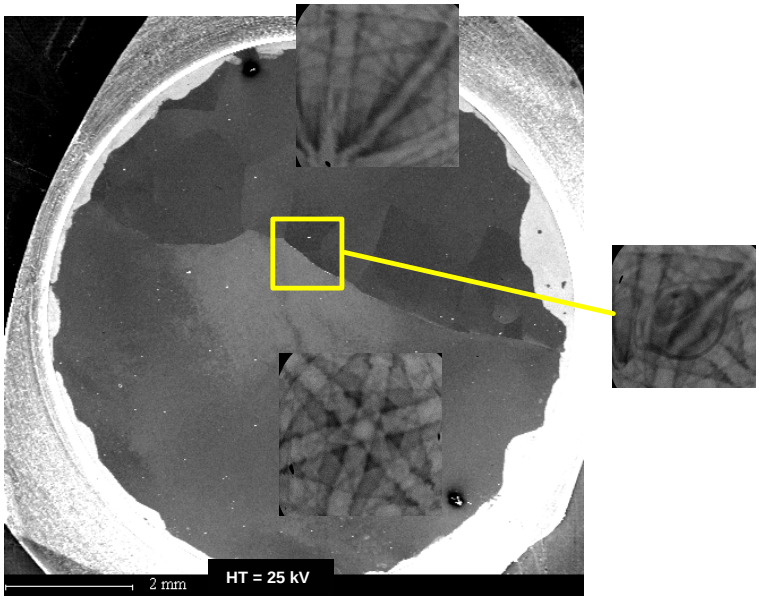


Fig. 4.2 : ***Image de la face (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ réalisée en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), après toutes les expériences in situ. Les cristallites, bien visibles à l'oeil nu, ont été révélées par les expositions successives à l'hydrogène et au mélange réactif. Trois figures de Kikuchi sont également représentées.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

4.3 Structure des surfaces en ultra-vide

La structure des faces (110) et (111) a été déterminée en ultra-vide par diffraction X de surface. Les structures obtenues, dans des conditions particulières de préparation des surfaces, vont ensuite servir de point de départ à la détermination des structures en présence d'hydrogène ou du mélange réactif (C_4H_6 + H_2).

Dans un premier temps, les surfaces ont été caractérisées par spectroscopie Auger, LEED et DXS après différentes préparations en ultra-vide (c.-à-d. différentes températures de recuit, après bombardement ionique). Ces études préliminaires ont permis de déterminer les conditions de préparation optimales. Les expériences de spectroscopie Auger ont été réalisées dans deux bâtis ultra-vide différents ; l'un équipé d'un détecteur d'électrons de type CMA (*cylindrical mirror analyser*) et l'autre, d'un détecteur type RFA (*retarding field analyser*). La comparaison sur l'ensemble de la gamme d'énergie de spectres Auger obtenus avec chacun des détecteurs n'est pas possible étant donné que la réponse en énergie des deux spectromètres est différente. Pour certaines conditions de préparation des surfaces, les rapports Auger nous intéressant ont été déterminés avec les deux dispositifs.

4.3.1 Présentation des réseaux réciproques

Le réseau réciproque de la face (110) est similaire à celui de la face (110) du palladium, présenté au chapitre 3. Le groupe de symétrie 2D de la surface est $p2mm$. Les normes des différents vecteurs valent : $|\overrightarrow{a}| = |\overrightarrow{c}| = a_0/\sqrt{2}$ et $|\overrightarrow{b}| = a_0$ pour le réseau direct et $|\overrightarrow{a*}| = |\overrightarrow{c*}| = 2\sqrt{2}\pi/a_0$ et $|\overrightarrow{b*}| = 2\pi/a_0$ pour le réseau réciproque.

Le réseau réciproque de la face (111) est représenté sur la figure 4.3. La face (111) est de symétrie hexagonale (groupe de symétrie 2D : $p3m1$) et sa maille de surface est obtenue en opérant un changement de repère afin de confondre la direction [111] du cube avec l'axe l du réseau réciproque. Toutes les réflexions mentionnées dans la suite sont indexées dans le réseau hexagonal.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Les relations liant les indices de Miller h, k et l dans le réseau CFC aux indices H, K, L dans le nouveau repère hexagonal sont :

$$\begin{aligned} h &= -\frac{4}{3}H - \frac{2}{3}K + \frac{1}{3}L \\ k &= \frac{2}{3}H - \frac{2}{3}K + \frac{1}{3}L \\ l &= \frac{2}{3}H + \frac{4}{3}K + \frac{1}{3}L \end{aligned} \quad \Leftrightarrow \quad \begin{aligned} H &= \frac{k-h}{2} \\ K &= \frac{l-k}{2} \\ L &= h+k+l \end{aligned}$$

La règle d'extinction pour le volume est telle que les pics de Bragg sont présents pour des valeurs de H, K et L satisfaisant $H - K - L = 3n$ avec n, un entier.

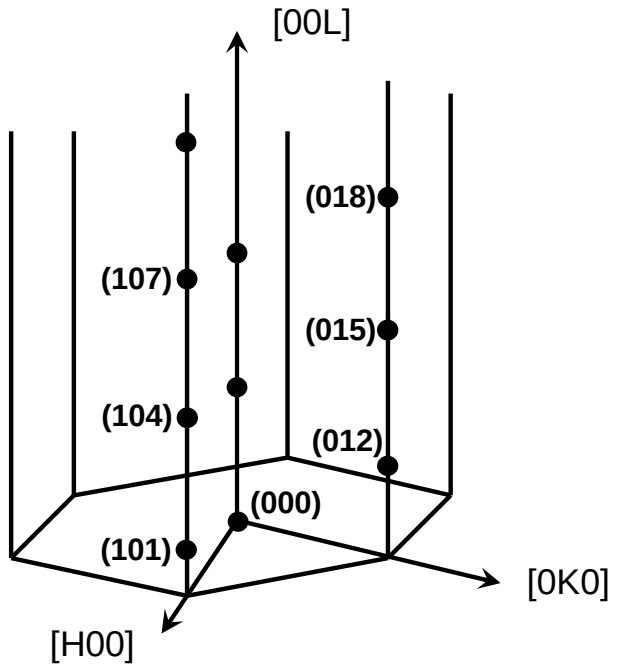


Fig. 4.3 : ***Représentation de l'espace réciproque de la face (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$. L'empilement ABCABC... conduit à des pics de Bragg tous les $\Delta L = 3$.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

4.3.2 Face (110)

Préparation de la surface

Une étude systématique par spectroscopie Auger et diffraction électronique (LEED) après différents recuits en ultra-vide a été faite pour la face (110) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$.

Pour la spectroscopie Auger, les amplitudes pic-à-pic des raies de l'or à 69 eV (NVV), du palladium à 330 eV (MNN) et du soufre à 152 eV (LMM) ont été mesurées à partir des spectres Auger dérivés. Les raies choisies pour le palladium et l'or correspondent à une profondeur d'échappement des électrons relativement faible d'après la courbe "universelle" [Feldman et al., 1986] : typiquement 9 Å pour Pd et 5 Å pour Au. L'acquisition des spectres est réalisée avec un faisceau d'électrons d'énergie primaire égale à 3 keV, en incidence proche de la normale à la surface de l'échantillon.

La figure 4.4 regroupe les résultats de spectroscopie Auger et de LEED. Il ressort que :

- le rapport Auger Au_{69eV}/Pd_{330eV} augmente avec la température de recuit de l'échantillon, jusqu'à environ 550°C. Il décroît au-delà de cette température.
- du soufre est détecté par spectroscopie Auger dès environ 550°C. Il est clairement présent à 600°C. Il faut noter que l'obtention du signal du soufre nécessite d'extraire au préalable la contribution de l'or ayant une raie Auger à 150 eV.
- l'apparition du soufre est concomittante avec le développement d'une reconstruction (1×2). Mais cette dernière apparaît à une température plus faible puisque les traces de la reconstruction sont visibles dès 450°C. A 550°C, la reconstruction est bien établie.
- une série de recuits cumulés conduit sensiblement au même état final qu'un recuit direct à une température donnée. En effet, la séquence D constituée de recuits cumulés conduit aux mêmes états que celui obtenu à 550°C par les recuits E, F et H et à 600°C par le recuit A. Cependant, dans le cas de recuits cumulés, la quantité de soufre ségrégé est très légèrement supérieure.
- la séquence B correspond à des recuits cumulés avec un maintien final en température à 560°C pendant 45 minutes. La surface tend vers une situation d'équilibre où le

soufre ségrège très fortement vers la surface conduisant à une forte diminution du rapport Auger Au_{69eV}/Pd_{330eV} (voir flèches "tiretées").

Ainsi, l'apparition du soufre en surface minimise la ségrégation de l'or et induit une reconstruction (1×2) dans le premier plan de surface.

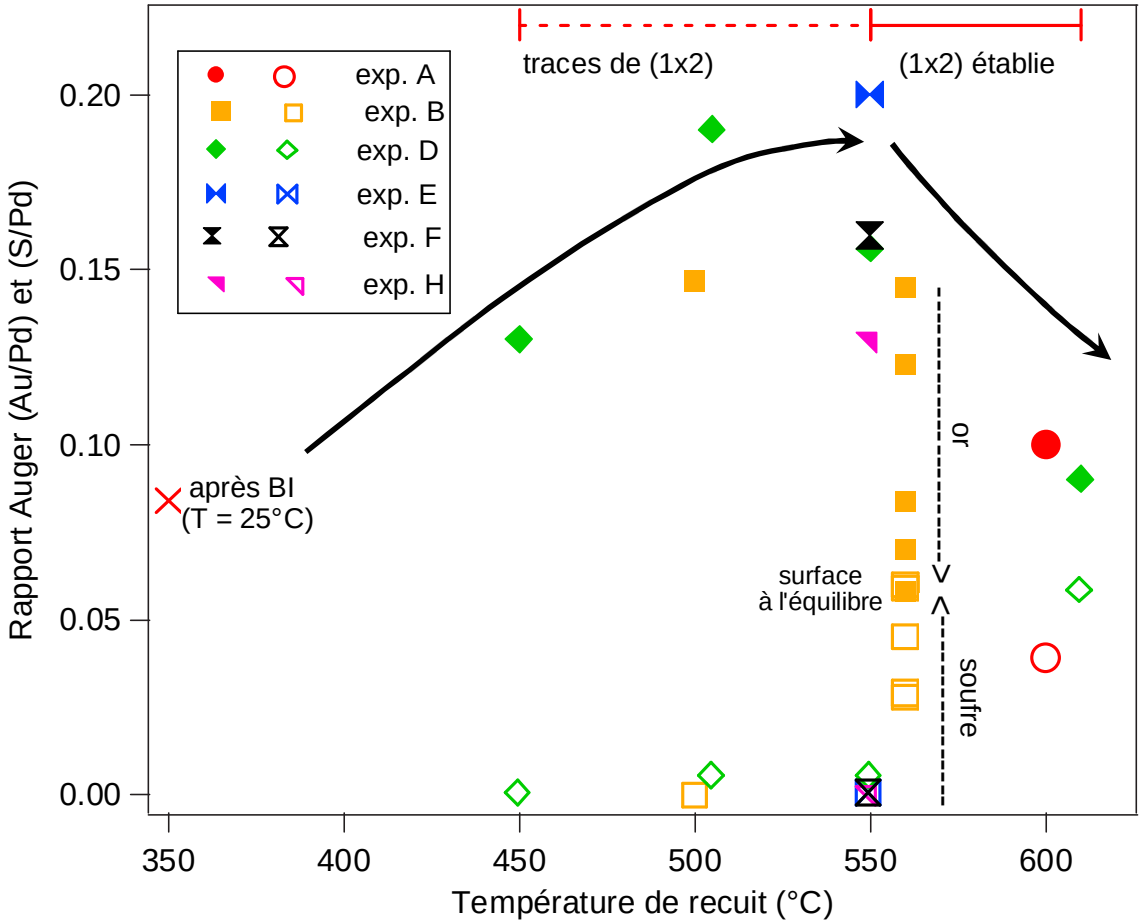


Fig. 4.4 : ***Rapports Auger Au_{69eV}/Pd_{330eV} (symboles pleins) et S_{152eV}/Pd_{330eV} (symboles vides) en fonction de la température de recuit de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$(110). Les flèches indiquent la tendance de l'évolution du rapport Au_{69eV}/Pd_{330eV}. Le domaine d'existence de la reconstruction (1×2) est également indiqué. De même que le rapport Auger Au_{69eV}/Pd_{330eV} de la surface après bombardement ionique (à 25° C).***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Il est en effet courant que des impuretés (le plus souvent, des métaux alcalins) stabilisent des reconstructions à la surface de métaux tels que l'or, le palladium, le platine et l'iridium. Dans le cas du platine (100) par exemple, il a été rapporté que le soufre et le silicium stabilisent des plans atomiques habituellement défavorables [Mundschau et al., 1984].

L'obtention d'une surface riche en or, sans soufre ségrégé ni reconstruction (1×2), impose de choisir une température de recuit inférieure à 550°C. Un recuit à 500°C donne un rapport Auger de 0.17 ± 0.02 (rapport de 6.5 avec le détecteur RFA) correspondant à l'état de surface le plus riche en or sans présence de soufre.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Détermination de la structure de surface

Après bombardement ionique, la surface a été recuite à 500°C. Les données de diffraction ont été collectées avec le diffractomètre SUV à une énergie de 19 keV et un angle d'incidence de 0.5°. Les tiges de troncature qui ont servi à résoudre la structure sont les suivantes : (01), (02), (11), (12), (21), (20), (10), $(0\bar{1})$, $(0\bar{2})$, $(\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{2})$, $(\bar{2}\bar{1})$, $(\bar{2}0)$ et $(\bar{1}0)$. Les données brutes ont été corrigées pour obtenir les facteurs de structure expérimentaux (voir chapitre 2). Le résultat de l'affinement des tiges est donné sur la figure 4.6. L'accord entre les données expérimentales et celles calculées avec le programme ROD est assez bon puisque les valeurs des facteurs R et χ^2 sont respectivement de 0.13 et de 6.8.

Les paramètres structuraux déterminés sont reportés dans le tableau 4.3. Le paramètre de maille a_0 de l'alliage vaut 3.93 Å. La distance entre les deux premiers plans atomiques est légèrement contractée, de l'ordre de 3% par rapport à la distance inter-plan dans le volume ($d_{56}=a_0\sqrt{2}/4$).

La figure 4.5 représente le profil de composition en or (% at.), depuis la surface (plan 1) jusqu'au premier plan de volume (plan 5). La composition en or est maximale dans le premier plan (83 % at.) puis oscille ensuite jusqu'au cinquième plan qui contient 30 % at. d'or.

Paramètre	
Δ_{12} (Å/ %)	-0.04 / -2.9
Δ_{23} (Å/ %)	0.04 / 2.9
Δ_{34} (Å/ %)	-0.01 / -0.7
Δ_{45} (Å/ %)	0.01(4) / 1
C_1 (% at.)	17
C_2 (% at.)	68
C_3 (% at.)	78
C_4 (% at.)	64

Tab. 4.3 : ***Paramètres structuraux déterminés pour la face (110) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ recuit à 500°C, en ultra-vide. Δ_{ij} représente la variation de la distance entre les plans atomiques i et j (par rapport à la distance entre deux plans volumiques égale à 1.39 Å) et C_k, la concentration atomique en palladium dans le plan k (à ± 3%). Le plan de surface est indexé 1 et le premier plan de "volume" est le 5.***

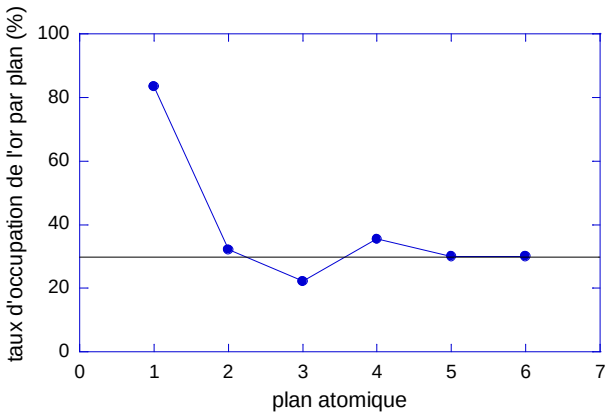


Fig. 4.5 : ***Profil de composition atomique en or de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$(110) recuit à 500°C. Le plan de surface est indexé 1. La ligne horizontale correspond à la composition en or du volume, soit 30 % at.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

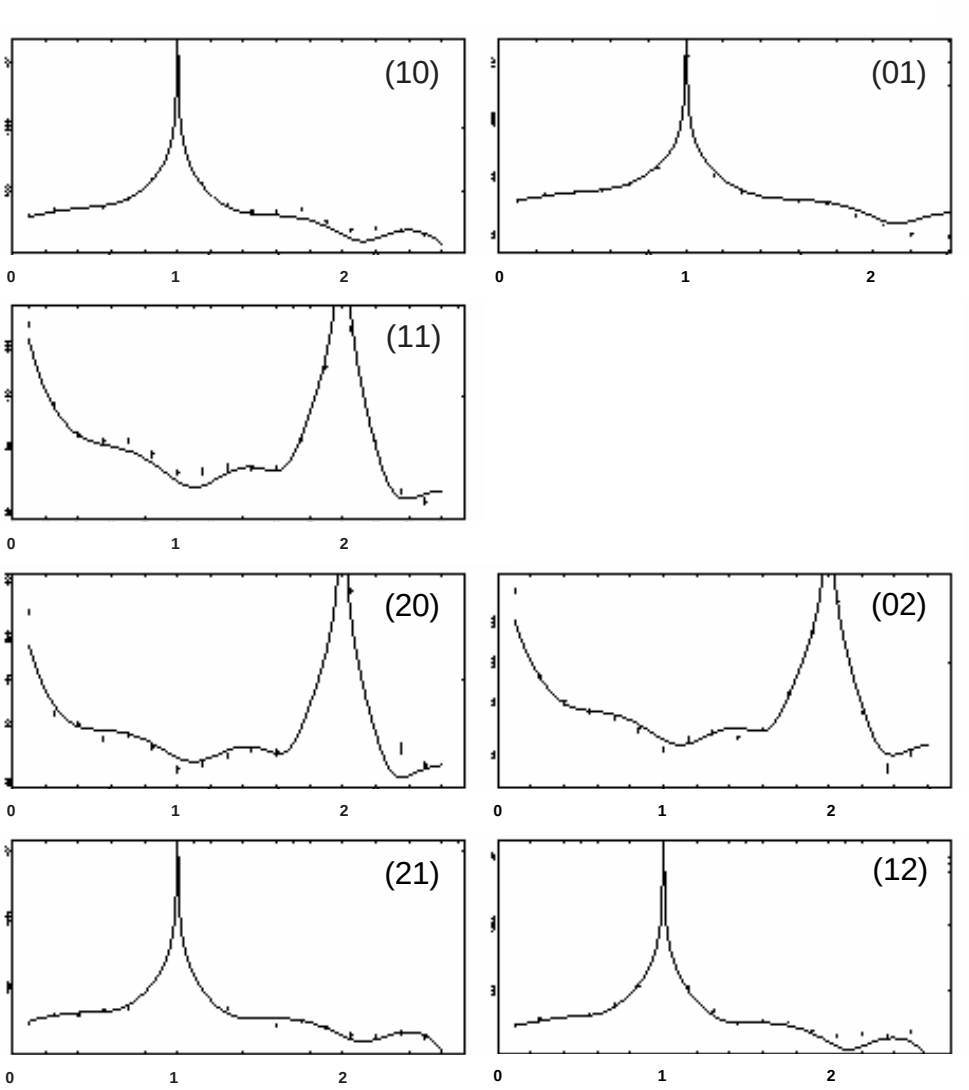


Fig. 4.6 : ***Tiges de troncature (01), (10), (02), (20), (11), (12) et (21) de la face (110) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ recuit à 500°C, en ultra-vide. Les symboles correspondent aux facteurs de structure expérimentaux et les courbes, au résultat du meilleur affinement.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

4.3.3 Face (111)

Préparation de la surface

La face (111) a été étudiée par spectroscopie Auger et également par diffraction X de surface pour différentes conditions de préparation de la surface. Les pics de surface (1 0 0.10), (1 $\overline{1}$ 0.50) et (2 $\overline{1}$ 1.50) ont été systématiquement enregistrés après chaque recuit réalisé en ultra-vide. La figure 4.7 montre l'évolution de l'intensité intégrée et de la mi-largeur à mi-hauteur du pic (1 0 0.10) ; la tendance étant globalement identique pour les deux autres pics mentionnés, quoique un peu moins marquée. Les deux grandeurs montrent qu'au-delà de 450°C, l'état de surface varie très peu. En effet, l'intensité ainsi que la largeur du pic sont sensiblement stabilisées, indiquant à la fois une taille de domaines cohérents maximum (mi-largeur à mi-hauteur minimale) ainsi qu'une ségrégation maximale de l'or (intensité intégrée maximum).

