# Développement d'une chambre de transfert entre l'ultra-haut vide et le milieu électrolytique : application à des surfaces Pt / W (111) nanostructurées

Mohammad El Jawad El Jawad

▶ **To cite this version:**

Mohammad El Jawad El Jawad. Développement d'une chambre de transfert entre l'ultra-haut vide et le milieu électrolytique : application à des surfaces Pt / W (111) nanostructurées. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI005 . tel-00591806

**HAL Id: tel-00591806**

**https://theses.hal.science/tel-00591806**

Submitted on 10 May 2011

**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.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

# THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : Materiaux, Mecanique, Genie Civil, Electrochimie

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

## « Mohammad Kassem EL JAWAD »

Thèse dirigée par **« Bruno GILLES »** et
codirigée par **« Frédéric MAILLARD »**

préparée au sein du **Sciences et Ingénieurie des Matériaux et des Procédés**
dans **l'École Doctorale Ingénierie-Matériaux Mécanique énergétique environnement procèdes production**

# Développement d'une chambre de transfert entre l'ultra-haut vide et le milieu électrolytique: application à des surfaces Pt/W(111) nanostructurées

Thèse soutenue publiquement le **« 11/02/2011 »**,
devant le jury composé de :

**M. Claude HENRY**
Directeur de Recherche, Université Aix-Marseille 2, Président
**Mme. Elena R. SAVINOVA**
Professeure des universités, Université de Strasbourg, Rapporteur
**M. Bruno GILLES**
Directeur de Recherche, Institut Polytechnique de Grenoble, Membre
**M. Frédéric MAILLARD**
Charge de recherche, Institut Polytechnique de Grenoble, Membre
**M. Ricardo P. NOGUEIRA**
Professeur des universités, Institut Polytechnique de Grenoble, Membre
**M. Spyridon ZAFEIRATOS**
Charge de Recherche, Université de Strasbourg, Membre

***A mes parents…..***
***A mon frère Ali EL JAWAD***
***A ma sœur Fatima EL JAWAD…..***
***A mon épouse Fatemah El JAWAD….***

# Remerciements

Je tiens tout d’abord à remercier Monsieur Michel Pons, directeur du laboratoire SIMAP et Monsieur Eric Vieil directeur du LEPMI pour m'avoir accueilli pendant les trois ans de thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur Bruno Gilles, directeur de recherche CNRS, pour tous les précieux conseils qu’il m’a donnés, pour le temps qu’il a consacré à diriger cette thèse et surtout pour la confiance qu’il m’a témoignée. Ceci m’a vraiment aidé à promouvoir mes recherches dans le domaine scientifique.

Je remercie chaleureusement mon co-directeur de thèse, Monsieur Fréderic Maillard, chargé de recherche CNRS, pour ses conseils et discussions très constructifs, ayant permis une très bonne orientation des travaux de cette thèse et pour le temps consacré à la correction de ce rapport.

Je remercie tout particulièrement et sincèrement, Madame Elena Savinova, professeure à l’Université de Strasbourg, et Monsieur Claude Henry, directeur de recherche CNRS de l’Université de la Méditerranée (Marseille), d’avoir accepté de lire ce manuscrit en tant que rapporteurs.

Cette thèse n’aurait pas été aussi enrichissante sans la présence et l’expérience de certaines personnes. Je pense en particulier à Monsieur Jean-Louis Chemin, qui a fortement contribué aux différentes installations de la chambre de transfert réalisée pendant cette thèse. Egalement, je voudrais remercier le verrier Monsieur Guy Espagnac, pour toutes les modifications qu'il a apportées sur les composants de notre montage électrochimique.

Je remercie aussi mes collègues du groupe PM au laboratoire SIMAP, Sinh, Oussama, Malika, Roman, Guilhem, Benjamin et celles de groupe ESME au LEPMI Benoit, Nicolas, Pascale, Julien, Emmanuel, Bruno et Zuzan pour tout le bien qu’ils m’ont fait.

Je ne peux pas oublier toute ma famille, ma mère, mon père, ma sœur (Fatima) et mon frère (Ali) pour leur appui continu et inconditionnel, et à ma femme Fatemah Abou Hamad El Jawad la source de ma motivation. Vous êtes toujours présents dans mon cœur malgré la grande distance géographique qui nous sépare.

Enfin, je dédie ce mémoire à mon frère le martyre Ali El Jawad, licencié en chimie générale, qui a été tué lors de l'été 2006 pendant la guerre contre le Liban.

# Table des matières

Nomenclature des notations et abréviations....9
Introduction générale....13
Chapitre I. Matériel, Méthodes et Concepts....19
I.1 Montage ultra haut vide (UHV) .... 21
I.1.1 Sas d'introduction .... 22
I.1.2 Chambre de caractérisation .... 22
I.1.3 Chambre de dépôt.... 23
I.2 Caractérisation structurale, chimique et électrochimique .... 23
I.2.1 Spectrométrie de photoélectrons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) .. 24
I.2.2 Spectrométrie de photoélectrons Auger (AES).... 25
I.2.3 Diffraction d'électrons lents ou de basse énergie (LEED) .... 27
I.2.4 La diffraction d'électrons de haute énergie en mode réflexion (RHEED)..... 30
I.2.5 Microscopie à force atomique (AFM).... 31
I.2.6 Microscopie à effet tunnel (STM).... 32
I.2.7 Mesures électrochimiques.... 34
I.3 Préparation des surfaces .... 40
I.3.1 Polissage de W(111).... 41
I.3.2 Mesure de l'orientation de la surface .... 42
I.3.3 Mise en place des échantillons sur le molyblock modifié.... 46
I.3.4 Chauffage des échantillons par bombardement électronique.... 47
I.3.5 Préparation des surfaces W(111) : illustration de quelques problèmes et leur solution .... 50
I.4 Dépôts de films minces .... 53
I.4.1 Epitaxie.... 53
I.4.2 Microbalance à cristal de quartz (MCQ).... 57
Chapitre II. Transfert des surfaces Pt(hkl) et Pt/W(111) de l'ultra-haut vide vers la pression ambiante et le milieu électrolytique ....59
II.1 État de l'art.... 61
II.2 Description et plans de la chambre de transfert .... 65
II.2.1 Description de la chambre de transfert développée dans le cadre de ce travail ... 65
II.2.2 Mesure du vide dans la chambre d'accueil .... 67
II.3 Montage et protocole expérimental.... 69
II.3.1 Conception de la cellule électrochimique .... 69
II.3.2 Tests préliminaires .... 70
II.3.3 Préparation des mesures électrochimiques.... 72
II.3.4 Protocole de transfert .... 72
II.3.5 Illustration de quelques problèmes rencontrés lors des mesures électrochimiques et leur solution .... 73
II.4 Conclusion.... 81
Chapitre III. Tests électrochimiques préliminaires sur des surfaces Pt(100) et Pt(111) ....83
III.1 Elaboration de Pt(111), Pt(100) et Pt(211) sous UHV.... 85
III.2 Caractérisation structurale de Pt(111).... 85
III.2.1 Caractérisation *in situ* LEED et XPS .... 85
III.2.2 Caractérisation *exsitu* STM .... 86
III.3 Adsorption/ désorption de petites molécules (H, CO) sur Pt(111), Pt(100) et Pt(211) .... 88
III.3.1 Sur des surfaces Pt(111) préparées sous UHV.... 88
III.3.2 Sur des surfaces Pt(100) préparées sous UHV.... 98