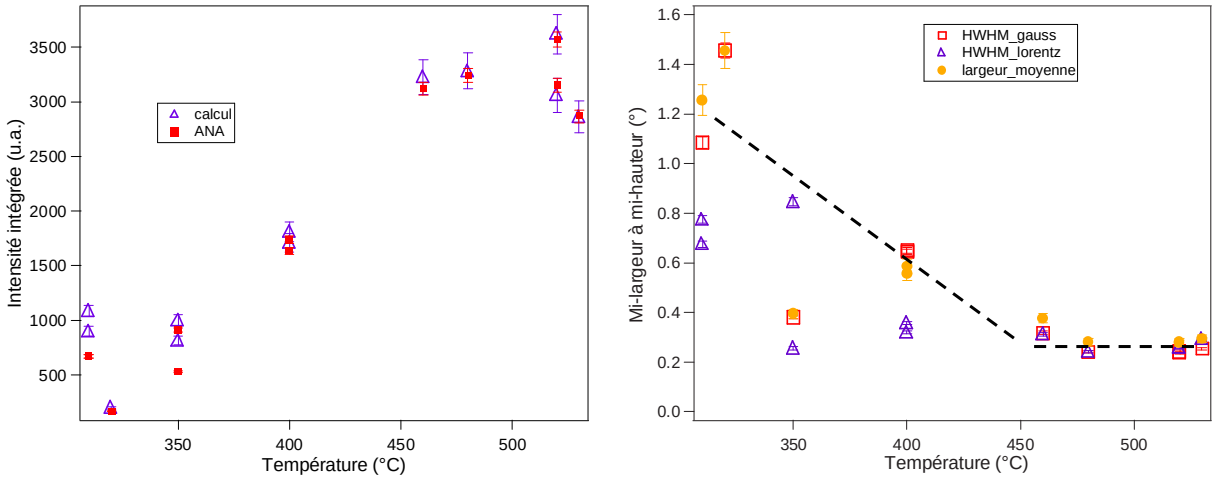


Fig. 4.7 : ***Intensité intégrée et mi-largeur à mi-hauteur du pic de surface (1 0 0.10) en fonction de la température de recuit de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$(111). Le pic de surface a été décrit par une pseudo-voigt. De ce fait, la largeur moyenne est obtenue à partir des largeurs de la gaussienne et de la lorentzienne. L'intensité intégrée a été évaluée avec le programme ANA et également calculée d'après les paramètres de la courbe pseudo-voigt.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

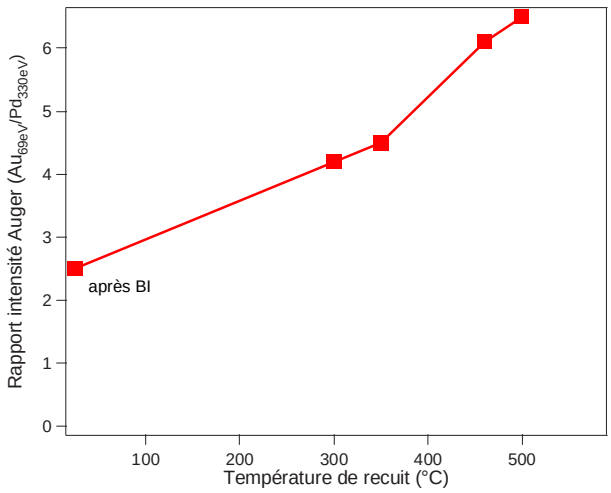


Fig. 4.8 : ***Rapport Auger Au_{69eV}/Pd_{330eV} en fonction de la température de recuit de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ (111).***

Les résultats obtenus par spectroscopie Auger et LEED corroborent également ce constat. La figure 4.8 représente l'évolution du rapport Auger Au_{69eV}/Pd_{330eV} en fonction de la température de recuit de l'échantillon. Le rapport augmente régulièrement depuis la surface obtenue après bombardement ionique à température ambiante (r=2.5) jusqu'à la surface recuite à 500°C (r=6.5). Des mesures, obtenues avec le détecteur CMA, donnent un rapport Auger de l'ordre de 0.18 et 0.14 après recuit à 580°C et 545°C, respectivement. Ces deux valeurs, très proches, indiquent que l'état de surface est similaire dans les deux cas. Pour ces deux températures, des traces de soufre ont été détectées. En revanche, aucune reconstruction particulière n'a été révélée en LEED.

Enfin, il faut noter que les rapports Auger obtenus pour les faces (110) et (111) recuites à 500°C et dans des conditions d'acquisition similaires sont très proches et voisins de 6.5 (ce qui correspond à un rapport d'environ 0.17 avec le détecteur CMA). Ce résultat indique que la ségrégation de l'or à la surface est sensiblement identique pour les deux orientations cristallographiques choisies, pour des conditions de préparation très proches.

L'ensemble des résultats obtenus pour la face (111) indique qu'un recuit de l'échantillon au-dessus de 450°C conduit a une surface très ségrégée en or et bien organisée.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Détermination de la structure de surface

Après bombardement ionique, la surface a été recuite pendant dix minutes à 460°C en ultra-vide. Les données de diffraction ont été collectées avec le diffractomètre SUV à une énergie de 19 keV et un angle d'incidence de 0.5°. Les tiges de troncature qui ont servi à résoudre la structure sont les suivantes : (01), (10), (11), (20), (02). Dans ce cas, nous n'avons pas pu utiliser les tiges équivalentes du fait de la présence de cristallites. Les données brutes ont été corrigées pour obtenir les facteurs de structure expérimentaux (voir chapitre 2). Le résultat de l'affinement des tiges est donné sur la figure 4.9. L'accord entre les données expérimentales et celles calculées avec le programme ROD est très bon puisque les valeurs des facteurs R et χ^2 sont respectivement de 0.08 et de 4.4.
Les paramètres structuraux déterminés sont reportés dans le tableau 4.4. Le premier plan atomique est très riche en or (plus de 85% at.) et le second, sensiblement appauvri par rapport à la composition nominale du volume. Contrairement à la face (110), la distance entre les deux premiers plans atomiques est légèrement dilatée.

Paramètre	
Δ_{12} (Å/ %)	0.04 / 1.8
Δ_{23} (Å/ %)	-0.00(3) / -0.15
Δ_{34} (Å/ %)	0.00(3) / 0.15
C_1 (% at.)	14
C_2 (% at.)	84
C_3 (% at.)	70

Tab. 4.4 : ***Paramètres structuraux déterminés pour la face (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ recuit à 460°C, en ultra-vide. Δ_{ij} représente la variation de la distance entre les plans atomiques i et j (par rapport à la distance entre deux plans volumiques égale à 2.27 Å), et C_k la concentration atomique en palladium dans le plan k. Le plan de surface est indexé 1 et le premier plan de "volume" est le 4.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

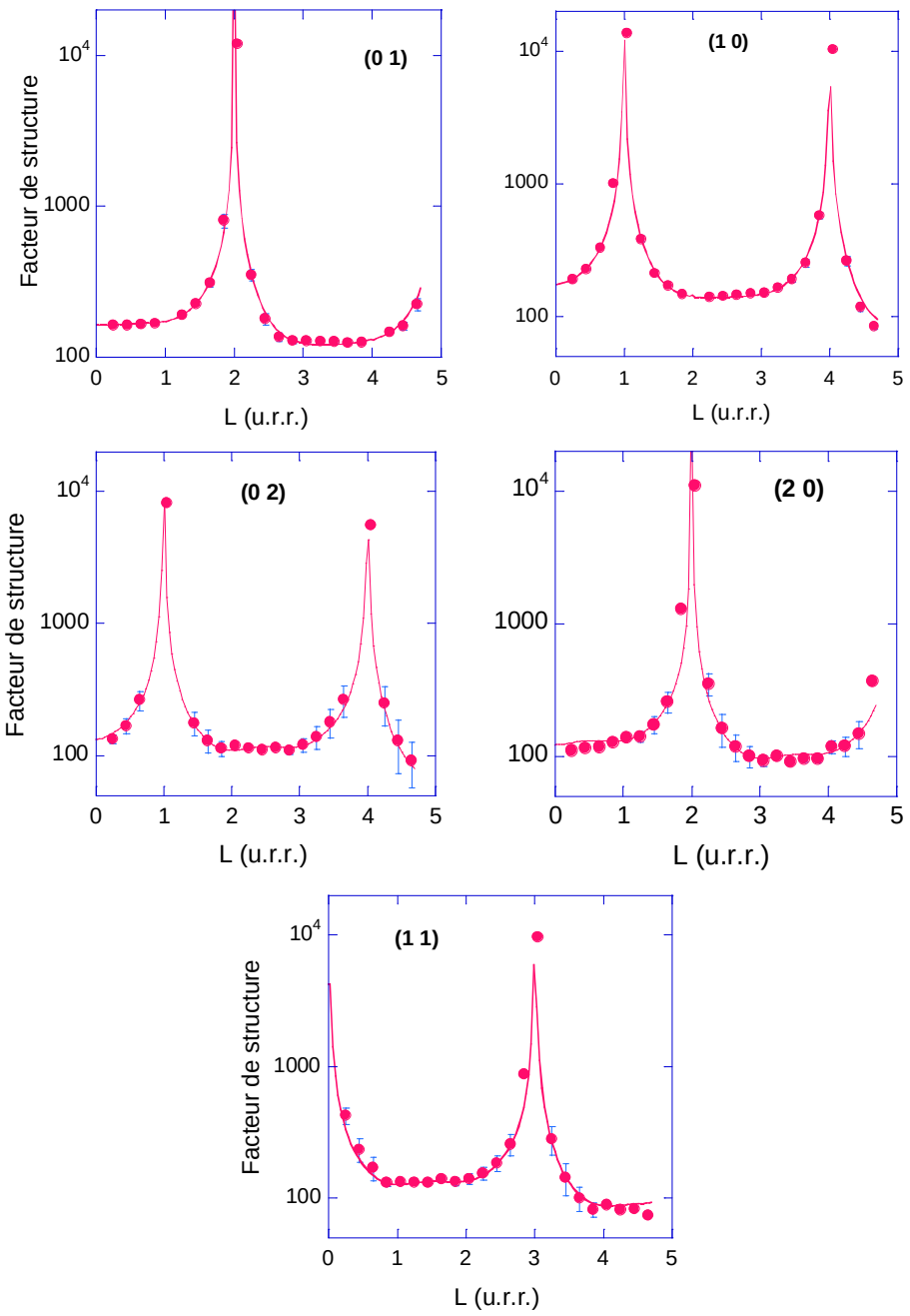


Fig. 4.9 : *Tiges de troncature (01), (10), (02), (20) et (11) de la face (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ recuit à 460°C, en ultra-vide. Les symboles correspondent aux facteurs de structure expérimentaux et les courbes, au résultat du meilleur affinement.*

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

4.3.4 Discussion

Après recuit autour de 500°C, les faces (110) et (111) ont un premier plan atomique très enrichi en or (environ 85% at.), confirmant le rapport Auger Au_{69eV}/Pd_{330eV} identique pour les deux faces (mêmes conditions de préparation). En revanche, ce résultat est en désaccord avec les prédictions théoriques qui donnent une concentration atomique en or de seulement 55% dans le premier plan de la surface (111) [Rousset et al., 1996]. En revanche, les deux faces présentent un profil de composition très différent. Cela est visible d'après l'allure des tiges de troncature, beaucoup plus "modulées" dans le cas de la face (110). La structure en ultra-vide révèle en effet un profil de composition oscillant sur cinq plans, alors que pour la face (111), la composition nominale volumique de 30% at. d'or est retrouvée dès le troisième plan. D'après la figure 4.10, la face (110) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ présente quelques similitudes avec celle de $Au_3Pd(110)$.

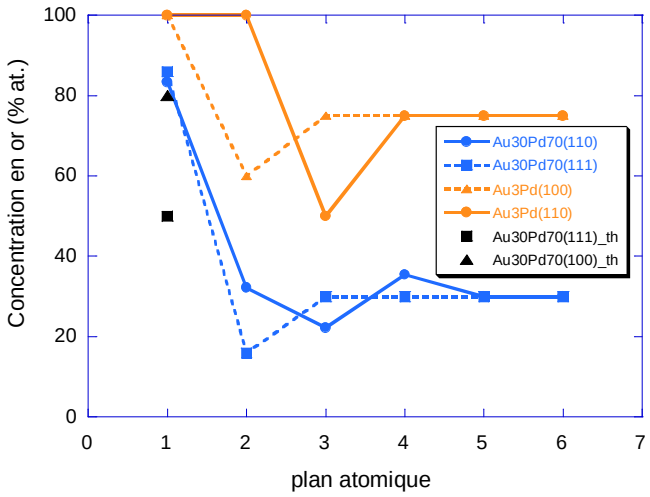


Fig. 4.10 : ***Profil de composition en or des faces (110) et (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ recuit vers 500°C. Les résultats expérimentaux obtenus sur les faces (110) et (100) de l'alliage Au_3Pd sont donnés pour comparaison [Kuntze et al., 1999a] [Kuntze et al., 1999b]. De même que les résultats théoriques pour le premier plan des faces (111) et (100) [Rousset et al., 1996]. Le plan de surface est indexé 1.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Cette dernière a également une première distance inter-plan très contractée (-13%). Mais cette contraction est en partie due à la reconstruction (1×2) en rangées manquantes. De la même façon, la face (111) de $Au_{30}Pd_{70}$ est similaire à la face (100) de l'alliage Au_3Pd. Pour cette dernière, les variations des distances entre plans atomiques Δ_{ij} sont égales à +0.005 Å, -0.025 Å et +0.015 Å à partir du plan de surface.

4.4 Chimisorption d'hydrogène et d'oxygène

Connaissant la structure en ultra-vide et avant de nous intéresser aux études *in situ* à plus haute pression, regardons l'effet sur la surface de l'alliage d'une faible pression (jusqu'à 10^{-5} mbar) de molécules simples telles que H_2 et O_2.

4.4.1 Hydrogène

Les résultats présentés concernent la face (111). Les tendances observées sont similaires pour la face (110) recuite à 500°C pour des pressions d'hydrogène de 10^{-8} à 10^{-5} mbar et éventuellement, chauffage de l'échantillon jusqu'à 230°C pendant l'exposition.

Après bombardement ionique, la surface a été recuite à 500°C en ultra-vide. Les pics de surface (0 1 0.51) et (1 1 1.51) ont été choisis comme pics de référence pour suivre l'évolution de la surface en présence d'hydrogène. Des spectres Auger ont été régulièrement enregistrés afin d'estimer le rapport Auger Au_{69eV}/Pd_{330eV} et détecter d'éventuelles traces de carbone (raie Auger C_{KLL} à 272 eV). Les notations utilisées afin de désigner les cycles d'exposition successifs à l'hydrogène sont les suivantes :

- UHV, échantillon en ultra-vide, éventuellement chauffé à la température indiquée,
- H1, première exposition à l'hydrogène (P_{H2}=1.1 10^{-5} mbar) à température ambiante pendant 30 minutes,
- H2, seconde exposition à l'hydrogène (P_{H2}=1.4 10^{-5} mbar) à 220°C pendant 1h20,
- H3, troisième exposition (P_{H2}=1.1 10^{-5} mbar) à 220°C pendant 1h,
- H4, quatrième exposition (P_{H2}=1 10^{-5} mbar) à 350°C pendant 30 minutes.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

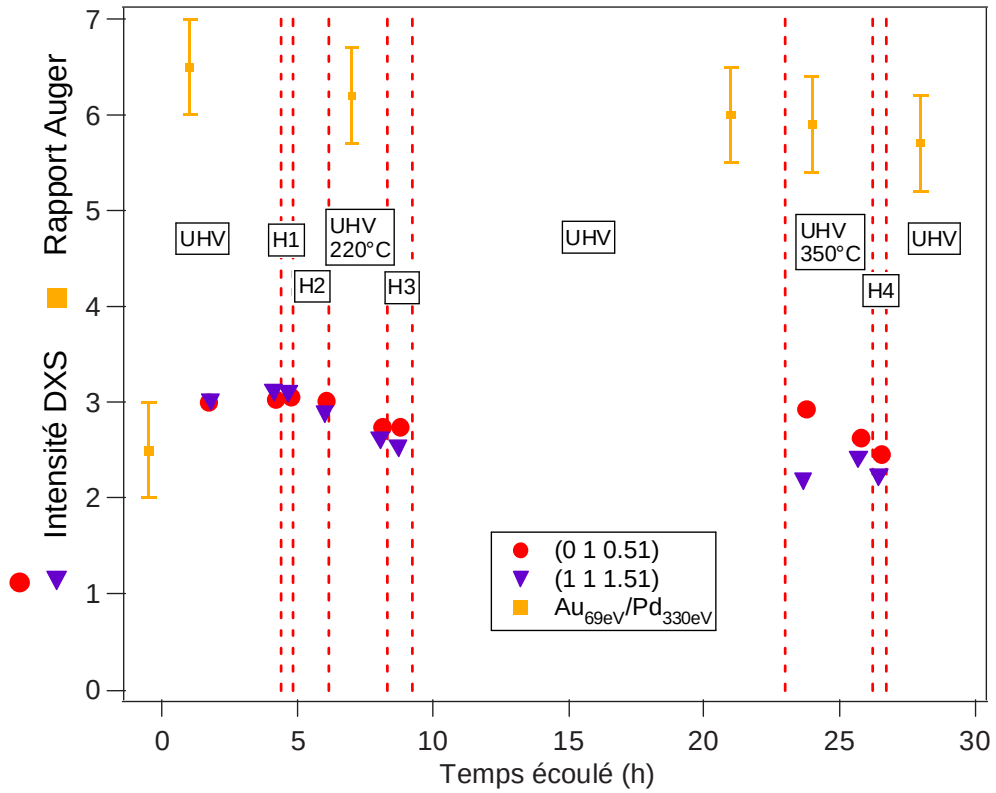


Fig. 4.11 : ***Evolution de l'intensité intégrée normalisée des pics de surface (0 1 0.51) et (1 1 1.51) ainsi que du rapport Auger Au_{69eV}/Pd_{330eV}, en fonction du temps écoulé depuis la fin du recuit (500°C) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$(111). Le rapport Auger après bombardement ionique vaut 2.5 (point avant zéro) et 6.5 après recuit. L'échantillon a ensuite été exposé plusieurs fois à l'hydrogène (voir le texte pour le détail des conditions).***

Les figures 4.11 et 4.12 présentent respectivement l'évolution de l'intensité intégrée et de la mi-largeur à mi-hauteur des deux pics de surface en fonction du temps écoulé depuis la fin du recuit de la surface. Globalement, l'intensité intégrée et la largeur des pics de surface évoluent peu au regard de la durée importante de l'expérience. Par ailleurs, le rapport Auger est estimé à 2.5 après bombardement ionique et 6.5 après recuit à 500°C. Il évolue très peu ensuite jusqu'à la fin de l'expérience où il vaut alors 5.7. Cette légère baisse, compte-tenu des barres d'erreur, est probablement liée à la contamination progressive de

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

la surface. Du carbone est notamment clairement détecté au bout de 24 heures.

En tout état de cause, bien qu'il semble ici difficile d'identifier l'effet respectif de la contamination de la surface (liée au temps, à l'analyse par AES, etc), de la température et de la réoptimisation des réglages sur toute la durée de l'expérience, les deux premières expositions (durée totale de 2h) tendent à montrer que l'effet de l'hydrogène sur la surface est négligeable dans cette gamme de pression.

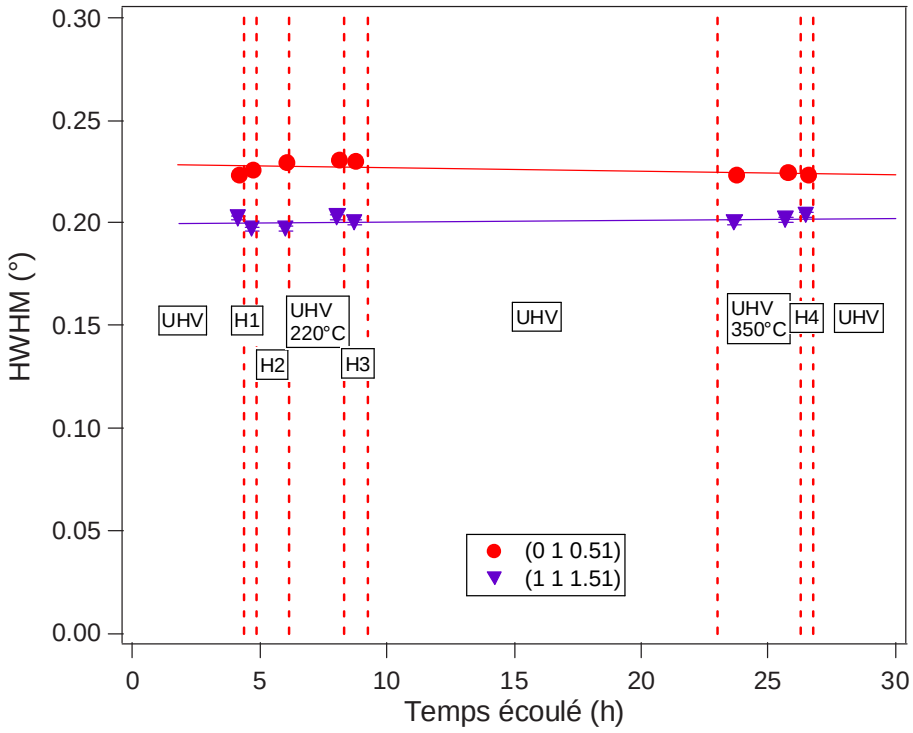


Fig. 4.12 : ***Evolution de la mi-largeur à mi-hauteur des pics de surface (0 1 0.51) et (1 1 1.51) en fonction du temps écoulé depuis la fin du recuit (500° C) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$(111). L'échantillon a ensuite été exposé plusieurs fois à l'hydrogène (voir le texte pour le détail des conditions).***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

4.4.2 Oxygène

La surface (111) recuite à 500°C a également été exposée à de l'oxygène ($P_{O2} = 10^{-6}$ mbar) en chauffant simultanément (T = 350°C). Dans ces conditions, la largeur des pics de surface est peu affectée et bien que l'intensité varie très légèrement, aucune trace d'oxygène n'est détectée sur la surface par spectroscopie Auger.

"L'affinité" de l'oxygène étant plus grande avec les atomes de palladium, la face (111) a ensuite été recuite à 300°C seulement. Comme nous l'avons vu précédemment, cette surface est plus riche en palladium, mais également moins bien organisée qu'après recuit à 500°C. A 300°C, le rapport Auger est en effet de 4.2 (6.5 à 500°C) et la largeur du pic (1 1 1.51) d'environ 0.75° (0.4° à 500°C). La surface (111) recuite à 300°C a été exposée à de l'oxygène jusqu'à P_{O2}=8 10^{-6} mbar. La figure 4.13 représente l'évolution de l'intensité intégrée du pic de surface (1 1 1.51) et du rapport Auger Au_{69eV}/Pd_{330eV} en fonction du temps écoulé depuis la fin de la préparation de la surface (temps t_0).

La figure 4.14 donne la dérivée des spectres Auger obtenus après exposition à 8 10^{-6} mbar d'oxygène (t_0 + 3h40) et après exposition à 5.5 10^{-6} mbar d'oxygène à 200°C (t_0 + 7h).

L'effet de l'oxygène à température ambiante est peu marqué ; l'intensité du pic de surface ayant peu diminué (moins de 10%) après l'exposition à 8 10^{-6} mbar d'oxygène. De l'oxygène est toutefois détecté à la surface de l'échantillon, mais en faible quantité et le rapport Auger a sensiblement diminué (de 4.2 à 3.1).

Un chauffage modéré de l'échantillon à 200°C pendant 30 minutes en présence d'oxygène (5.5 10^{-6} mbar) conduit à une ré-augmentation du signal de surface. Après arrêt du chauffage et lors du refroidissement de l'échantillon, l'intensité décroît cette fois de manière forte (-40%) et la spectroscopie Auger révèle une concentration d'oxygène plus importante. Le rapport Au_{69eV}/Pd_{330eV} a considérablement baissé après retour en ultra-vide et ne vaut plus que 40% de la valeur initiale.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

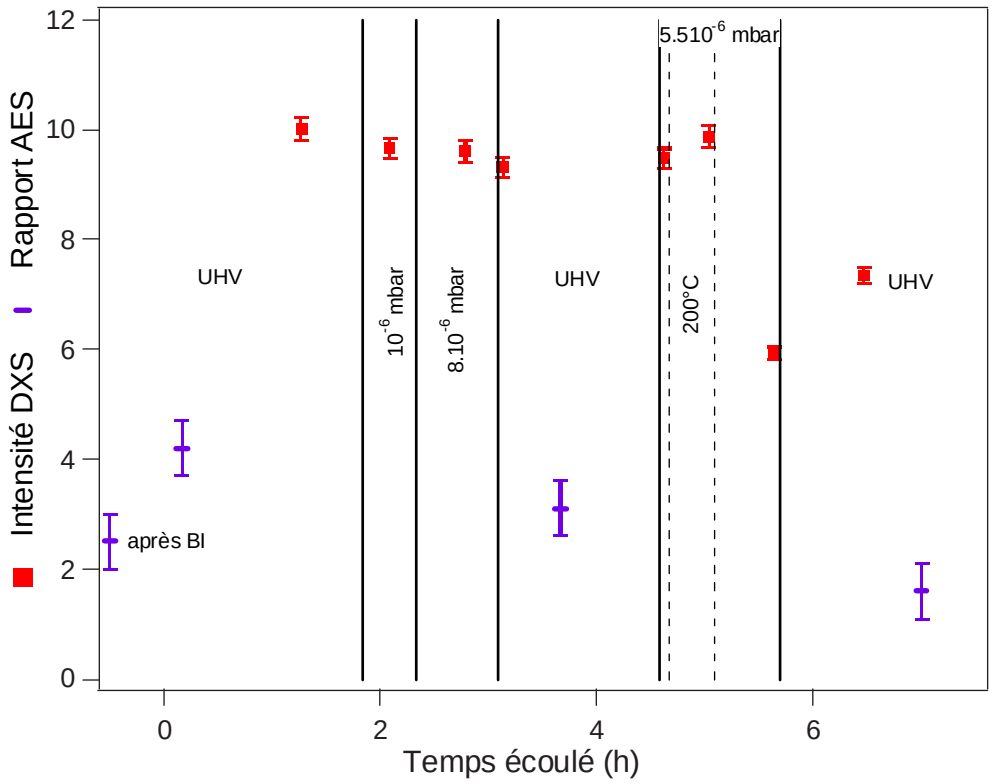


Fig. 4.13 : ***Evolution de l'intensité intégrée du pic de surface (1 1 1.51) et du rapport Auger Au_{69eV}/Pd_{330eV} en fonction du temps écoulé depuis la fin du recuit (300°C) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$(111). Toutes les intensités sont normalisées à l'intensité initiale (I=10 après recuit). Des expositions successives à l'oxygène ont été faites (pression indiquée). La température de l'échantillon est mentionnée lorsqu'elle diffère de la température ambiante.***

Parallèlement, la figure 4.15 indique que la largeur du pic (1 1 1.51) évolue peu durant toutes les expositions à l'oxygène. Notons que la largeur à mi-hauteur du pic est environ deux fois plus grande que celle trouvée après un recuit à 500°C de la surface (voir la figure 4.12) indiquant une moins bonne organisation de la surface à grande échelle pour cette température de recuit (300°C).

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

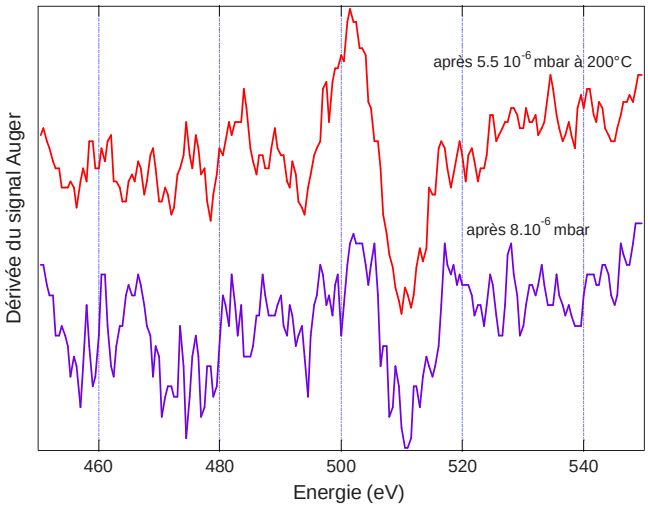


Fig. 4.14 : ***Dérivées des spectres Auger enregistrés après exposition de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}(111)$ (recuit à 300°C) à de l'oxygène . La gamme d'énergie présentée comprend la raie principale de l'oxygène à 508 eV (KLL).***

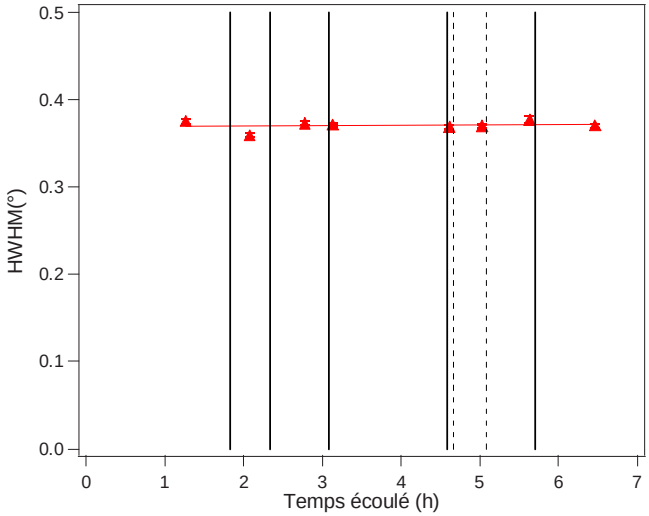


Fig. 4.15 : ***Evolution de la mi-largeur à mi-hauteur du pic de surface (1 1 1.51) en fonction du temps écoulé depuis la fin du recuit (300°C) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}(111)$. Plusieurs expositions à l'oxygène ont été faites dans les conditions indiquées sur la figure 4.13.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Ainsi, seule l'intensité intégrée du pic évolue au cours des expositions successives à l'oxygène, et non sa largeur. Cela suggère que les mécanismes mis en jeu ne modifient pas l'ordre établi à plus ou moins grande distance, mais qu'il s'agit plutôt d'une variation du pouvoir diffusant à la surface de l'échantillon. Dans ce cas, la ségrégation du palladium induite par l'oxygène adsorbé sur la surface pourrait expliquer les observations faites. Ce phénomène a d'ailleurs déjà été mis en évidence dans d'autres études [Hilaire et al., 1981]. La ségrégation du palladium est supportée ici par la forte diminution de l'intensité intégrée du pic de surface après chauffage à 200°C, ainsi que de celle du rapport Auger Au_{69eV}/Pd_{330eV}. Ce dernier n'est plus que de 1.6 à la fin de l'expérience et est donc même inférieur au rapport trouvé pour la surface après bombardement ionique ($r = 2.5$).

4.4.3 Discussion

Les deux faces cristallographiques montrent une relative stabilité vis-à-vis de l'hydrogène, dans les conditions expérimentales explorées. Les résultats présentés ici pour la face (111), recuite à 500°C, indiquent qu'une exposition à 10^{-5} mbar d'hydrogène n'entraîne pas de modifications importantes de l'état de surface. Ce constat est toujours valable lorsque la surface est chauffée jusqu'à 350°C lors de l'exposition. Les légères modifications observées en terme d'intensité des pics de surface ne sont pas directement imputables à l'hydrogène.

Le comportement de la face (110) recuite à 500°C est similaire à celui de la face (111) et pour cette raison, les résultats ne sont pas présentés en détail. Une pression d'hydrogène de 10^{-8} à 10^{-5} mbar ne modifie pas de façon significative les caractéristiques de la surface. Le chauffage de l'échantillon à 230°C pendant l'exposition à 10^{-5} mbar d'hydrogène n'engendre pas non plus de changements de l'état de surface. Aucune reconstruction induite par l'hydrogène n'a été observée, contrairement à la face (110) du palladium pur [Cattania et al., 1983]. Cette stabilité vis-à-vis de l'hydrogène, dans les conditions de pression et de température explorées, est sans doute la conséquence d'un premier plan très enrichi en or, comme le montre la structure résolue en ultra-vide (83% at. Au) et la spectroscopie Auger, et donc défavorable à l'adsorption de l'hydrogène (voir chapitre 1).

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Concernant la ségrégation du palladium induite par l'oxygène, une étude théorique permet de calculer la composition atomique du plan de surface à l'équilibre thermodynamique dans un système binaire [Mezey et al., 1990]. Les auteurs ont ainsi calculé la composition en or du premier plan de l'alliage $Au_{25}Pd_{75}(100)$, pour différentes conditions d'oxydation. Ils ont trouvé qu'à 500°C et P_{O2}=5 10^{-12} mbar, l'or ségrège à la surface (67% atomique dans le premier plan). En revanche, à 20°C et P_{O2}=5 10^{-7} mbar, le premier plan est 100% palladium. Ces calculs sont comparés à des résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie de diffusion d'ions (*ISS*). Après bombardement ionique, la surface est légèrement enrichie en or (29% at.). Les concentrations en or trouvées dans le premier plan pour les deux situations envisagées ci-dessus sont de 75% at. dans le premier cas et de 26% at. dans le second. Dans ce dernier cas, le désaccord sensible entre les valeurs expérimentale et calculée s'explique par le fait que l'équilibre thermodynamique est long à atteindre (du fait de la température assez "basse" et donc de la diffusion lente des atomes) comparativement à la durée de "stabilisation" de la surface, fixée dans les calculs à quelques minutes. Dans notre cas, le rapport Auger final de 1.6 indique que la surface est plus riche en palladium que la surface obtenue après bombardement ionique. Une étude a montré par spectroscopie Auger que la surface d'un alliage contenant 60% at. de palladium en volume a un plan de surface, après bombardement ionique (sans recuit), ayant la composition volumique [Hilaire et al., 1981]. Ici, le rapport Auger final de 1.6 suggère que le plan de surface pourrait ainsi contenir plus de palladium par rapport à la composition nominale du volume égale à 70% at.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

4.5 Conclusion

Après recuit de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ vers 500°C, la principale caractéristique est un plan de surface très riche en or (85% at.) pour les faces (110) et (111) en ultra-vide. La reconstruction (1×2) en rangées manquantes, envisagée dans le cas de la face (110), n'a pas été observée. Après recuit à 300°C, les surfaces sont plus riches en palladium et moins bien organisées.

Les résultats de chimisorption d'hydrogène obtenus sur les faces (110) et (111) montrent que ces surfaces d'alliage, initialement recuites à 500°C, ne sont pas affectées de manière significative dans les conditions de température et de pression explorées et à l'echelle de temps de nos expériences. La face (110) est inchangée après exposition à des pressions d'hydrogène comprises entre 10^{-8} et 10^{-5} mbar et une température jusqu'à 230°C. Pour la face (111), une pression d'hydrogène de 10^{-5} mbar à 350°C n'engendre pas de modification significative de la surface. Le rôle de l'or, qui est très majoritaire sur ces deux faces, est sans doute à souligner pour expliquer cette relative stabilité, de même que les faibles pressions d'hydrogène utilisées.

En revanche, l'oxygène chimisorbé induit la ségrégation du palladium dans le cas de la surface (111) recuite à 300°C (donc plus riche en palladium qu'à 500°C) et exposée à environ 10^{-5} mbar d'oxygène à 200°C. L'effet est visible sur l'intensité d'un pic de surface dont la largeur reste sensiblement constante. La spectroscopie Auger confirme ce résultat avec la diminution du rapport Au_{69eV}/Pd_{330eV} et l'apparition de la raie de l'oxygène à 508 eV.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Bibliographie

[Aschoff et al., 1998a] M. Aschoff, G. Piaszenski, S. Speller, W. Heiland, The structure of the $Au_3Pd(113)$ surface studied by low energy ion scattering, *Surf. Sci. 402-404* (1998) p. 770

[Aschoff et al., 1998b] M. Aschoff, S. Speller, J. Kuntze, W. Heiland, E. Platzgummer, M. Schmid, P. Varga, B. Baretzky, Unreconstructed Au(100) monolayers on a $Au_3Pd(100)$ single-crystal surface, *Surf. Sci. 415* (1998) p. L1051

[Cattania et al., 1983] M.G. Cattania, V. Penka, R.J. Behm, K. Christmann, G. Ertl, Interaction of hydrogen with a palladium (110) surface, *Surf. Sci. 126* (1983) p. 382

[Feldman et al., 1986] L.C. Feldman, J.W. Mayer, *Fundamentals of surface and thin films analysis*, Editions North Holland/Elsevier Science Publishing Co. (1986)

[Hilaire et al., 1981] L. Hilaire, P. Légaré, Y. Holl, G. Maire, Interaction of oxygen and hydrogen with Pd-Au alloys : an AES and XPS study, *Surf. Sci. 103* (1981) p. 125

[Kuntze et al., 1999a] J. Kuntze, S. Speller, W. Heiland, A. Atrei, G. Rovida, U. Bardi, Surface structure and composition of the alloy $Au_3Pd(100)$ determined by LEED and ion scattering spectroscopy, *Phys. Rev. B 60* (1999) p. 1535

[Kuntze et al., 1999b] J. Kuntze, S. Speller, W. Heiland, P. Deurinck, C. Creemers, A. Atrei, U. Bardi, Surface structure and segregation profile of the alloy $Au_3Pd(110)$: experiment and theory, *Phys. Rev. B 60* (1999) p. 9010

[Mezey et al., 1990] L.Z. Mezey, J. Giber, W. Hofer, P. Varga, A new approach to interface segregation : surface dangling and interatomic bond effects in binary alloys, *Surf. Sci. 234* (1990) p. 197

[Mundschau et al., 1984] M. Mundschau, R. Vanselow, Surface-impurity segregation on Pt and its potential role in the reconstruction of Pt(100), *Phys. Rev. Lett. 53* (1984) p. 1084

[Okamoto et al., 1996] H. Okamoto, T.B. Massalski, Au-Pd phase diagram, CD *ASM international*, (1996) ou alors, Bull. Alloy Phase Diagrams 6 (1985) p. 229

[Peisl, 1978] H. Peisl, *Topics in applied physics, vol. 28, Hydrogen in metals I : Basic properties*, chapitre 3, Ed. G. Alefeld et J. Völkl (1978) Springer Verlag

[Pouchou et al., 1984] L.J. Pouchou, F. Pichoir, New model quantitative x-ray microanalysis, 1. Application to the analysis of homogeneous samples, *Rech. Aerosp. 3* (1984) p. 13

[Rousset et al., 1996] J.L. Rousset, J.C. Bertolini, P. Miegge, Theory of segregation using the equivalent-medium approximation and bond strength modifications at surfaces : application to fcc Pd-X alloys, *Phys. Rev. B 53* (1996) p. 4947

[Smith, 1976] *Metal Reference Book*, Ed. par C.J. Smith (1976)

[Speller et al., 1999] S. Speller, M. Aschoff, J. Kuntze, W. Heiland, A. Atrei, U. Bardi, E. Platzgummer, The $Au_3Pd(001)$ surface studied by ion scattering and LEED, *Surf. Rev. Lett. 6* (1999) p. 829

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Chapitre 5

... aux études *in situ* : l'hydrogénation sélective du 1,3-butadiène

5.1 Contexte de l'étude : l'hydrogène, le palladium et ses alliages 152

5.2 Effet de l'hydrogène sur l'alliage $Au_{30}Pd_{70}(111)$ 158

5.3 Paramètres structuraux issus de calculs DFT 173

5.4 Diffraction X *in situ* pendant la réaction d'hydrogénation . . 175

5.5 Discussion : corrélation entre l'état de surface et la réactivité 180

Bibliographie du chapitre 5 185

Des expériences préliminaires d'hydrogénation du 1,3-butadiène sur la face (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$, menées en collaboration avec l'Institut de Recherches sur la Catalyse, ont montré une augmentation importante de l'activité du catalyseur, lorsque la réaction est réalisée plusieurs fois de suite sur la même surface. Après recuit de la surface à 460°C et en présence de 7.3 mbar de mélange réactif (1 : 10 C_4H_6 : H_2) contenu dans un réacteur de 0.12 L, la conversion totale du butadiène en butènes s'opère en 60 minutes lors de la première réaction, 25 minutes pour la seconde et seulement 16 minutes pour la troisième. Dans ce dernier cas, un état stationnaire est atteint ; la quatrième réaction ayant approximativement la même vitesse.