III.3.3 Sur des surfaces Pt(211) préparées sous UHV ..... 103
III.3.4 Conclusion ..... 104
Chapitre IV. Préparation des films minces de Pt/W(111) sous UHV ..... 107
IV.1 Partie bibliographique ..... 109
IV.1.1 Définition des monocouches physiques et géométriques ..... 109
IV.1.2 Thermodynamique du facettage des surfaces (111) ..... 110
IV.1.3 Elaboration des pyramides Pt/W(111) ..... 113
IV.1.4 Caractérisation structurale des pyramides ..... 113
IV.2 Déstabilisation des surfaces W(111) ..... 118
IV.2.1 Caractérisation physique du substrat ..... 118
IV.2.2 Facettage sous oxygène ..... 119
IV.2.3 Facettage induit par Pt ..... 122
IV.3 Electrocatalyse sur des surfaces Pt/W(111) planes ..... 123
IV.3.1 Stabilité des surfaces Pt/W(111) en milieu électrolytique ..... 123
IV.3.2 Effet de contrainte sur l'adsorption et l'activation électrochimique de sondes moléculaires simples comme H et OH ..... 126
IV.4 Electrocatalyse sur des surfaces facettées Pt/W(111) ..... 130
IV.5 Conclusion ..... 133
Conclusions & perspectives ..... 135
Annexes ..... 139
Annexe A Calibration du quartz par réflectivité ..... 141
Annexe B Calcul de la coulométrie d'adsorption/désorption de $H_{upd}$ sur les surfaces de platine (111), (100) et (211) ..... 143
Annexe C Aspects théoriques sur la mesure de miscut ..... 145
Annexe D Préparation des pointes STM ..... 149
Références bibliographiques ..... 151

# Nomenclature des notations et abréviations

## Notations

**a, b et c** : Paramètres de maille cristalline, nm
$\mathbf{A_r}$ : Surface réelle de l'électrode, $cm^2$
$\mathbf{A_{X(hkl)}}$ : Aire de la maille élémentaire d'un élément X orienté selon le direction [hkl]

$\mathbf{C_{dc}}$ : Capacité de double couche, F ou F $cm^{-2}$

$\mathbf{d_{hkl}}$ : Distance interplanaire de la famille de plan réticulaire (hkl), Å
$\mathbf{D_x}$ : Coefficient de diffusion de l'espèce X, $cm^2\ s^{-1}$

**E** : Potentiel électrique, V
$\mathbf{E_0}$ : Energie cinétique de l électron mesuré par rapport au niveau de Fermi, eV
$\mathbf{E_c}$ : Energie cinétique de l'électron mesure par rapport au niveau du vide, eV
$\mathbf{E_{chem}}$: Energie de chimisorption, eV
$\mathbf{E_F}$: Energie de Fermi, eV
$\mathbf{E_i}$: Potentiel d'entrée du potentiostat, V
$\mathbf{E_L}$ : Energie de liaison mesurée par rapport au niveau de Fermi, eV
$\mathbf{E^0_{Ox/Red}}$ : Potentiel standard du couple redox Ox/Red, V
$\mathbf{E_{ref}}$ : Potentiel de l'électrode de référence, V

**f:** Fréquence, Hz
**F** : Constante de Faraday (96485 C $mol^{-1}$)
$\mathbf{F_{hkl}}$ : Facteur de structure

**h** : Constante de Planck ($6{,}626 \times 10^{-34}$ J s)
$\mathbf{h_c}$ : Épaisseur critique du film avant l'introduction de dislocations de désaccord paramétrique, nm
**(hkl)** : Indices de Miller, sans unité
**H** : Épaisseur de film, Å

**I** : Courant électrique, A

**j** : Densité de courant rapportée à l'aire géométrique, A $cm^{-2}$
$\mathbf{j_{Pt}}$ : Densité de courant rapportée à l'aire spécifique de Pt, A $cm^{-2}_{Pt}$
$\mathbf{k_{Ox\,/\,Red}}$ : Constante cinétique d'électrooxydation ou d'électroréduction, unité dépendant de l'ordre de réaction
$\vec{k}$ : Vecteur d'onde, $cm^{-1}$
$\vec{K}$ : Vecteur de diffusion, $cm^{-1}$
$\mathbf{k_b}$ : Constante de Boltzmann ($1{,}380 \times 10^{-23}$ J $K^{-1}$ )

**m** : Masse de la molécule de gaz, kg
$\mathbf{m_e}$ : Masse de l'électron ($9{,}1 \times 10^{-31}$ kg)
$\mathbf{m_X}$ : Masse de l'espèce X, g