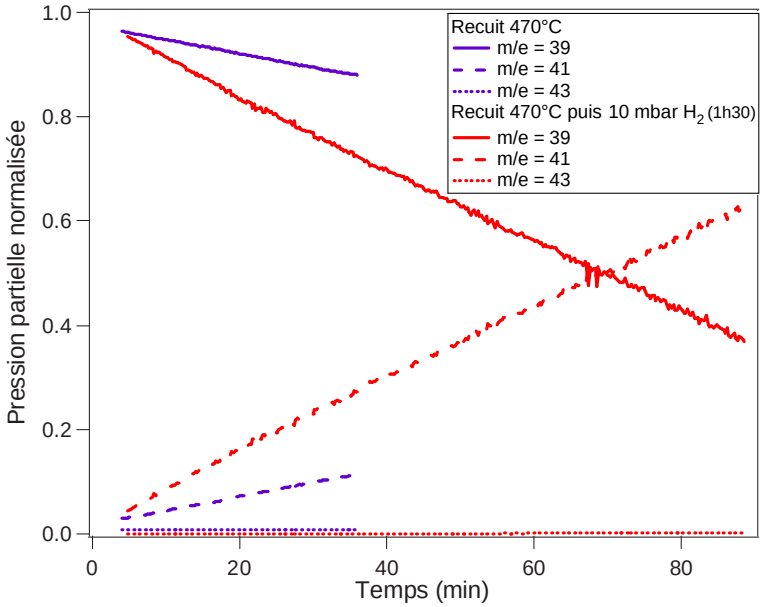


Fig. 5.1 : ***Suivi de deux réactions distinctes d'hydrogénation sélective du 1,3-butadiène sur la surface (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$. La pression totale de départ est de 10 mbar et le rapport butadiène/hydrogène de 1 : 50. Les fragments du butadiène (m/e = 39), des butènes (m/e = 41) et du butane (m/e = 43) sont suivis par spectrométrie de masse. La réaction a été menée après recuit de la surface à 470°C. Dans un cas, la surface a été préalablement exposée à 10 mbar d'hydrogène pendant 1h30. Les deux réactions ont été interrompues au cours de la conversion du butadiène.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Ce constat amène à s'interroger sur le rôle de l'hydrogène dans cette activation. Ainsi, les premières expériences de réactivité en laboratoire ont consisté à réaliser, préalablement à la réaction d'hydrogénation, une exposition de la surface à de l'hydrogène pur. La figure 5.1 représente le suivi par spectrométrie de masse de la réaction d'hydrogénation du butadiène sur la face (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ recuit à 470°C. Les conditions de la réaction sont une pression totale de 10 mbar et un rapport butadiène/hydrogène de 1/50. Dans un cas, la surface recuite a été exposée pendant 1h30 à 10 mbar d'hydrogène pur, puis le mélange réactif a ensuite été introduit. Bien que les deux réactions ont été interrompues au cours de la conversion du butadiène, la vitesse de production des butènes (c.-à-d. la pente des droites) est beaucoup plus grande lorsque la surface recuite a d'abord été exposée à l'hydrogène. Ce premier résultat suggère donc que l'hydrogène joue un rôle important du point de vue de l'activité de la surface de l'alliage.

Ce chapitre vise donc entre autre à caractériser de manière plus précise l'influence de l'hydrogène, tant au niveau volumique que de la surface de l'alliage, d'abord qualitativement puis quantitativement en terme de structure atomique. Le premier paragraphe donne quelques éléments bibliographiques concernant l'étude du palladium (et aussi de ses alliages) en présence d'hydrogène. Le reste du chapitre est dédié à la présentation de nos résultats expérimentaux, avec tout d'abord une section consacrée à l'étude de l'effet de l'hydrogène pur sur l'alliage $Au_{30}Pd_{70}(111)$. Les effets de volume et de surface sont abordés avec notamment, l'étude de la modification de la structure de surface sous hydrogène. Puis une partie vise à comparer les résultats structuraux expérimentaux à des calculs issus de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), réalisés par D. Loffreda (laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon). Vient ensuite un paragraphe sur le suivi *in situ* par diffraction X de la réaction d'hydrogénation du butadiène. Enfin, la dernière partie est une discussion portant sur l'ensemble des résultats obtenus. Elle permettra de faire le lien entre la structure à l'échelle atomique et les propriétés catalytiques (activité et sélectivité) de cette surface pour l'hydrogénation du butadiène.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

5.1 Contexte de l'étude : l'hydrogène, le palladium et ses alliages

Le système Pd-H est l'objet de très nombreuses études, tant expérimentales que théoriques. Son intérêt provient de la solubilité et de la mobilité élevées des atomes d'hydrogène dans le réseau CFC formé par les atomes de palladium. De ce fait, le palladium est un matériau important pour des applications technologiques telles que le stockage de l'hydrogène ou la catalyse de réactions d'hydrogénation pour lesquelles il se révèle très performant.
Le mécanisme d'absorption de l'hydrogène a été formulé par C. Wagner, voilà plus de 70 ans [Wagner, 1932]. Deux étapes principales le constitue : l'adsorption dissociative de l'hydrogène en surface du palladium, suivie de son absorption par le volume. Le bilan s'écrit (* désigne un site actif de surface) :

$$H_2 + 2* \Leftrightarrow 2\ H_{ad}$$
$$H_{ad} \Leftrightarrow H_{ab} + *$$

5.1.1 Adsorption de l'hydrogène

Le rôle de la surface du matériau est primordial dans l'absorption de l'hydrogène, étant donné que ce dernier doit être dissocié avant dissolution et recombiné avant désorption. Une étude utilisant un faisceau moléculaire (H_2 ou D_2) a permis de déterminer les concentrations en hydrogène à la surface et dans le volume de Pd(111), en fonction de la température [Engel et al., 1979]. A 30°C, le rapport H_{surf}/H_{vol} vaut 41 et plus que 3.7 à 80°C. Les taux de couverture θ_H sont respectivement de 0.40 et 0.037. La diminution du rapport est encore amplifiée par l'augmentation de la température qui a pour effet d'activer la diffusion volumique (loi de type Arrhenius) :

$$D = D_0 \exp(-\frac{E_{diff}}{RT}) = 2.9\ 10^{-3}[cm^2.s^{-1}] \exp(-\frac{0.230[eV]}{RT}) \tag{5.1}$$

L'adsorption de l'hydrogène a été étudiée sur les surfaces de Pd(110), Pd(111) et sur une surface vicinale de Pd par LEED et TPD [Conrad et al., 1974]. Une reconstruction (1×2) est observée à la surface de Pd(110) après adsorption de l'hydrogène. Après pompage de l'hydrogène, un chauffage autour de 100°C permet de désorber l'hydrogène adsorbé. La reconstruction (1×2) réapparaît néanmoins après refroidissement du cristal en ultra-vide du fait de l'hydrogène contenu dans le volume qui diffuse vers la surface. L'hydrogène absorbé ne repasse en phase gazeuse qu'après chauffage entre 200 et 500°C. La diffusion dans le volume est étroitement liée à l'équilibre d'adsorption/désorption. Ainsi à température et pression d'hydrogène données, il faut un temps relativement long pour que l'état stationnaire soit atteint en terme de recouvrement de surface. Une autre étude portant sur Pd(110) rapporte l'existence d'une couche d'hydrogène sub-surfacique, différente de l'hydrogène adsorbé ou dissout dans le volume. A -140°C (130 K), cette couche commence à se remplir une fois que la surface est saturée en hydrogène et reconstruite [Behm et al., 1983].

Sur la surface de Pd(111), les atomes d'hydrogène adoptent un arrangement (1×1). De la même façon que pour la face (110), deux pics de désorption sont observés : un peu avant 100°C correspondant à l'hydrogène adsorbé et un second autour de 400°C attribué à l'hydrogène volumique. La reconstruction (1×1) a également été confirmée par [Christmann et al., 1973]. Ces derniers ont par ailleurs observé un déplacement des pics de Bragg indiquant une augmentation de la distance entre plans atomiques de l'ordre de 2%, due à l'hydrogène absorbé (de 3.90 Å à 3.94-3.98 Å).

5.1.2 Phases volumiques $\mathbf{Pd}_x\mathbf{H}_y$

Le rapport atomique n permet d'exprimer la quantité d'hydrogène présente dans un matériau. Il est défini par $n = H/Me$, où Me désigne l'atome métallique. Lorsque de l'hydrogène est absorbé par un métal (ou un alliage), plusieurs phases volumiques vont apparaître successivement, voire coexister, en fonction de la valeur de n (lié à la pression d'hydrogène et à la température). Initialement, pour les faibles valeurs de n, une solution solide d'insertion se forme : c'est la phase α. Cette phase a la même structure cristallographique que le métal-hôte et elle existe jusqu'à des valeurs de n telles que $n = \alpha_{max}$.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Au-delà, la phase α coexiste avec une phase hydrure appelée β. Cette nouvelle phase a une structure cristallographique différente de celle du métal-hôte. Le domaine de coexistence de ces deux phases est, en général, assez étendu et perdure jusqu'à des valeurs de n telles que $n = \beta_{min}$. Au-delà, seule la phase β subsiste. Pour une température donnée, le domaine d'existence (ou de coexistence) de chacune des phases est lié à la valeur de n, elle-même dépendante de la pression d'hydrogène (isotherme de pression-composition).

Plusieurs travaux ont montré que l'hydrogène (et également, le deutérium) occupe les sites intersticiels octaédriques du réseau CFC du palladium, aussi bien dans la phase α que β [Maeland, 1968]. En général, la dilatation de la maille due aux atomes d'hydrogène est isotrope. A 20°C, les valeurs de n délimitant la région biphasée, où les phases α et β coexistent, sont $\alpha_{max} = 0.008$ et $\beta_{min} = 0.607$. En-dessous de 0.008, seule la phase α est présente et au-dessus de 0.607, la phase β seule. Le domaine d'existence de la phase α est donc beaucoup plus restreint que celui de la phase β. De ce fait, la détermination fiable des paramètres de maille de chacune des phases est complexe dans la mesure où les phases α et β coexistent la plupart du temps. A température ambiante, les meilleurs paramètres déterminés valent 3.894 Å pour la phase α avec $n = \alpha_{max} = 0.008$ et 4.025 Å pour la phase β avec $n = \beta_{min} = 0.607$ [Wicke et al., 1978]. L'hydrogène, incorporé dans le réseau cristallin, crée un décalage de la position des raies de Bragg (d'autant plus marqué que les indices h, k et l sont élevés) permettant de déterminer un paramètre de maille moyen $a + \Delta$a. Les écarts locaux à ce nouveau paramètre de maille donnent lieu à différentes signatures :

- une atténuation de l'intensité des raies de Bragg *via* un facteur de Debye-Waller,
- une distribution d'intensité diffuse proche des pics de Bragg (diffusion de Huang),
- une distribution d'intensité diffuse entre les pics de Bragg.

Il a été montré que la variation relative de volume $\Delta V/V$ du palladium, causée par l'hydrogène, évolue de manière quasi-linéaire avec n et vaut environ 19% pour $n = 1$ et 10% pour $n = 0.5$.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

5.1.3 Effet d'un élément allié au palladium

C'est principalement l'effet de l'élément d'alliage sur la solubilité de l'hydrogène qui a été étudié. Ainsi, des travaux ont montré que l'ajout d'argent ou de plomb au palladium diminue la solubilité de l'hydrogène (par rapport au palladium pur) lorsque la pression d'hydrogène est supérieure à 100 Torr (T=50°C). En revanche, en-dessous de 1 Torr, la solubilité augmente. L'effet inverse a été mis en évidence pour le rhodium. Cette apparente contradiction est en réalité due au remplissage des bandes et aux effets de déformation du réseau cristallin, différents dans les deux cas. Par exemple, dans le système ternaire Pd-Au-H, l'or et l'hydrogène sont tous les deux des donneurs potentiels d'électrons pour le palladium. Il en est de même avec des alliages formés avec le cuivre et l'argent. En revanche, l'iridium et le platine n'ont pas cet effet car ils ont également une bande d partiellement remplie [Wicke et al., 1978].

D'une manière générale, il ressort que les éléments d'alliage tels que Ag, Au, Ni et Pt ont une influence assez faible sur la mobilité de l'hydrogène pour des concentrations allant jusqu'à 25% at. Au-delà, le coefficient de diffusion diminue de manière quasi-logarithmique jusqu'à des valeurs très faibles pour des concentrations en soluté de l'ordre de 50-60% at. A ce titre, les valeurs du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans des alliages Au-Pd sont données dans le tableau 5.1.

% at. Au	D ($\times 10^{-7}$ cm^2.s^{-1})
18.8	3.5
26.5	1.7
35.1	0.27
44.7	0.037
55.7	0.0074

Tab. 5.1 : ***Coefficient de diffusion D de l'hydrogène dans des alliages Au-Pd de différentes compositions, à 37°C et pour*** $n \rightarrow 0$***. D'après [Maestas et al., 1973].***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Un autre effet intéressant dû à l'élément d'alliage a été mis à profit par A. Maeland pour étudier la position des atomes d'hydrogène dans la maille du palladium par diffraction neutronique [Maeland, 1968]. Le principal problème est que le domaine d'existence de la phase α est restreint et que de plus, son contenu en hydrogène n'est pas suffisamment élevé pour permettre une étude précise. Une solution consisterait à accroître la température et la pression d'hydrogène afin d'augmenter la valeur de α_{max} (à 200°C et 10 atm, α_{max}=0.1). La solution choisie par l'auteur consiste à utiliser un alliage de palladium et d'or (ou d'argent) entraînant ainsi plusieurs effets sur l'absorption de l'hydrogène :

- la température critique pour l'absorption de l'hydrogène est réduite à la température ambiante voire moins, suivant la quantité d'élément d'alliage ajoutée,
- la région d'existence de la phase α est étendue, c'est-à-dire que la valeur de α_{max} augmente,
- la pression d'hydrogène nécessaire à l'absorption, dans la région de la phase α, diminue.

En résumé, l'élément d'alliage permet l'absorption de l'hydrogène à des températures et des pressions plus basses par rapport au palladium pur et étend la plage d'existence de la phase α. Dans les conditions de son expérience, A. Maeland a conclu que le rapport $n = H/Me$ atteignait 0.33 pour l'alliage $Au_{19}Pd_{81}$ (% at.).

5.1.4 Alliages Au-Pd

Une étude rapporte un ensemble de résultats obtenus sur l'absorption de l'hydrogène par des alliages or-palladium [Maeland et al., 1965]. Les alliages, contenant de 2.77 à 35.07 % at. d'or, ont un réseau CFC et aucun ordre à longue distance n'a été mis en évidence. Les auteurs montrent que lorsque le pourcentage atomique en or est supérieur à 17%, seule la phase α est présente à 25°C (1 atm). Pour chaque composition d'alliage, le paramètre de maille de l'échantillon augmente linéairement avec le contenu en hydrogène et les pentes des droites obtenues sont toutes similaires, indiquant que l'expansion de la maille n'est gouvernée ni par le nombre de trous dans la bande d, ni par les interactions à courte portée entre atomes d'or et d'hydrogène. Enfin, pour un alliage avec une composi-

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tion atomique en or de 30%, le rapport H/Me est estimé à 0.20-0.25 à 25°C et sous 1 atm d'hydrogène.

Une publication regroupant des résultats portant sur plusieurs types d'alliages X-Pd (avec X = Ir, Au, Ag, Pt, Cu) montre qu'il existe une loi "universelle" linéaire reliant l'augmentation de volume de la maille-unité ΔV et la valeur de n [Baranowski et al., 1971]. La courbe est reproduite sur la figure 5.2. Pour $n \leq 0.7$, l'augmentation de volume résultant de l'incorporation de 4 atomes d'hydrogène dans la maille CFC est de 11.5 Å^3, soit une augmentation de volume du cristal de 2.9 Å^3 par atome d'hydrogène et cela indépendamment du matériau. Ainsi, l'estimation de l'expansion de la maille doit permettre de déterminer la valeur de n, notamment lors d'expériences *in situ* sous pression d'hydrogène.

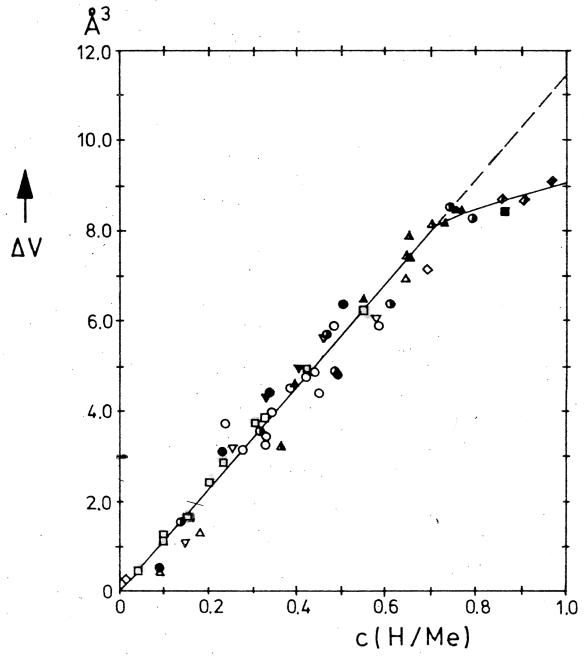


Fig. 5.2 : ***Variation de volume ΔV de la maille cristallographique en fonction de la concentration en hydrogène, pour une série de métaux et d'alliages CFC dans la région monophasée (à 25° C). Les carrés vides correspondent aux alliages Au-Pd. D'après [Baranowski et al., 1971].***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

5.2 Effet de l'hydrogène sur l'alliage $Au_{30}Pd_{70}(111)$

Les conditions expérimentales utilisées pour la réaction d'hydrogénation du 1,3-butadiène ont été fixées pour toutes les expériences présentées dans la suite afin de limiter le nombre de paramètres variant. La pression initiale totale du mélange réactif est de 10±0.1 mbar avec une proportion butadiène : hydrogène égale à 1 : 50. L'exposition au mélange réactif se fait, le cas échéant, après exposition à l'hydrogène (pression de 10 mbar) et repompage de ce dernier. L'alliage $Au_{30}Pd_{70}(111)$ a été recuit à des températures comprises entre 310°C et 520°C afin d'obtenir des états de surface différents en terme d'organisation et de ségrégation d'or (voir chapitre 4).

5.2.1 Variation de pression pendant l'exposition à l'hydrogène ou au mélange réactif

Paramètres gouvernant la cinétique d'absorption de l'hydrogène

L'évolution de la pression totale dans la chambre de réactivité a été suivie au cours de la réaction d'hydrogénation sélective du butadiène (HSB), mais également lors d'expositions à l'hydrogène seul. La figure 5.3 représente la pression totale en fonction de la durée d'exposition aux gaz. Les résultats présentés proviennent d'expériences réalisées à quelques jours d'intervalle ; J_0 correspondant au premier jour d'expérience au synchrotron.

Une baisse notable de la pression est observée dans tous les cas. Les pressions partielles respectives de l'hydrogène et du butadiène lors de la réaction, ainsi que la taille relative de chacune de ces molécules, impliquent que l'hypothèse de l'absorption de l'hydrogène seul peut être faite. Ceci est également conforté par le phénomène de diffusion connu de l'hydrogène dans le palladium et ses alliages. En première approximation, la dépendance de la diminution de la pression vis-à-vis du temps d'exposition aux gaz est considérée comme linéaire (ce n'est pas tout à fait le cas, en réalité). Cela conduit à une pente qui n'est pas identique pour toutes les droites. Afin de s'assurer que les variations observées sont uniquement dues à l'alliage, une exposition à l'hydrogène est réalisée dans les mêmes

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

conditions de pression (10 mbar pendant 1h30), après que seul l'échantillon a été retiré de la chambre. Dans ce cas, aucune baisse de pression n'est observée. L'inertie de la chambre vis-à-vis du mélange réactif a également été testée en réalisant une introduction de 10 mbar de mélange (pendant 8h). La réactivité est extrêmement faible et en aucun cas comparable avec ce qui est observé avec l'alliage. Ainsi, l'alliage absorbe l'hydrogène plus ou moins rapidement et les paramètres influant sur la vitesse d'absorption de l'hydrogène sont décrits ci-dessous.

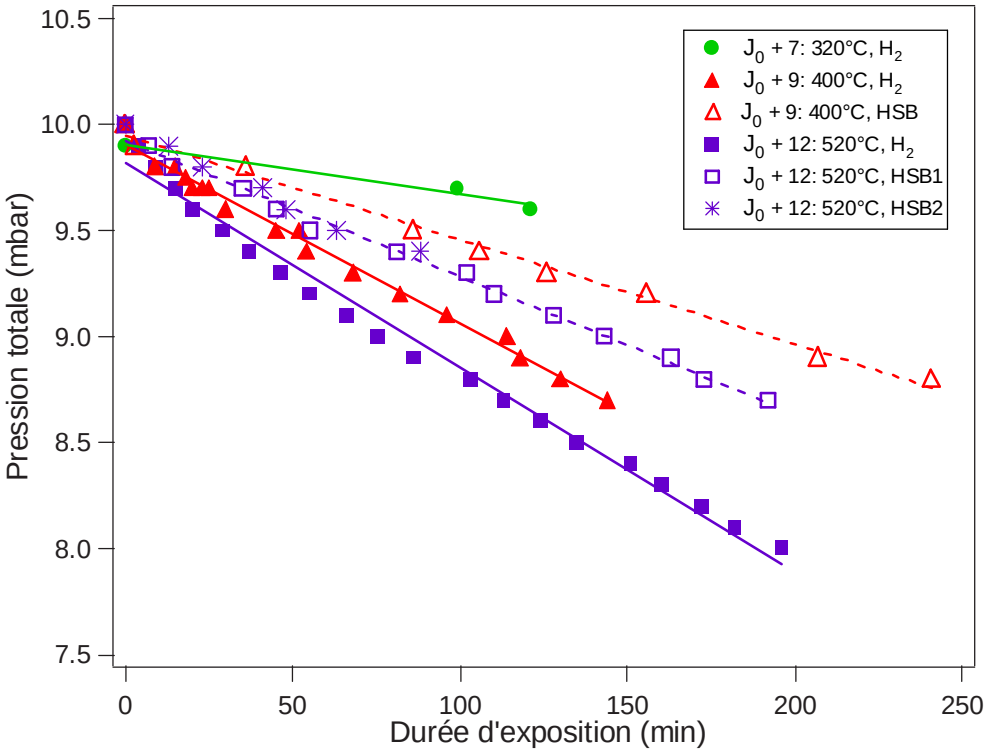


Fig. 5.3 : ***Pression totale dans la chambre de réactivité en fonction de la durée d'exposition de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}(111)$ à l'hydrogène ou au mélange réactif. Les courbes sont représentées pour différentes expériences réalisées à quelques jours d'intervalle. Les températures indiquées correspondent à la température de recuit de l'échantillon. Les lignes ont été tracées pour plus de lisibilité. En l'absence d'échantillon, la pression reste égale à 10 mbar pendant une exposition de 90 min à l'hydrogène.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Pour une surface recuite à une température donnée puis exposée d'abord à l'hydrogène et ensuite au mélange (hydrogène + butadiène), la baisse de pression est plus rapide en présence d'hydrogène seul (J_0+9 et J_0+12). Ceci s'explique par le fait que lors de la réaction, les sites actifs de la surface de l'alliage sont en partie occupés par les molécules de butadiène adsorbées pour être hydrogénées. De ce fait, l'hydrogène trouve moins de sites pour se dissocier et être ensuite absorbé par le volume. De plus, il y a compétition entre la réaction d'hydrogénation (qui consomme de l'hydrogène) et l'absorption de l'hydrogène par l'alliage.

L'effet principal semble être "historique". En effet, l'absorption est facilitée au cours du temps. L'état obtenu à J_0+12 est en réalité un état "stationnaire" observé déjà à J_0+10 et J_0+11 (toutefois pour des conditions de recuit similaires). Ce constat est appuyé par une autre série d'expériences, réalisée environ deux semaines avant. Pendant le laps de temps intermédiaire, l'échantillon se trouvait d'abord en ultra-vide, puis sous vide statique pendant le transport et l'installation au synchrotron. Ensuite, le dispositif a été étuvé et l'échantillon a été recuit vers 500°C. Les résultats de cette première série sont représentés sur la figure 5.4 sur laquelle apparaît comme référence la courbe correspondant au jour J_0+7 de la seconde série (figure 5.3). Il ressort que les courbes à J_0+7 et J'_0 sont très similaires en terme de vitesse d'absorption. Ensuite, la courbe correspondant à la surface bombardée (J'_0+1 : BI) est à rapprochée de celle de J_0+9 (recuit 400°C) et celle obtenue sur la surface à 310°C de celle de J_0+12 (recuit à 520°C).

Etant donné l'affinité plus grande de l'hydrogène pour les atomes de palladium, l'absorption devrait être facilitée (c'est-à-dire être plus rapide) dans le cas de la surface la moins recuite. En effet, elle est d'une part plus désordonnée, mais également moins ségrégée en or, donc plus riche en palladium dans le plan de surface. Pourtant, la température de recuit ne semble pas avoir une influence importante sur l'absorption de l'hydrogène puisque cette dernière est plus rapide pour la surface recuite à 520°C. En revanche, la figure 5.4 montre que l'absorption est plus rapide après recuit à 310°C qu'à 460°C. Ce résultat, en apparente contradiction avec le précédent, conforte la prédominance d'un effet "historique" sur celui de la température de recuit.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

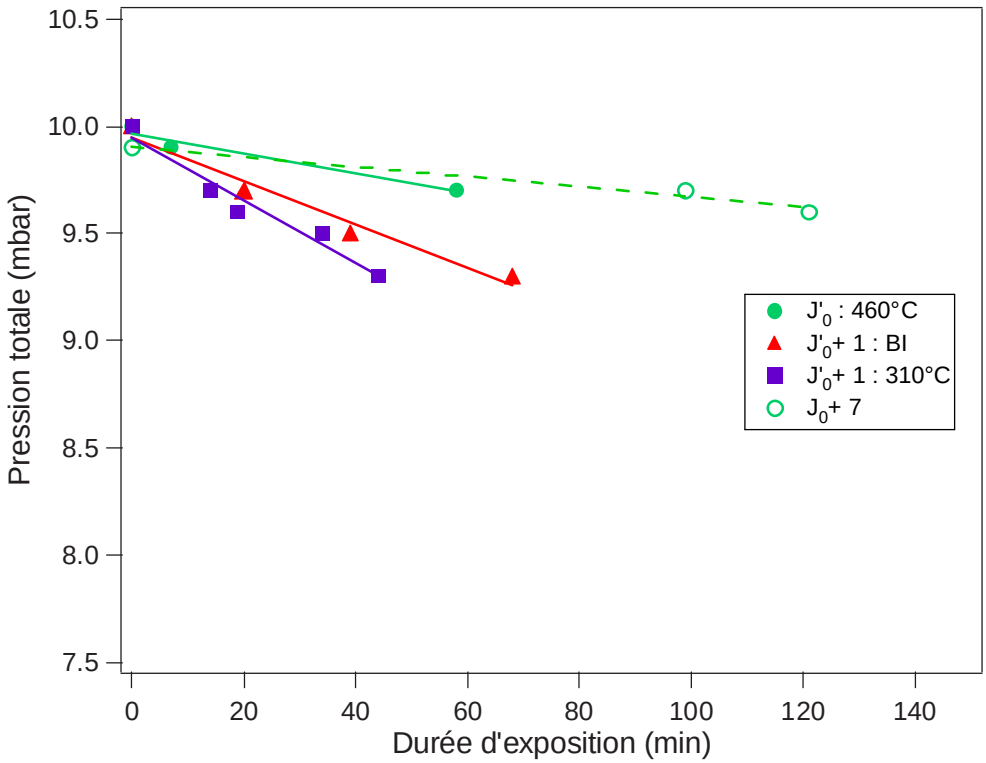


Fig. 5.4 : *Pression totale d'hydrogène dans la chambre de réactivité en fonction de la durée d'exposition au gaz. Les courbes sont représentées pour trois expériences réalisées sur deux jours consécutifs. Les températures indiquées correspondent à la température de recuit de l'échantillon. La courbe à J_0+7 de la figure 5.3 apparaît pour comparaison.*

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Quantité d'hydrogène absorbé

Les courbes donnant la pression totale dans la chambre de réactivité en fonction de la durée d'exposition aux gaz (figure 5.3) permettent de remonter à la quantité ΔN_H d'atomes d'hydrogène stockés dans le matériau au cours du temps. Si ΔP désigne la différence de pression (en Pa) à l'instant t, V, le volume de la chambre de réactivité ($5.7\ 10^{-3}$ m^3) et T, la température (25°C soit 298 K), alors ΔN_H est donnée par :

$$\Delta N_H = \frac{2 \times \Delta P \times V \times N_A}{R \times T} \tag{5.2}$$

avec N_A, le nombre d'Avogadro et R, la constante des gaz parfaits.

La figure 5.5 est obtenue en appliquant ce calcul aux résultats donnés sur la figure 5.3. Les courbes à J_0+10 et J_0+11 concernent l'état stationnaire mentionné auparavant. Il est compliqué d'estimer, à un instant donné, la quantité absolue d'hydrogène réellement présente dans l'échantillon. En effet, comme nous allons le voir dans la suite (§ 5.2.2), l'hydrogène est absorbé au cours d'une exposition à l'hydrogène seul ou au mélange réactif, mais il est désorbé en plus ou moins grande quantité entre temps. Néanmoins, il est possible de comparer la valeur de ΔN_H (pendant une exposition) au nombre N_{Me} d'atomes métalliques contenus dans l'échantillon. A partir de la masse m de l'échantillon ($m = 1.7075 \pm 0.0002$ g) et de sa masse molaire M (=133.58 g.mol^{-1}), N_{Me} est donné par :

$$N_{Me} = \frac{N_A \times m}{M} = 7.7\,10^{21} \pm 9\,10^{17} \tag{5.3}$$

Dans le cas de la courbe obtenue à J_0+12 sous hydrogène, le rapport n vaut environ 7.2% juste avant le repompage de l'hydrogène. Cette valeur est seulement un ordre de grandeur étant donné que l'hypothèse d'une répartition homogène de l'hydrogène dans l'échantillon ne peut être faite. Il est donc envisageable qu'il existe des zones où la proportion d'hydrogène dépasse cette valeur de n.

Intéressons nous maintenant à ce qu'il se passe au niveau de l'alliage pendant une exposition à l'hydrogène.

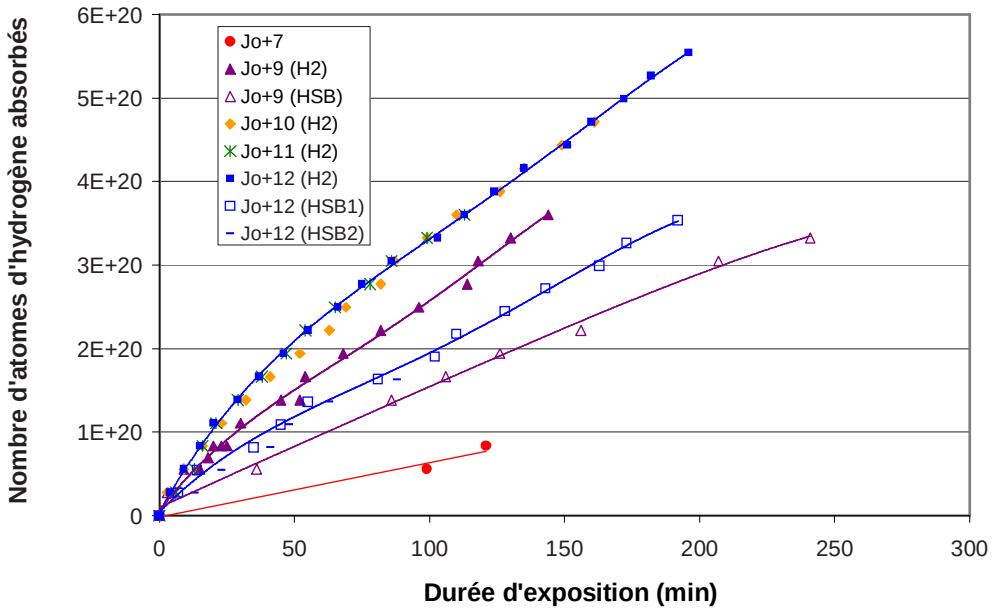


Fig. 5.5 : ***Nombre d'atomes d'hydrogène absorbés par l'alliage $Au_{30}Pd_{70}(111)$ en fonction de la durée d'exposition à l'hydrogène ou au mélange réactif.***

5.2.2 Effets volumiques de l'hydrogène sur l'alliage

Evolution du volume de la maille cristallographique

L'absorption de l'hydrogène par l'alliage est corroborée par l'évolution du volume de sa maille cristallographique, tout au long des différentes expériences. Le volume est calculé par V=a×b×c× sin60°, à partir des paramètres de maille obtenus après réoptimisation d'une dizaine de pics de Bragg (procédure `reflex` sous SPEC [1], avec un angle d'incidence de 0.3°). La figure 5.6 présente l'évolution du volume de la maille au cours des expériences. Les points avant zéro correspondent aux expériences de chimisorption d'hydrogène et d'oxygène, réalisées un an auparavant sur SUV (chapitre 4). Les autres points sont relatifs aux expériences en condition de pression "réelle" décrites ici et réalisées sur GMT. L'écart sur l'axe des abscisses entre les deux séries de données n'est donc pas représentatif. Le point à zéro correspond au premier jour sous faisceau, en ultra-vide. Cependant, un certain

[1] *http : //www.certif.com/spec_help/fourc.html*

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

nombre d'expériences de réactivité (et d'expositions à l'hydrogène) a été fait en laboratoire quelques jours avant. Cela explique le léger écart entre ce premier point et les points ayant une abscisse négative.

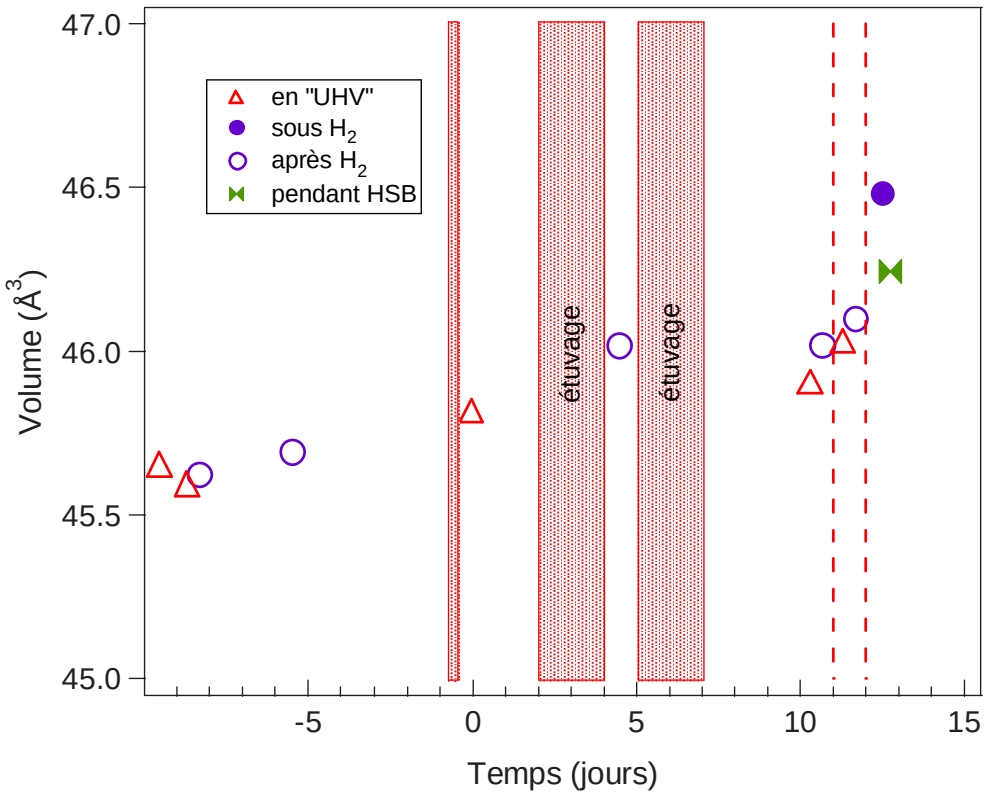


Fig. 5.6 : ***Evolution du volume de la maille de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$(111) au cours des expériences (exposition à l'hydrogène seul ou au mélange réactif). Les zones ombrées correspondent à des périodes d'étuvage. Les lignes tiretées indique une nouvelle préparation de la surface. Les points avant zéro correspondent aux expériences de chimisorption réalisées un an auparavant sur le dispositif SUV.***

Globalement, le volume de la maille augmente de façon continue. Cette courbe illustre ainsi le phénomène de stockage/déstockage de l'hydrogène. En effet, il apparaît que le volume augmente de façon plus marquée pendant ou juste après une exposition à l'hydrogène (ou au mélange réactif). De la même façon, une longue période d'étuvage ou

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

une nouvelle préparation de la surface (et donc des recuits) permettent de libérer une quantité importante d'hydrogène volumique. Ainsi, l'échantillon emmagasine de l'hydrogène lors des expositions et en "déstocke" plus ou moins lorsqu'il est recuit ou laissé en ultra-vide pendant des étuvages. Au cours des recuits, un premier pic de désorption de l'hydrogène est observé par spectrométrie de masse vers 100-150°C et un second à partir de 300°C. Ces résultats rejoignent ceux de Conrad *et al.* concernant Pd(111) (voir § 5.1.1).

Cinétique d'absorption "vue" par les rayons X

Afin de mieux comprendre la cinétique de cette absorption, nous avons suivi l'évolution de deux pics de Bragg au cours d'une exposition à 10 mbar d'hydrogène. Le déplacement relatif de la position des angles ϕ et ψ a été suivi pour les pics de Bragg $(1\bar{1}2)$ et (104). La figure 5.7 représente la variation de la pression totale d'hydrogène dans la chambre de réactivité, après recuit de la surface à 530°C. De la même façon que précédemment, la pression diminue assez rapidement (-2.3 mbar en 2 heures). Cette situation correspond à l'état stationnaire mentionné précédemment (ici, au jour J_0+11).

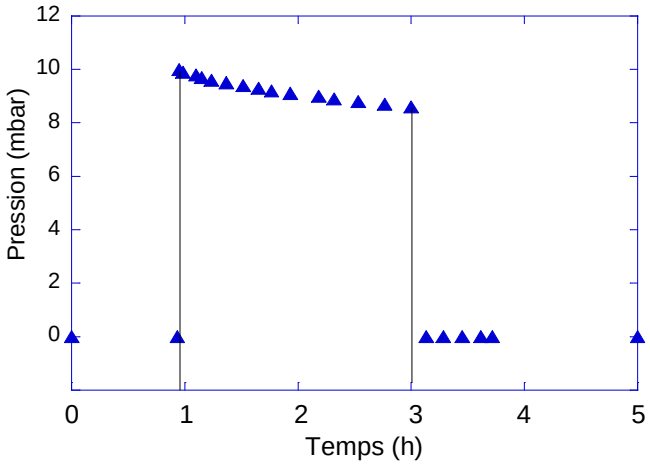


Fig. 5.7 : ***Pression d'hydrogène dans la chambre de réactivité en fonction du temps. L'alliage $Au_{30}Pd_{70}(111)$ a été recuit à 530°C (J_0+11). Les barres verticales indiquent l'introduction puis le repompage de l'hydrogène.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Parallèlement et en continu, l'optimisation des positions des angles ω, ψ et ϕ a été faite pour les deux pics de Bragg mentionnés. Les résultats sont reportés sur la figure 5.8 pour les angles ϕ et ψ (le comportement étant similaire pour ω). Dans les deux cas, un écart est observé par rapport à la position initiale correspondant aux réglages réalisés en ultra-vide avant introduction de l'hydrogène. L'écart est de plusieurs centièmes de degré, voire même 1 à 2 dizièmes dans certains cas. Il est important de noter que la variation observée est quasiment instantanée puisqu'elle est visible dès les premiers balayages, c'est-à-dire deux à trois minutes après introduction de l'hydrogène. Ensuite, les déplacements relatifs sont à peu près stables. Après repompage de l'hydrogène et réoptimisation des pics de Bragg (entre 4 et 5h sur la figure), il ressort que l'écart est atténué mais pas totalement annulé.