**M** : Masse molaire, g $mol^{-1}$

**n** : Flux d'atomes touchant une unité de surface pendant une seconde, $cm^2\ s^{-1}$
**$n_e$** : Nombre d'électrons échangés dans une réaction électrochimique
**$n_X$** : Nombre de moles de l'espèce X
$\vec{n}_c$ : Normale au plan cristallographique (hkl)
$\overrightarrow{n_s}$ : Normale à la surface physique
**N($E_c$)** : Nombre d'électrons possédant une énergie cinétique **$E_c$**

**p:** Nombre de plans entre deux dislocations
**P** : Pression de vapeur, Torr

**$Q_{CO}$** : Coulométrie d'électrooxydation de CO, C
**$Q_{dc}$** : Charge dite de "double couche", C
**$Q_H$** : Coulométrie d'adsorption et désorption d'hydrogène en sous-tension, C

**r** : Facteur de rugosité, sans unité
**R** : Constante des gaz parfaits (8,31451 J $K^{-1}$)
**$R_\Omega$** : Résistance électrique, Ohm

**S** : Surface géométrique, $cm^2$
**$S_{Pt}$** : Surface spécifique de platine, $m^2\ g_{Pt}^{-1}$

**T** : Température, °C
**$T_f$** : Température de fusion, °C

**[X]** : Concentration molaire de l'espèce X, mol $L^{-1}$
**$X_{ads}$** : Espèce adsorbée sur une surface (X = CO, H, O, OH…)

**Y**: Module de Young, Pa
**z:** Hauteur, mm
**Z** : Numéro atomique, sans unité

**$\sigma_{(hkl)}$** : Coulométrie calculé pour un électron échangé par un atome de surface au plan (hkl), µC $cm^{-2}$
**α** : Angle de miscut, degré
**β** : Travail d'adhésion, J $cm^{-2}$
**φ** : Travail de sortie d'un électron, eV

**$\Gamma_s$** : Densité d'atomes dans la couche d'extrême surface, atomes $cm^{-2}$

**Δx** : Résolution latérale, nm
**Δz** : Résolution verticale, nm
**ΔZ** : Distance, nm
**$\Delta\tau^{(s)}$**: Variation totale de la contrainte latérale du film, J $cm^{-2}$
**$\gamma_X$** : Energie de surface de l'espèce X, J $cm^{-2}$

**δ** : Épaisseur de la couche de diffusion, cm

$\varepsilon$ : Désaccord paramétrique à l'interface, sans unité
$\varepsilon_d$: Position au centre de la bande d, eV
$\varepsilon^*$ : Déformation résiduelle dans le plan de la couche, sans unité

$\eta$ : Surtension électrochimique, V

$\lambda$ : Longueur d'onde d'un électron incident, Å
$\lambda_X$ : Libre parcours moyen de l'électron de l'espèce X, Å
$\mu_q$ : Module de cisaillement de quartz, g $cm^{-1}$ $s^{-1}$
$\mu_X$ : Potentiel chimique de l'espèce X, J $mol^{-1}$

$\nu$ : Fréquence de rayon X, $s^{-1}$
$\nu_b$ : Vitesse linéaire de balayage en potentiel, V $s^{-1}$
$\nu_d$ : Coefficient de Poisson de dépôt, sans unité
$\nu_f$ : Vitesse de propagation de l'onde dans le film, m $s^{-1}$
$\nu_q$ : Vitesse de propagation de l'onde dans le quartz, m $s^{-1}$

$\theta_X$ : Taux de recouvrement sur une surface de l'espèce X, sans unité

$\rho$ : Masse volumique, g $cm^{-3}$

$\Psi$ : fonction d'onde d'un électron

**Abréviations/sigles**

**AES** : Auger Electron Spectroscopy, spectroscopie Auger
**AFM** : Atomic Force Microscopy, microscopie à force atomique

**CC** : Réseau cubique centré
**CFC** : Réseau cubique à faces centrées
**CV** : Cyclic voltammetry, voltampérométrie cyclique

**DFT** : Density Functional Theory, théorie de la fonctionnelle de la densité

**EC** : Electrochemistry, électrochimie
**EJM**: Epitaxie par jets moléculaires / Molecular Beam Epitaxy
**ERH** : Reversible Hydrogen Electrode, électrode réversible à hydrogène

**FTIR** : Fourier-transformed Infrared spectroscopy, Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
**FM:** Mode de croissance Frank-van der Merwe

**GISAXS** : Grazing incidence small-angle X-ray scattering, diffusion des rayons X en incidence rasante
**GIXD** : Grazing incidence X-ray diffraction, diffraction des rayons X en incidence rasante
**GML** : Monocouche géométrique

**HOR** : Hydrogen Oxidation Reaction, réaction d'électrooxydation de l'hydrogène

**LEED** : Low Energy Electron Diffraction, diffraction d'électrons lents

**MC** : Monocouche
**MQ** : Eau produite par Millipore Elix® et MilliQgradient®, 18,2 MΩ cm, quantité de matière organique < 3 ppb

**ORR** : Oxygen Reduction Reaction, réaction d'électroréduction du dioxygène

**PEMFC** : Proton Exchange Membrane Fuel Cell, pile à combustible à membrane échangeuse de protons
**PHE** : Outer Helmholtz Plane, Plan de Helmholtz externe
**PHI** : Inner Helmholtz plane, Plan de Helmholtz interne
**PML** : Monocouche physique, physical monolayer

**RHEED:** Reflection High Energy Electron Diffraction**.** Diffraction d'électrons rapides en incidence rasante.

**SEM** : Scanning Electron Microscopy, microscopie électronique à balayage
**SHE** : Standard Hydrogen Electrode, électrode standard à hydrogène
**SK :** Mode de croissance Stranski-Krastanov.
**STM** : Scanning Tunneling Microscopy, microscopie à effet tunnel

**TEM** : Transmission Electron Microscopy, microscopie électronique en transmission
**TDS** : Thermal desorption spectroscopy, désorption thermique

**UHV** : Ultra High Vacuum, ultra-haut vide

**VW :** Mode de croissance Volmer-Weber

**XRR**: X-Ray Reflectometry, réflectométrie des rayons X
**XPS** : X-ray Photoelectron Spectroscopy, spectrométrie de photoélectrons X

# Introduction générale

La catalyse hétérogène en phase gaz ou en phase liquide (électrocatalyse) utilise depuis maintenant près de cinquante ans des particules métalliques de taille nanométrique. Diminuer la taille des nanoparticules permet d'augmenter le rapport entre le nombre d'atomes de surface et le nombre total d'atomes et ainsi d'utiliser une moindre masse de métal précieux. Toutefois, un changement de la taille des particules affecte grandement les propriétés physiques et électroniques de ces matériaux et donne naissance à des activités (électro)catalytiques particulières. L'exemple le plus connu à ce jour demeure l'or (Au) qui est noble à l'état massif et devient facilement oxydable sous la forme d'agregates de taille inférieure à 3 nm, ce qui lui permet d'oxyder de petites molécules carbonées comme le monoxyde de carbone (CO) [1, 2].

Selon la définition donnée par Boudart [3] pour la catalyse en phase gazeuse, les réactions (électro)catalytiques peuvent être classées en deux catégories : les réactions pour lesquelles l'activité spécifique (rapportée à 1 $cm^2$ réel de Pt) dépend de la taille des particules sont dites "sensibles à la structure", les autres sont dites "insensibles". Pour ces dernières, il est théoriquement possible de diminuer la taille des nanoparticules de façon poussée et ainsi d'optimiser le rapport surface/masse. Pour les autres, un optimum d'activité spécifique existe.

Ce travail de doctorat s'est intéressé à la recherche d'électrocatalyseurs modèles permettant d'étudier l'effet de la taille des nanoparticules de platine sur l'adsorption et l'activation électrochimique de petits adsorbats d'intérêt en électrocatalyse comme l'hydrogène, l'oxygène ou le monoxyde de carbone.