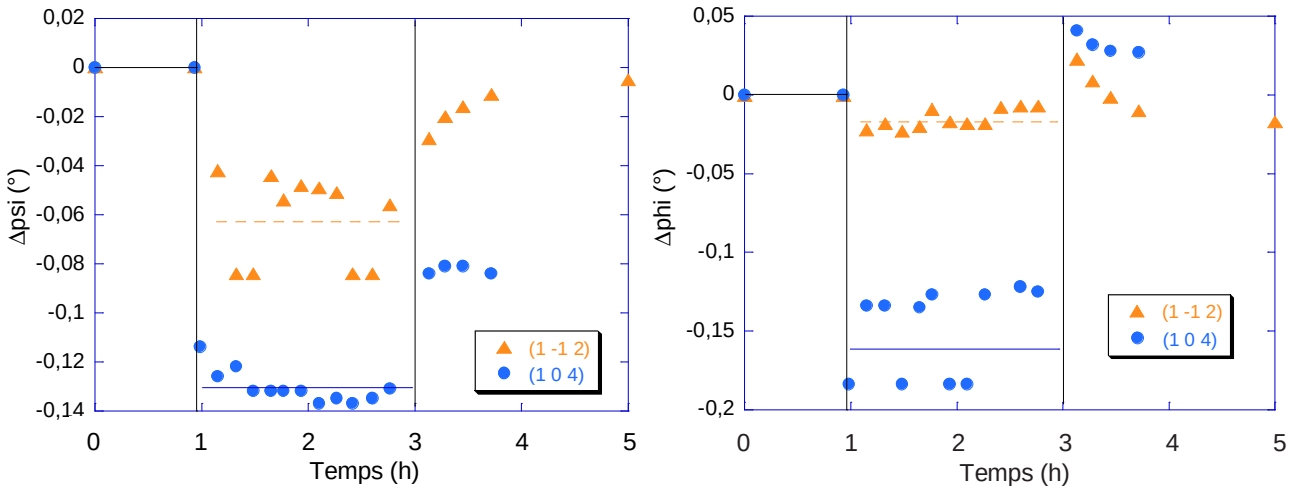


Fig. 5.8 : ***Déplacement relatif de la position des angles ψ et ϕ pour les pics de Bragg $(1\bar{1}2)$ et (104). Les barres verticales indiquent l'introduction puis le repompage de 10 mbar d'hydrogène. Entre 4 et 5h, les réglages ont été optimisés de nouveau en ultra-vide.***

La figure 5.6 illustre bien cet "hystérésis" : les points avec une abscisse entre 11 et 12 correspondent à l'expérience décrite ici. Ils montrent que le paramètre de maille est différent avant et après exposition à l'hydrogène. L'avant-dernier point de la courbe est une

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

mesure du volume de la maille pendant une exposition à l'hydrogène. Le fait que ce point s'écarte de façon significative du reste de la courbe justifie le décalage plus important des pics de Bragg, observé sous hydrogène (points entre 1 et 3h de la figure 5.8).

A ce stade, il est intéressant de savoir quelle est l'épaisseur de matière sondée par le faisceau X (énergie de 18 keV avec un angle d'incidence de 0.3°). La calcul, détaillé ci-dessous, indique que la longueur d'atténuation du faisceau vaut 44 nm, soit environ 200 plans atomiques. Si l'on considère en première approximation que le front de diffusion des atomes d'hydrogène dans l'alliage avance suivant une loi proportionnelle à la racine carrée du temps t, alors au bout d'une minute, la distance x parcourue par les atomes d'hydrogène dans le matériau vaut $x = \sqrt{D \times \mathrm{t}} = 24.5\,\mu\mathrm{m}$ où D est le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'alliage pris égal à 10^{-7} $\mathrm{cm}^2.\mathrm{s}^{-1}$. Cette valeur est plus de 500 fois supérieure à l'épaisseur de matériau scrutée par le faisceau X et explique ainsi pourquoi l'effet de l'hydrogène est visible presque instantanément après introduction de ce dernier (figure 5.8). De la même façon, le temps nécessaire à l'hydrogène pour diffuser dans toute l'épaisseur de l'échantillon est d'environ 5h30.

Au cours du repompage de l'hydrogène, c'est l'hydrogène volumique se trouvant le plus proche de la surface qui se recombine et désorbe en premier. La désorption de l'hydrogène n'est pas complète et une situation d'équilibre s'établit. Sous pression d'hydrogène, il semble qu'il existe une zone proche de la surface avec une concentration d'hydrogène plus importante qui expliquerait que le volume de la maille sous hydrogène se démarque ainsi du reste de la courbe (figure 5.6).

Cette évolution des réglages instrumentaux en présence d'hydrogène soulève le problème du suivi *in situ* par diffraction X. Toutefois, les résultats présentés ici indiquent qu'une étude quantitative est tout à fait envisageable sous hydrogène, moyennant d'attendre la stabilisation puis d'optimiser de nouveau les réglages. C'est ainsi qu'a été faite l'acquisition des tiges de troncature qui ont permis de déterminer la structure de la surface sous hydrogène, présentée dans le paragraphe suivant.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Calcul de la profondeur d sondée par le faisceau de rayons X de 18 keV à α=0.3° d'incidence par rapport à la surface de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$

L'indice de réfraction n de l'alliage est donné par :

$$n = 1 - \delta - i\beta = 1 - \frac{r_e}{2\pi}\lambda^2 \sum_i n_i f_{i(0)} \tag{5.4}$$

avec r_e, le rayon classique de l'électron, λ la longueur d'onde, n_i, le nombre d'atomes de l'espèce i par unité de volume et $f_{i(0)}=f_1+if_2$, le facteur de diffusion atomique complexe de l'espèce i pour $\overrightarrow{q}$=0. Par identification, la valeur du décrément δ de l'indice de réfraction est égale à :

$$\delta = \frac{r_e}{2\pi}\lambda^2 \sum_i n_i f_1 \tag{5.5}$$

Le calcul conduit à δ = 7.6751 10^{-6} pour l'alliage. En négligeant l'absorption (pas de seuil proche), la valeur de l'indice de réfraction à 18 keV (soit 0.6887 Å) vaut :

$$n \sim 1 - \delta = 0.999992325 \tag{5.6}$$

La loi de Snell-Descartes permet de calculer l'angle α' de propagation du faisceau dans le matériau :

$$\alpha' = \arccos(\frac{\cos\theta}{n}) = 0.199° \tag{5.7}$$

D'autre part, le coefficient d'absorption massique μ de l'alliage est donné par :

$$\mu = \frac{N_A}{M}\sum_i x_i \sigma_i \tag{5.8}$$

où M est la masse molaire de l'alliage (=133.584 g.mol^{-1}), x_i, le pourcentage d'atomes de l'espèce i et σ_i, la section efficace d'absorption de l'espèce i. A 18 keV, les sections efficaces d'absorption de l'or et du palladium valent[2]

[2] *http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants/pert_form.html*

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

σ_{Au}=3.2794 10^{-20} cm^2.atome^{-1} et σ_{Pd}=3.7424 10^{-21} cm^2.atome^{-1}. D'où, la valeur de μ = 56.1614 $cm^2.g^{-1}$ qui permet de calculer le coefficient d'absorption linéaire μ_l de l'alliage, connaissant sa densité ρ :

$$\mu_l = \mu\rho = 797.834 \quad \text{cm}^{-1} \tag{5.9}$$

L'épaisseur de matière d sondée par le faisceau vaut donc finalement :

$$d = \frac{\sin\alpha'}{\mu_l} = 4.353\,10^{-6}\ \text{cm} = 0.04353\ \mu\text{m} \tag{5.10}$$

5.2.3 Effets de l'hydrogène sur la surface

La surface a un rôle primordial puisque c'est là que l'hydrogène s'adsorbe et est dissocié avant absorption ou réaction avec les molécules de butadiène. Ainsi, nous allons maintenant nous intéresser à ce qui se passe à son niveau pendant une exposition à l'hydrogène. Tout d'abord qualitativement, en suivant l'évolution de quelques pics de surface, puis quantitativement, en étudiant la structure atomique des plans de surface.

Suivi des pics de surface pendant l'exposition à H_2

Les pics de surface (1 $\bar{1}$ 0.5), (2 $\bar{1}$ 1.5) et (1 0 2.5) ont été choisis comme pics de référence pour le suivi de l'évolution de la surface. Leur intensité intégrée et leur largeur ont été estimées pendant l'exposition à 10 mbar d'hydrogène de la surface de l'alliage recuit à 530°C (jour J_0+11), en même temps que le suivi de la position des pics de Bragg (figure 5.8). La figure 5.9 donne les résultats obtenus.

L'intensité intégrée des pics de surface chute immédiatement après l'introduction de l'hydrogène puis reste stable jusqu'au repompage et aussi après ré-optimisation des réglages en ultra-vide. La perte d'intensité est de l'ordre de 20% pour les pics (1 0 2.5) et (2 $\bar{1}$ 1.5) et 40% pour le pic (1 $\bar{1}$ 0.5). En revanche, la largeur à mi-hauteur des pics de surface augmente tout d'abord d'un facteur 1.5 à la suite de l'introduction de l'hydrogène puis évolue régulièrement sous hydrogène pour se stabiliser à environ 1.8 fois la valeur initiale,

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

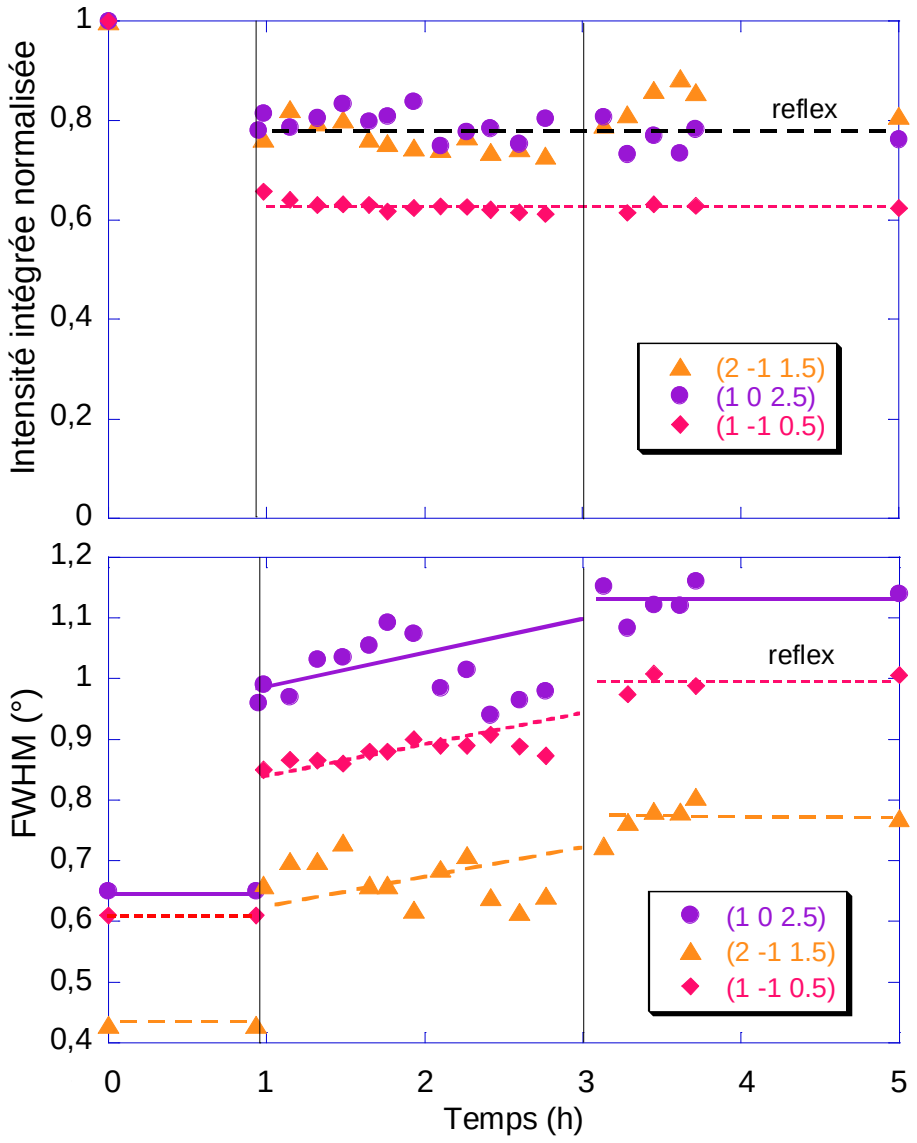


Fig. 5.9 : *Intensité intégrée normalisée et largeur à mi-hauteur des pics de surface (1 $\bar{1}$ 0.5), (2 $\bar{1}$ 1.5) et (1 0 2.5) pendant l'exposition à 10 mbar d'hydrogène de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$(111) recuit à 530°C (J_0+11). Les barres verticales indiquent l'introduction puis le repompage de l'hydrogène.* `reflex` *indique une ré-optimisation de plusieurs pics de Bragg.*

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

après repompage. Comme précédemment, ces deux courbes montrent que l'effet de l'hydrogène sur la surface est quasiment instantané, de l'ordre de une à deux minutes après introduction. Cet effet est irréversible puisque les pics de surface ne retrouvent pas leurs caractéristiques initiales après repompage.

Il est donc clair que l'hydrogène modifie l'état de surface. Voyons dans quelle mesure, en étudiant la structure de la surface sous hydrogène.

Structure atomique de la surface sous H_2

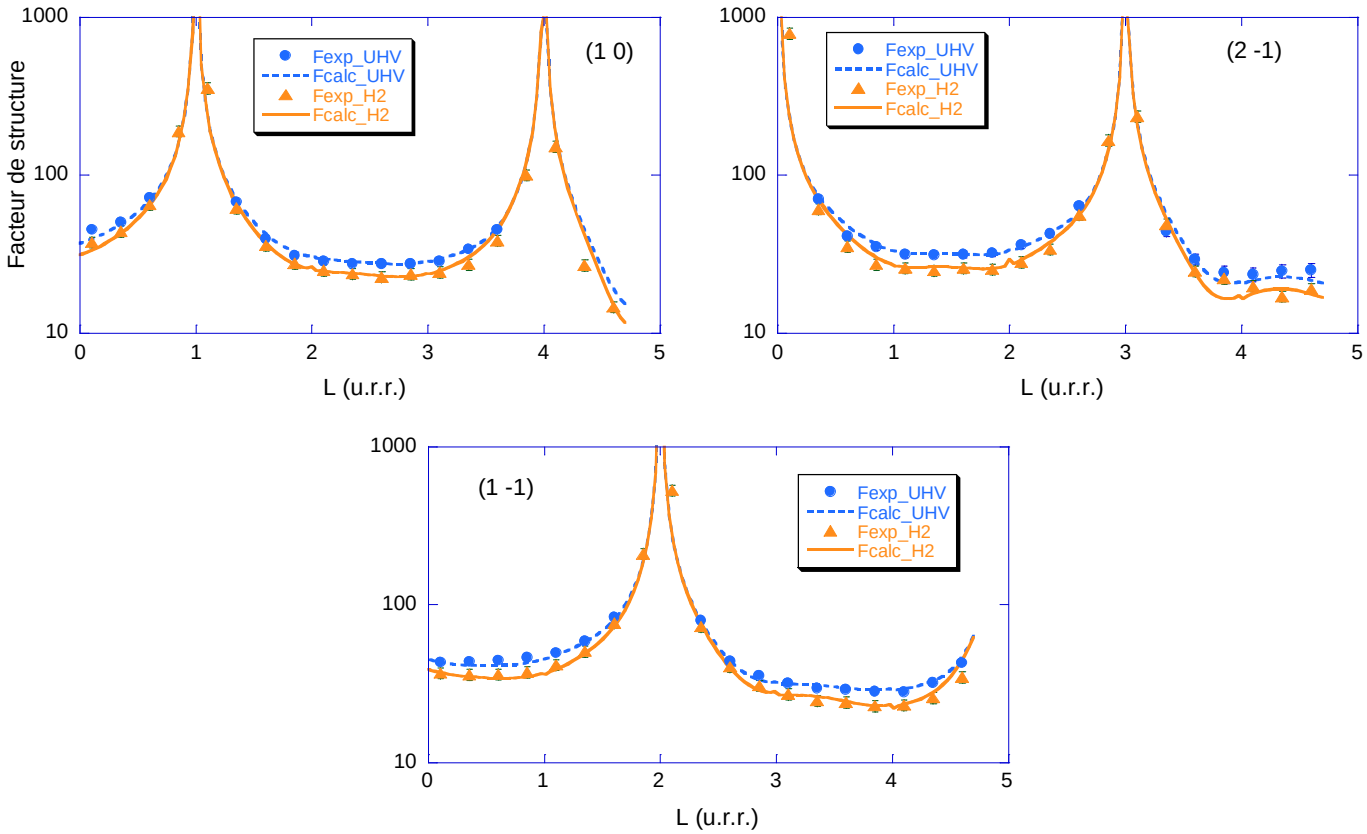


Fig. 5.10 : *Tiges de troncature (10), (2$\bar{1}$) et (1$\bar{1}$) de la face (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ recuit à 520°C puis exposé à 10 mbar d'hydrogène. Les données correspondant à la surface propre (en ultra-vide) ont été reportées pour comparaison. Les symboles correspondent aux facteurs de structure expérimentaux et les lignes, aux résultats des meilleurs affinements.*

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

La structure de la surface de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}(111)$, recuit à 520°C, a été déterminée au cours d'une exposition à 10 mbar d'hydrogène (J_0+12). Après stabilisation apparente de l'état de surface sous hydrogène et ré-optimisation des réglages, les tiges de troncature (10), $(2\bar{1})$ et $(1\bar{1})$ ont été enregistrées. Les facteurs de structure expérimentaux (après corrections), ainsi que le résultat du meilleur affinement, sont donnés sur la figure 5.10. Les tiges de troncature de cette surface propre sous vide juste avant l'exposition sont également représentées pour comparaison. Il ressort que les facteurs de structure sont globalement plus faibles sous hydrogène, entre deux pics de Bragg, confirmant la diminution d'intensité importante des pics de surface sous hydrogène constatée précédemment (fig. 5.9). Les paramètres structuraux déterminés par l'affinement sont donnés dans le tableau 5.2 pour la surface pendant l'exposition et sous vide avant l'exposition. Seuls ceux qui ont évolué entre temps apparaissent. Pour mémoire, le tableau rappelle également les paramètres correspondant à la structure de l'alliage en ultra-vide (chapitre 4).

Paramètre	avant hydrogène	sous hydrogène	ultra-vide
Δ_{12} (Å / %)	0.02 / 0.75	0.03 / 1.2	0.04 / 1.8
C_1 (% at.)	33	49	14
C_2 (% at.)	67	71	84
R	0.05	0.07	0.08
χ^2	2.1	5.5	4.4

Tab. 5.2 : ***Paramètres structuraux déterminés pour la surface (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ recuit à 520°C, avant et pendant une exposition à 10 mbar d'hydrogène. La troisième colonne correspond à la structure en ultra-vide réalisée avant toutes les expériences sous "haute" pression (voir chapitre 4). Δ_{12} représente la variation de la distance entre les deux premiers plans de surface (par rapport à celle du volume d_{45} = 2.29 Å), et C_i la concentration atomique en palladium dans le plan i (à ± 3% près).***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Les facteurs R et χ^2, mentionnés dans le tableau, indiquent que l'accord entre les données expérimentales et calculées est bon. La comparaison entre ces deux structures indique que l'hydrogène a deux effets principaux. D'une part, il induit la ségrégation du palladium dans le plan de surface et d'autre part, il dilate la distance entre les deux premiers plans atomiques de surface. Enfin, l'élargissement notable des pics de surface (figure 5.9) témoigne d'une perte de cohérence au niveau du premier plan atomique de surface, c'est-à-dire d'une diminution de la taille des domaines cohérents.

Comparaison des structures obtenues en ultra-vide avant et après les expériences "haute-pression"

La structure déterminée avant l'exposition à l'hydrogène est sensiblement différente de celle présentée au chapitre 4, pour des conditions de recuit similaires. Cette dernière constitue la référence "ultra-vide" et diffère de celle décrite ici par une dilatation plus importante de la première distance interplan et un premier plan atomique plus riche en or (86% at. d'or). De plus, le paramètre de maille est légèrement plus faible puisque la surface n'avait encore jamais été exposée à l'hydrogène. L'origine de la différence entre ces deux structures obtenues en ultra-vide est discutée plus largement au paragraphe 5.5.

5.3 Paramètres structuraux issus de calculs DFT

Les calculs effectués par D. Loffreda (CR2 CNRS, Laboratoire de Chimie, ENS Lyon) utilisent la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [Hohenberg et al., 1964] [Kohn et al., 1965] (logiciel VASP, Vienna Ab-Initio Simulation Program [Kresse et al., 1993]). L'approximation du gradient généralisé (GGA) a été utilisée avec la fonctionnelle PBE [Perdew et al., 1996]. Dans une première étape, l'alliage en volume Pd_3Au a été considéré. La valeur d'équilibre du paramètre de maille a_0 a été optimisée à 4.00972 Å. La surface du catalyseur a été modélisée par la surface $Pd_3Au(111)$. Le système est décrit par 1 feuillet périodique constitué de 6 couches métalliques (feuillet relativement épais). La ségrégation de 75% d'or en surface

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

a été modélisée en considérant les cinq premiers plans avec la stoechiométrie Pd_3Au et le sixième plan avec une stoechiométrie $PdAu_3$. La cellule unité choisie est $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30°$. Chaque couche métallique contient 12 atomes. Au cours des optimisations de géométrie, les deux couches les plus basses sont gelées alors que les 4 plans supérieurs sont complètement relaxés. Le tableau 5.3 compare les résultats structuraux issus des calculs DFT à ceux obtenus par diffraction X (alliage $Au_{30}Pd_{70}(111)$ recuit à 460°C, chapitre 4), en ultra-vide et sous hydrogène. Pour les calculs, l'hydrogène a été placé en site octaédrique sous le premier plan de surface (site de stoechiométrie Pd4Au2).

Paramètre	surface nue (DFT)	UHV (expérience)	H absorbé (DFT)	H_2 (expérience)
Δ_{12} (Å / %)	0.075 / 3.2	0.04 / 1.8	0.094 / 4	0.03 / 1.2
Δ_{23} (Å / %)	0.005 / 0.02	-0.00(3) / -0.15	0.005 / 0.2	0
Δ_{34} (Å / %)	-0.018 / -0.8	0.00(3) / 0.15	-0.013 / -0.5	-0.01(2) / -0.5
C_1 (% at.)	25	14	25	49
C_2 (% at.)	75	84	75	71

Tab. 5.3 : ***Comparaison des paramètres structuraux déterminés pour la face (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ en ultra-vide et en présence d'hydrogène, par calculs DFT et expérimentalement (alliage recuit vers 500°C). Δ_{ij} représente la variation de la distance entre les plans i et j (par rapport à la distance inter-plan dans le volume, soit 2.315 Å pour les calculs DFT et 2.28 Å expérimentalement) et C_k, la concentration atomique en palladium dans le plan k. Le plan de surface est indexé 1.***

Expérimentalement, en ultra-vide, la composition en or du plan de surface est de 86% at., valeur assez proche de celle fixée pour le calcul DFT. En revanche, en présence d'hydrogène, les valeurs expérimentale et calculée pour C_1 sont très différentes du fait de la ségrégation du palladium, non prise en compte dans les calculs. Néanmoins, les tendances observées pour les résultats expérimentaux et théoriques sont globalement en bon accord.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Les calculs DFT (feuillets périodiques) permettent en effet une description précise des relaxations. Il est cependant important de noter que les fonctionnelles GGA surestiment classiquement le paramètre de maille a_0.

5.4 Diffraction X *in situ* pendant la réaction d'hydrogénation

L'étape suivante consiste à s'intéresser à la structure de surface et son éventuelle modification induite par la réaction d'hydrogénation du butadiène.

5.4.1 Suivi des pics de surface pendant l'exposition à l'hydrogène puis au mélange réactif

L'évolution de la surface de l'alliage recuit à 520°C a été suivie *in situ* en présence d'hydrogène puis au cours de la réaction d'hydrogénation du 1,3-butadiène. Les mêmes pics de surface que précédemment ont été choisis comme pics de référence ((1 $\bar{1}$ 0.5), (2 $\bar{1}$ 1.5) et (1 0 2.5)). La surface a d'abord été exposée à 10 mbar d'hydrogène pendant 3h20 ; laps de temps pendant lequel les données permettant de déterminer la structure ont été acquises (voir § 5.2.3). Après pompage de l'hydrogène, la réaction d'hydrogénation du butadiène a été réalisée deux fois consécutives. La pression totale initiale était de 10 mbar avec un rapport butadiène/hydrogène de 1/50. La figure 5.11 représente les pressions partielles normalisées du butadiène, des butènes et du butane en fonction du temps écoulé depuis l'introduction du mélange réactif dans la chambre, pour les deux réactions d'hydrogénation désignées par HSB1 et HSB2. La surface est peu sélective puisque au mieux 80% des butènes ont été produits avant d'être consommés à leur tour pour donner du butane. La première réaction est légèrement plus lente que la seconde : environ 57 minutes pour convertir 50% du butadiène contre 45 minutes pour la seconde réaction. L'évolution de la pression totale dans la chambre au cours de l'exposition à l'hydrogène et pendant les deux réactions d'hydrogénation correspond aux courbes à J_0+12 sur la figure 5.3.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

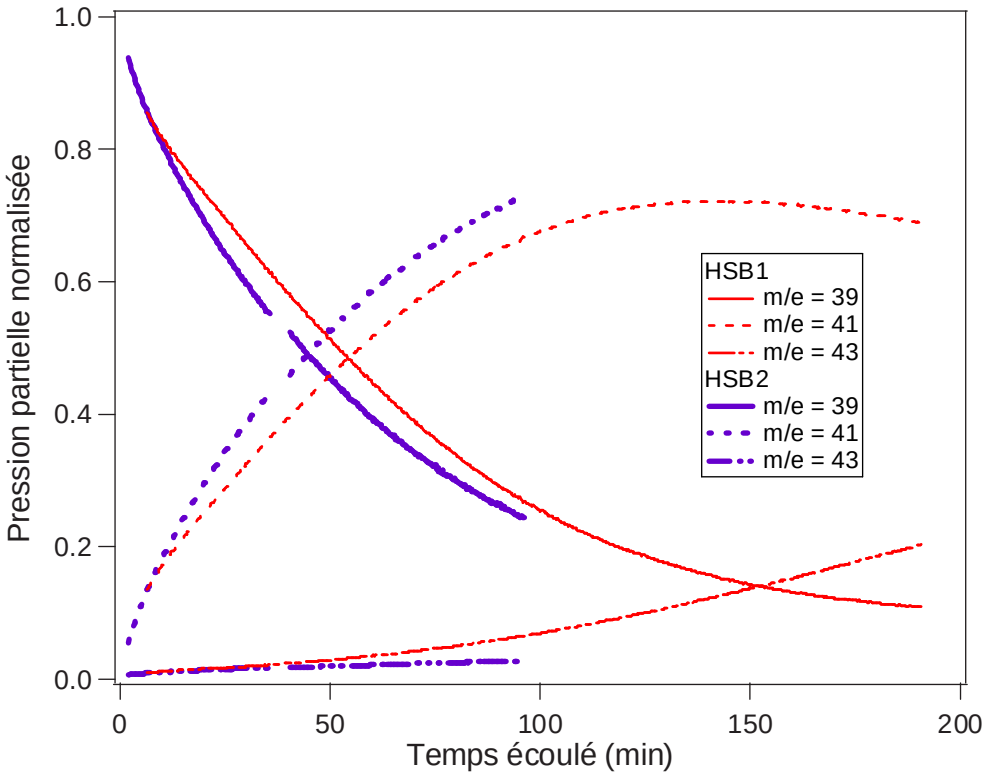


Fig. 5.11 : ***Suivi en fonction du temps de deux réactions consécutives d'hydrogénation du 1,3-butadiène sur la surface (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ recuit à 520° C. Les fragments du butadiène (m/e = 39), des butènes (m/e = 41) et du butane (m/e = 43) sont suivis par spectrométrie de masse. La pression initiale du mélange réactif est de 10 mbar et la stoechiométrie hydrogène : butadiène de 50 : 1. La surface a été initialement exposée à 10 mbar d'hydrogène pendant 3h20.***

Les figures 5.12 et 5.13 donnent l'évolution de l'intensité intégrée ainsi que de la mi-largeur à mi-hauteur des pics de surface au cours des expositions à l'hydrogène puis aux deux mélanges réactifs consécutifs. Les résultats en ultra-vide et sous hydrogène sont identiques à ceux présentés au paragraphe 5.2.3, à savoir une perte d'intensité et un élargissement "instantané" des pics de surface en présence d'hydrogène.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Ces deux figures montrent également que les effets principaux surviennent au cours de l'exposition à l'hydrogène, plus particulièrement au début et qu'ils sont irréversibles. En effet, les deux expositions successives au mélange butadiène + hydrogène n'engendrent que de très petites variations de l'intensité et de la largeur des pics de surface. Afin de comparer la structure en présence de mélange réactif à celle obtenue précédemment sous hydrogène, la tige (10) a été enregistrée au cours de la première réaction d'hydrogénation.

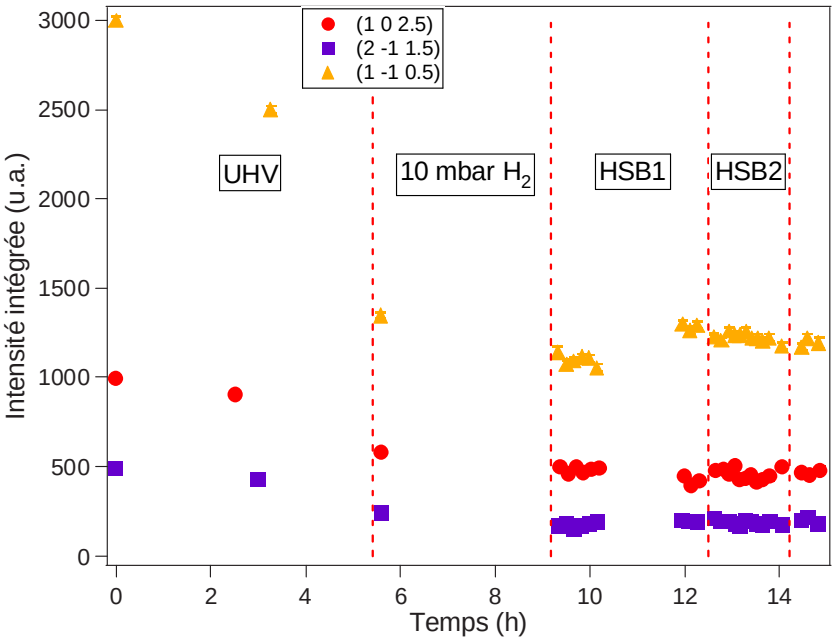


Fig. 5.12 : ***Evolution de l'intensité intégrée de trois pics de surface de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$(111) recuit à 520°C. Après préparation en ultra-vide, la surface a été exposée à 10 mbar d'hydrogène puis à deux mélanges réactifs successifs d'hydrogène + butadiène (50 : 1, P_{totale}=10 mbar). Les barres d'erreur sont de l'ordre de la taille des symboles.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

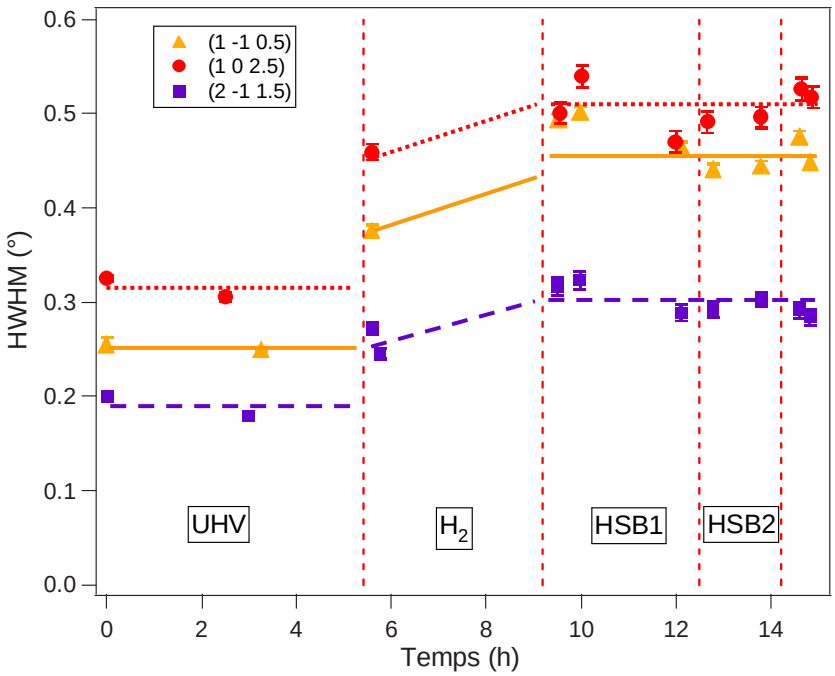


Fig. 5.13 : ***Evolution de la mi-largeur à mi-hauteur de trois pics de surface de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$(111) recuit à 520°C. Après préparation en ultra-vide, la surface a été exposée à 10 mbar d'hydrogène puis à deux mélanges réactifs successifs d'hydrogène + butadiène (50 : 1, P_{totale}=10 mbar). Les barres d'erreur sont de l'ordre de la taille des symboles.***

5.4.2 Structure de la surface en présence du mélange réactif

Pour comparaison, la figure 5.14 représente la tige (10) pour la surface (111) de l'alliage recuit à 520°C, acquise en ultra-vide, en présence de 10 mbar d'hydrogène et 10 mbar de mélange réactif. Après exposition de la surface à l'hydrogène, la tige (10) est peu modifiée par l'exposition au mélange. Le tableau 5.4 indique que le seul paramètre qui diffère par rapport à la structure obtenue en présence d'hydrogène est la distance entre les deux premiers plans atomiques. Sa dilatation est plus importante en présence du mélange vraisemblablement à cause de l'adsorption des molécules de butadiène sur la surface.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

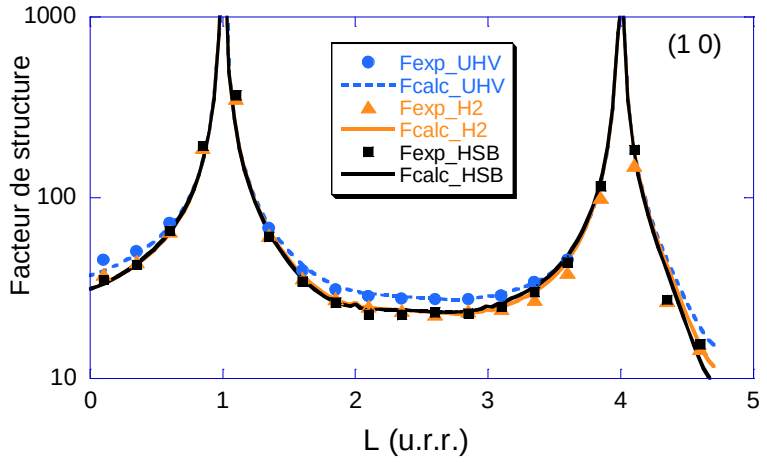


Fig. 5.14 : ***Tige de troncature (10) de la face (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ recuit à 520° C, acquise en ultra-vide, en présence de 10 mbar d'hydrogène puis de 10 mbar de mélange réactif. Les symboles correspondent aux facteurs de structure expérimentaux et les courbes, aux résultats des meilleurs affinements.***

Paramètre	mélange réactif	hydrogène
Δ_{12} (Å / %)	+ 0.05 / + 2.2	+ 0.03 / + 1.2
C_1 (% at.)	49	49
C_2 (% at.)	71	71

Tab. 5.4 : ***Paramètres structuraux déterminés pour la surface (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ recuit à 520° C puis exposé successivement à 10 mbar d'hydrogène et 10 mbar de mélange réactif. Les paramètres en présence d'hydrogène sont rappelés pour comparaison. Δ_{12} est la variation de la distance entre les plans 1 et 2 (distance entre plans atomiques dans le volume égale à 2.28 Å), et C_j la concentration atomique en palladium dans le plan j. Le plan de surface est indexé 1.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

5.5 Discussion : corrélation entre l'état de surface et la réactivité

La structure de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}(111)$ a été étudiée en ultra-vide, puis sous pression d'hydrogène (10 mbar) et enfin en présence de 10 mbar de mélange réactif (hydrogène + butadiène).

La structure ultra-vide de "référence" a été réalisée avant une quelconque exposition de la surface à des gaz. Dans ce cas, le premier plan atomique est très enrichi en or (86% at.), après que la surface a été préalablement bombardée et recuite à 460°C (chapitre 4). Plus tard, lors des expériences d'hydrogénation du butadiène, la surface recuite à 520°C a été caractérisée après préparation, puis en présence d'hydrogène et enfin pendant la réaction d'hydrogénation. La composition en or du premier plan atomique est égale à 67, 51 et 51% at. respectivement dans chacun des cas. Il apparaît ainsi que les deux structures faites en ultra-vide ont des concentrations en or relativement différentes (86 et 67% at.), alors que les conditions de recuit sont similaires. La seule différence provient du fait que la structure avec 67% at. d'or en surface a été réalisée après de nombreuses expositions à l'hydrogène ou au mélange réactif.

Nous avons montré par ailleurs que lorsque la pression est suffisamment élevée, l'effet de l'hydrogène sur l'état de la surface est important. A basse pression d'hydrogène (jusqu'à 10^{-5} mbar), de tels effets ne sont pas observés (voir chapitre 4), en tout cas pas à l'échelle de temps de nos expériences. Les principales modifications de la surface qui ont été mises en évidence sont une désorganisation du premier plan atomique ainsi qu'une importante ségrégation de palladium. Cette dernière peut être induite de deux façons par l'hydrogène. D'une part, il est connu qu'une espèce adsorbée sur une surface peut conduire à la ségrégation préférentielle d'une espèce par rapport à l'autre. Cela a été illustré au chapitre 4 par la ségrégation du palladium induite par chimisorption d'oxygène. Un article portant sur les alliages bimétalliques formés par un plan de soluté en surface ou en sub-surface mentionne ce phénomène, dans le cas du système soluté-solvant Au-Pt [Greeley et al., 2004]. L'hydrogène se liant plus fortement aux atomes de platine (-2.72 eV) qu'aux atomes d'or

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

(-2.22 eV), les atomes de platine du substrat vont être "extraits" du volume et ségréger à la surface. A partir des énergie de liaison de l'hydrogène sur le palladium (-2.88 eV) et sur l'or ainsi que de l'énergie de ségrégation du système Au-Pd (-0.22 eV avec Au minoritaire, d'après [Ruban et al., 1999]), le système Au-Pd se situe dans la zone où une ségrégation des atomes du substrat (ici, Pd) induite par l'hydrogène est prédite (se reporter à la figure 1 de [Greeley et al., 2004]).

D'autre part, une étude théorique rapporte que dans le cas du système $Pd_{0.35}Zr_{0.65}$, la ségrégation du palladium est induite par l'hydrogène absorbé dans l'alliage. Pour des concentrations en hydrogène de 20 à 50% at., la concentration en palladium dans le plan de surface est estimée entre 60 et 90% at. [Tománek et al., 1982]. Les auteurs mettent cet effet sur le compte de la modification des énergies de surface de Pd et Zr due à l'absorption de l'hydrogène et également sur le fait que le paramètre d'alliage ϵ diminue considérablement avec l'absorption de l'hydrogène (interaction différente entre les atomes d'hydrogène absorbés et Pd ou Zr).

Dans notre cas, les deux "moteurs" sont envisageables puisque nous avons montré que l'hydrogène est absorbé par l'alliage au cours des expositions à l'hydrogène ou au mélange réactif, mais aussi qu'une partie reste stockée dans le volume tout au long des expériences. La présence permanente d'hydrogène dans l'échantillon pourrait expliquer la différence de concentration en or du premier plan atomique dans le cas de la structure en ultra-vide de "référence" et celle faite en ultra-vide après recuit, suite à de multiples expositions à l'hydrogène ou au mélange réactif.

En revanche, lors d'une exposition à l'hydrogène à température ambiante, celui-ci est présent naturellement au niveau de la surface, mais il est également absorbé dans le volume, en quantité bien plus importante que celle présente entre deux nouvelles préparations de la surface. Dans ce cas, l'hydrogène de surface et celui de volume pourraient avoir un effet synergique sur la ségrégation du palladium. En présence d'hydrogène, la concentration maximale en palladium du plan de surface atteint vraisemblablement une valeur limite égale à 50% at.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

L'augmentation de l'activité catalytique observée lorsque plusieurs cycles d'hydrogénation sont réalisés successivement sur la même surface est corrélée à la ségrégation des atomes de palladium dans le plan de surface. En effet, une surface initialement riche en or a une activité assez faible (figure 5.1). L'exposition à de l'hydrogène pur contribue à enrichir la surface en palladium et l'activité devient plus importante pour l'hydrogénation du butadiène. Nous avons choisi ici d'exposer les surfaces d'abord à de l'hydrogène pur puis de réaliser ensuite l'hydrogénation du butadiène. Mais nous pouvons supposer que les phénomènes ne seraient pas différents si la surface était directement exposée au mélange réactif (H_2 + C_4H_6) plusieurs fois de suite. Simplement le processus serait ralenti du fait de la présence des molécules de butadiène à la surface.

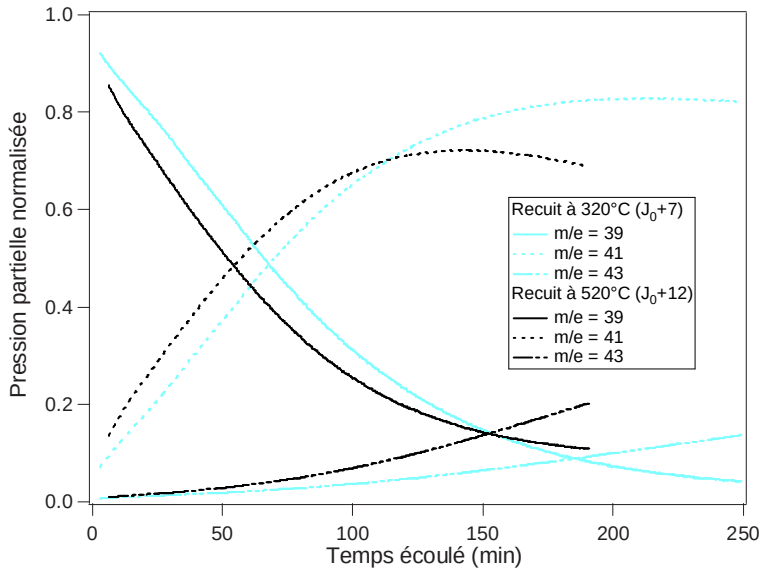


Fig. 5.15 : ***Suivi en fonction du temps de deux réactions d'hydrogénation du 1,3-butadiène sur la surface (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ recuit à 320°C (J_0+7) et à 520°C (J_0+12). Les fragments du butadiène (m/e = 39), des butènes (m/e = 41) et du butane (m/e = 43) sont suivis par spectrométrie de masse. La pression initiale du mélange réactif est de 10 mbar et la stoechiométrie hydrogène : butadiène de 50 : 1. Dans les deux cas, la surface a été préalablement exposée à 10 mbar d'hydrogène.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

L'hypothèse que l'activité est principalement due aux atomes de palladium est également soutenue par la comparaison des résultats obtenus sur la surface (111) recuite à 520°C ou à 320°C. La figure 5.15 montre les courbes de réactivité pour ces deux températures de recuit et la figure 5.16 correspond à la tige (10) pour ces deux surfaces, après préparation et lors de l'exposition à l'hydrogène. Nous savons que la surface recuite à 320°C est au départ plus riche en palladium et aussi plus désordonnée. La comparaison des tiges de troncature montre que l'effet de l'hydrogène est finalement moins marqué dans le cas de la surface recuite à 320°C. Après exposition à l'hydrogène, la composition du plan de surface semble comparable pour les deux températures de recuit (toujours d'après les tiges).

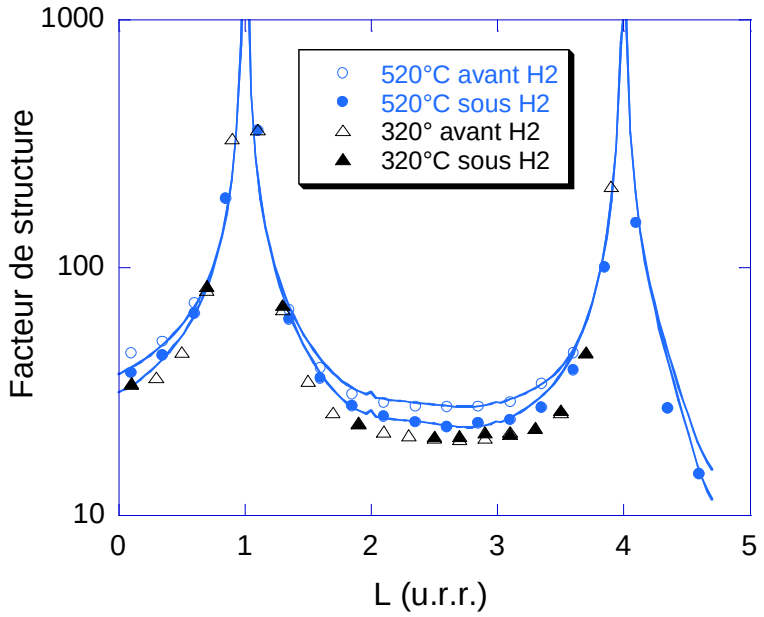


Fig. 5.16 : ***Tige (10) de la surface de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ (111) recuit à 320°C (J_0+7) et à 520°C (J_0+12), acquise en ultra-vide ainsi qu'en présence de 10 mbar d'hydrogène.***

Le suivi de la pression d'hydrogène pendant l'exposition de la surface recuite à 320°C montre qu'elle a absorbé moins d'hydrogène (figure 5.3, courbe J_0+7). D'autre part, du point de vue de la réactivité, les courbes de la figure 5.15 indiquent que l'activité des

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

deux surfaces est comparable. Cela démontre que l'activité dépend essentiellement de la quantité de palladium à la surface et non pas de l'hydrogène préalablement stocké dans l'échantillon.

Les atomes d'or du plan de surface semblent contribuer à améliorer la sélectivité vis-à-vis des butènes. Cela est en partie suggéré par la comparaison des figures 5.15 et 5.17. Cette dernière a été obtenue sur une surface recuite à 500°C après les expériences *in situ* au synchrotron. Cela sous-entend donc un nouvel étuvage et une durée assez longue sans expérience de réactivité. Les figures montrent que la production de butane est moins importante après la fin des expériences au synchrotron, de même que la vitesse de réaction. Aussi, même si des expériences complémentaires sont nécessaires afin de confirmer ce résultat, il semble que les atomes d'or du plan de surface accroissent la sélectivité (au détriment de l'activité) et que les atomes de palladium sont responsables de la baisse de sélectivité observée lorsqu'ils sont nombreux en surface (avec cependant une vitesse de réaction plus élevée).

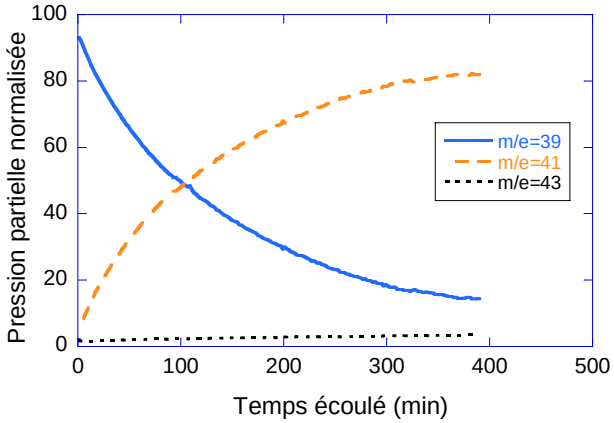


Fig. 5.17 : ***Suivi en fonction du temps de l'hydrogénation du 1,3-butadiène sur la surface (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ recuit à 500°C. Les fragments du butadiène (m/e = 39), des butènes (m/e = 41) et du butane (m/e = 43) sont suivis par spectrométrie de masse. La pression initiale du mélange réactif est de 10 mbar et la stoechiométrie hydrogène : butadiène de 50 : 1. La surface a été préalablement exposée à 10 mbar d'hydrogène.***

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

A ce stade de l'étude, plusieurs questions restent sans réponse. Tout d'abord, si le palladium constitue l'élément actif pour l'adsorption - dissociation de l'hydrogène, cela suggère que le mécanisme d'absorption de l'hydrogène ne dépend pas uniquement de la surface et met donc en jeu d'autres facteurs. Cette remarque est suggérée par les figures 5.3 et 5.4 qui montrent que la vitesse d'absorption semble peu dépendre de la température de recuit de la surface. Or, avec l'hypothèse de la contribution des atomes de palladium dans le processus adsorption/dissociation, une surface peu ségrégée en palladium devrait moins facilement absorber l'hydrogène. Ce n'est manifestement pas le cas d'après les deux figures citées qui montrent qu'il est plus difficile d'absorber de l'hydrogène au début lorsque tout l'hydrogène volumique stocké a été désorbé (après un étuvage, typiquement). Au cours des expositions successives, le mécanisme s'accélère, suggèrant que l'hydrogène stocké au fur et à mesure dans le volume joue un rôle dans le mécanisme d'absorption ultérieur. Il peut s'agir de la ségrégation du palladium qui devient de plus en plus facile et/ou abondante quand la quantité d'hydrogène volumique augmente, ou bien d'un effet de volume (contraintes induites dans le volume par l'hydrogène déjà absorbé qui faciliteraient l'introduction de l'hydrogène) ou encore un effet dû à la dilatation de la première distance interatomique.

Ensuite, il est difficile de statuer sur la géométrie des sites actifs. Récemment, une étude par microscopie à effet tunnel a montré que la dissociation de l'hydrogène adsorbé sur Pd(111), à fort taux de recouvrement, nécessitait au moins trois sites actifs libres adjacents au lieu des deux communément admis dans le processus classique de Langmuir [Mitsui et al., 2003]. Ce résultat a ensuite été confirmé par une étude théorique [Lopez et al., 2004] et souligne donc que le concept de sites actifs est complexe et qu'il est difficile de dire ici dans quelle mesure l'or va jouer un rôle sur la modification de ceux-ci.

Enfin, les défauts créés par la désorganisation du premier plan atomique, consécutive à une exposition à l'hydrogène, ne doivent pas être négligés. En effet, ceux-ci peuvent également contribuer à accroître l'activité et leur rôle ici n'est pas encore bien défini.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Bibliographie

[Baranowski et al., 1971] B. Baranowski, S. Majchrzak, T.B. Flanagan, The volume increase of fcc metals and alloys due to intersticial hydrogen over a wide range of hydrogen contents, *J. Phys. F : Metal Phys. 1* (1971) p. 258

[Behm et al., 1983] R.J. Behm, V. Penka, M.-G. Cattania, K. Christmann, G. Ertl, Evidence for "subsurface" hydrogen on Pd(110) : an intermediate between chemisorbed and dissolved species, *J. Chem. Phys. 78* (1983) p. 7486

[Christmann et al., 1973] K. Christmann, G. Ertl, O. Schober, LEED intensities from clean and hydrogen covered Ni(100) and Pd(111) surfaces, *Surf. Sci. 40* (1973) p. 61

[Conrad et al., 1974] H. Conrad, G. Ertl, E.E. Latta, Adsorption of hydrogen on palladium single-crystal surfaces, *Surf. Sci. 41* (1974) p. 435

[Engel et al., 1979] T. Engel, H. Kuipers, A molecular beam investigation of the scattering, adsorption and absorption of H_2 and D_2 from/on/in Pd(111), *Surf. Sci. 90* (1979) p. 162

[Greeley et al., 2004] J. Greeley, M. Mavrikakis, Alloy catalysts designed from first principles, *Nature Materials 3* (2004) p. 810

[Hohenberg et al., 1964] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. 3B*, volume 136 (1964) p. 864

[Kresse et al., 1993] G. Kresse, J. Hafner, *Ab-initio* molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B 47* (1993) p. 558

[Kohn et al., 1965] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev. 4A*, volume 140 (1965) p. 1133

[Lopez et al., 2004] N. Lopez, Z. Łodziana, F. Illas, M. Salmeron, When Langmuir is too simple : H_2 dissociation on Pd(111) at high coverage, *Phys. Rev. Lett. 93* (2004) p. 146103

[Maeland, 1968] A.J. Maeland, A neutron-diffraction study of the α phase in the palladium-gold-hydrogen and palladium-gold-deuterium systems, *Canadian J. Phys. 46* (1968) p. 121

[Maeland et al., 1965] A. Maeland, T.B. Flanagan, X-ray and thermodynamic studies of the absorption of hydrogen by gold-palladium alloys, *J. Phys. Chem. 69* (1965) p. 3575

[Maestas et al., 1973] S. Maestas, T.B. Flanagan, Diffusion of hydrogen in gold-palladium alloys, *J. Phys. Chem. 77* (1973) p. 850

[Mitsui et al., 2003] T. Mitsui, M.K. Rose, E. Fomin, D.F. Ogletree, M. Salmeron, Dissociative hydrogen adsorption on palladium requires aggregates of three or more vacancies, *Nature 422* (2003) p. 705

[Perdew et al., 1996] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett. 77* (1996) p. 3865

[Ruban et al., 1999] A.V. Ruban, H.L. Skriver, J.K. Nørskov, Surface segregation energies in transition-metal alloys, *Phys. Rev. B 59* (1999) p. 15990

[Tománek et al., 1982] D. Tománek, S. Mukherjee, V. Kumar, K.H. Bennemann, Calculation of chemisorption and absorption induced surface segregation, *Surf. Sci. 114* (1982) p. 11

[Völkl et al., 1978] J. Völkl, G. Alefeld, *Topics in applied physics, vol. 28, Hydrogen in metals I : Basic properties*, chapitre 12, Ed. G. Alefeld et J. Völkl (1978) Springer Verlag

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

[Wagner, 1932] C. Wagner, Über die Kinetik der Reaktion $H_2(\text{Gas}) \rightleftharpoons 2H$ (gelöst in Pd), *Z. Physik. Chem. A 159* (1932) p. 459 et aussi, Stoffaustausch in Grenzflächen *Z. Elektrochem. 44* (1938) p. 507

[Wicke et al., 1978] E. Wicke, H. Brodowsky, H. Züchner, *Topics in applied physics, vol. 29, Hydrogen in metals II : Application-oriented properties*, chapitre 3, Ed. G. Alefeld et J. Völkl (1978) Springer Verlag

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

Conclusion

Ce travail concerne la caractérisation *in situ* de surfaces bimétalliques modèles à base d'or et de palladium. La réalisation d'une partie de cette étude était étroitement liée à la conception d'un nouveau réacteur destiné au suivi par diffraction X, de surfaces au cours de réactions catalytiques. L'objectif de cet instrument est de pouvoir surmonter le *gap* de pression existant entre les études classiques de science des surfaces et celles s'intéressant aux surfaces modèles de catalyseurs dans des conditions réelles de réaction. Ainsi, ce réacteur est conçu pour permettre de travailler à des pressions allant jusqu'à un bar. Sa géométrie est optimisée afin de pouvoir l'adapter sur un diffractomètre déjà existant au synchrotron grenoblois (ESRF, ligne BM32, GMT). Il doit à court terme être connecté à une chambre de préparation en ultra-vide qui permettra de préparer les échantillons (alliages, films minces, nanoparticules supportées) et de les caractériser au préalable par spectroscopie Auger et diffraction d'électrons de basse énergie (LEED). En l'absence de cette chambre, le réacteur fonctionne de façon autonome ; les échantillons pouvant être bombardés et recuits *in situ*. Dans cette configuration, l'étude est limitée aux surfaces de métaux purs et d'alliages massifs (pas de source de dépôt). Un système de chauffage de l'échantillon par faisceau laser a été développé et donne de bons résultats pour des températures allant jusqu'à 800°C.

Nous avons réalisé les premiers tests du réacteur sous faisceau X en janvier 2005 et avons obtenu des résultats concluants. Pour cette première expérience, nous avons choisi de renouveler une étude déjà réalisée antérieurement par notre équipe. Ainsi, la réaction d'hydrogénation du 1,3-butadiène a été étudiée en temps réel, à la surface de l'alliage massif $Pd_8Ni_{92}(110)$. Cette surface a un premier plan atomique très riche en palladium

qui se reconstruit (N×1) avec N = 5 ou 6 conférant à cet alliage une activité près de vingt fois supérieure à celle de Pd(110). Nous avons reproduit avec succès cette étude et apporté de nouveaux éléments sur les phénomènes se déroulant à la surface pendant la réaction. La corrélation entre la progression de la réaction et la modification de l'intensité de certains pics de surface a été confirmée. Nous avons également précisé l'influence de l'hydrogène pur sur la structure de la surface de l'alliage et montré que son effet était surtout notable suivant la direction des rangées denses $[1\bar{1}0]$. Au cours de la réaction d'hydrogénation, l'effet observé dans la direction perpendiculaire [001] semble plus probablement lié à l'adsorption du butadiène.

L'étude du système Au/Pd(110) a bénéficié de la complémentarité entre la diffraction X de surface et la microscopie à effet tunnel. En effet, nous avons pu confirmer l'origine d'un signal diffus observé entre deux pics de Bragg du substrat après dépôt de l'or. La microscopie à effet tunnel a conforté l'hypothèse première issue de la diffraction qui suggérait la présence d'une distribution de marches aléatoires. Nous avons suivi par les deux techniques, la croissance et l'évolution de films d'or de 0.3 à 2.5 monocouches pour des températures de recuit allant de 130 à 470°C. Partant d'un dépôt initialement rugueux (la croissance est non diffusive), les atomes d'or s'organisent progressivement et forment des terrasses de hauteur monoatomique responsables du signal diffus. Ces terrasses ont une forme anisotrope du fait de l'anisotropie du substrat de palladium : elles sont plus allongées suivant la direction des rangées denses $[1\bar{1}0]$. Pour des épaisseurs d'or supérieures à une monocouche, la microscopie à effet tunnel révèle la présence de zones reconstruites (1×2) en rangées manquantes, identiques à la surface de l'or massif (110). Cette reconstruction est confirmée à grande échelle par diffraction X pour une épaisseur de 2.5 monocouches. Dans tous les cas, l'augmentation progressive de la température de recuit a pour effet de dissoudre peu à peu les atomes d'or dans le substrat de palladium. Ce système présente plusieurs caractéristiques le rendant potentiellement intéressant dans le cadre des études de catalyseurs modèles : présence de défauts sous forme de bords de marches, atomes d'or dans un état contraint puisqu'en épitaxie sur le substrat de palla-

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

dium et aussi formation d'un alliage de surface or-palladium.

L'étude que nous avons menée sur les surfaces (110) et (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$ a confirmé l'intérêt de caractériser les surfaces dans des conditions de pression réalistes. Les deux surfaces, d'abord étudiées en ultra-vide après recuit autour de 500°C, ont un premier plan atomique très enrichi en or (de l'ordre de 85% at.). Dans ces conditions, elles se révèlent particulièrement stables vis-à-vis de l'hydrogène et de l'oxygène, dans le domaine des "basses" pressions (jusqu'à 10^{-5} mbar). La surface (111) recuite à 300°C s'avère plus sensible à une exposition à l'oxygène (5 10^{-6} mbar). Cela se manifeste par la ségrégation des atomes de palladium sous l'effet de l'oxygène chimisorbé.

L'utilisation du réacteur nouvellement testé a permis d'étudier ensuite la réaction d'hydrogénation du butadiène sur la face (111) sous faisceau X avec pour objectif de caractériser la structure à différents stades de la réaction. Les premières expériences de réactivité ont montré un accroissement important de la vitesse de réaction lorsque cette dernière est réalisée plusieurs fois de suite sur la même surface. Dans un premier temps, nous avons donc essayé de comprendre le rôle joué par l'hydrogène. Un premier constat est que l'hydrogène est absorbé par l'échantillon, plus ou moins rapidement en fonction des "événements" survenus auparavant. Cette absorption conduit à une augmentation du paramètre de maille, visible dès les premières minutes de l'exposition à 10 mbar d'hydrogène. Nous avons également montré que l'hydrogène désorganise partiellement le premier plan atomique. La structure de surface résolue en présence d'hydrogène indique une dilatation de la première distance entre plans atomiques, mais aussi et surtout, une ségrégation importante de palladium (50% at.). Cette concentration en palladium dans le premier plan de surface semble être une valeur maximale correspondant à un équilibre de ségrégation. L'origine de cette dernière reste mal définie, mais elle semble néanmoins due à l'hydrogène stocké dans l'échantillon au cours des expériences. La ségrégation du palladium a pour effet d'augmenter l'activité catalytique de la surface. Les modifications de la surface observées ensuite en présence du mélange réactif (hydrogène + butadiène) sont mineures et consistent essentiellement en une dilatation de la première distance entre plans atomiques.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006

La vitesse de la réaction semble atteindre une valeur limite maximale dans le cas de la surface contenant 50% d'atomes de palladium. Le rôle des atomes d'or reste à confirmer par des expériences supplémentaires, bien qu'il semble que leur présence soit responsable d'une sélectivité (vis-à-vis des butènes, premiers produits de la réaction) un peu meilleure de la surface, mais avec une dégradation de la réactivité. Le profit tiré lors de l'étude combinée STM / diffraction X du système Au/Pd(110), suggère qu'il serait intéressant de réaliser des expériences de microscopie à effet tunnel sur la surface (111) de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}$, exposée à de l'hydrogène. Cela pourrait notamment permettre de caractériser le désordre induit dans le premier plan de surface.

La transition des expériences de chimisorption vers celles réalisées en conditions réalistes de pression a été illustrée dans le cadre de ce travail avec d'une part, la réalisation d'un nouveau réacteur pour les études *in situ* par diffraction X et d'autre part, l'étude de la structure de l'alliage $Au_{30}Pd_{70}(111)$ lors de la réaction d'hydrogénation du butadiène. Cette première étape du *gap* de pression franchie, cela nous amène à nous tourner vers la seconde problématique que constitue le *gap* de matériau avec l'étude de systèmes à l'architecture plus complexe. Cette évolution est prévue avec l'implémentation future au niveau du réacteur des éléments nécessaires aux études par diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS). Cette technique, plus spécifique à la caractérisation *in situ* d'agrégats, permettra d'étendre le champ d'investigation aux nanoparticules supportées sur des oxydes.

tel-00011720, version 1 - 3 Mar 2006