Dans la littérature, deux types de surfaces modèles pour les électrocatalyseurs de taille nanométrique ont été utilisés :

* des surfaces monocristallines : elles permettent d'isoler l'effet d'une orientation cristallographique définie vis-à-vis de l'activité et de la sélectivité électrocatalytique, mais elles ne rendent pas compte des propriétés induites par la morphologie des nanoparticules (forte proportion d'atomes de coins et d'arêtes) ;

* des surfaces vicinales simples ou complexes : surfaces monocristallines légèrement désorientées par rapport à une surface de bas indice. Elles sont caractérisées par la création de défauts contrôlés dont le comportement électrochimique pourrait rappeler celui engendré par les atomes de coins et d'arêtes présents sur une nanoparticule polyédrique. Toutefois, ces matériaux possèdent une topologie de surface différente de celle des nanoparticules. C'est pourquoi ils ne peuvent totalement transcrire les effets de structure cristallographique et électronique rencontrés sur les nanoparticules [4, 5].

A la lumière de ce constat, il est important d'explorer de nouvelles voies permettant d'élaborer des surfaces nanostructurées et organisées à longue distance mais qui possèdent par ailleurs des structures cristallographique et électronique contrôlées telles que nous puissions facilement relier activité électrocatalytique et propriétés structurales et électroniques.

Le système le plus prometteur a été développé par le groupe de Madey *et coll*. [6-8]. Les auteurs ont montré que certains métaux, comme le tungstène (W) et le molybdène (Mo), qui possèdent une surface rugueuse à l'échelle atomique et une énergie libre de surface élevée, se restructurent dans l'ultra-haut vide (UHV) pour former des nanopyramides lorsqu'ils ont été préalablement couverts de dépôts métalliques de type platine (Pt) ou palladium (Pd) et que la température atteinte lors du recuit permet une mobilité atomique

suffisante [9]. Ces nanopyramides sont régulièrement espacées et orientées. Elles se forment selon des directions privilégiées (faces (211) et (110) majoritairement). L'énergie de surface du platine ou du palladium étant plus faible que celle des substrats W(hkl), leur surface est constituée uniquement de métal précieux. En modifiant la température de recuit, la taille des nanopyramides (et ainsi le pourcentage d'atomes de faible coordination) est modulable entre quelques nanomètres et plusieurs dizaines de nanomètres [10]. Les surfaces Pt/W(111) apparaissent donc comme des modèles intéressants pour comprendre les effets liés à la taille des électrocatalyseurs. En premier lieu les dimensions des facettes sont de taille nanométrique donc comparables à la taille des nanoparticules métalliques utilisées en électrocatalyse. En second lieu, contrairement aux électrocatalyseurs commerciaux dont la propreté chimique constitue le point faible, ces surfaces sont élaborées sous UHV, ce qui garantit l'absence de toute contamination extérieure et autorise des caractérisations structurales et électroniques poussées.

Toutefois un certain nombre de difficultés expérimentales apparaissent : en premier lieu, la préparation de surfaces Pt/W(111) parfaitement ordonnées nécessite l'utilisation de monocristaux W(111) structuralement ordonnés et propres chimiquement en UHV. Pour ce faire, nous avons développé des procédures de polissage mécanique, d'abrasion ionique et de chauffage à haute température permettant la restructuration (restauration et recristallisation) de la surface W(111). Une pureté optimale des surfaces, notamment l'absence de carbures constatée par la spectrométrie de photoélectrons X (XPS), a été obtenue en alternant des périodes de bombardement par des ions Argon et des "flashs" à des températures supérieures à 2000°C. Cette étape a nécessité le développement et la réalisation d'un four à bombardement électronique qui sera présenté dans la partie expérimentale (I.3.4). En second lieu, ces surfaces doivent être transférées du milieu UHV ($10^{-9}$-$10^{-10}$ Torr) vers la pression atmosphérique (760 Torr) puis vers un électrolyte acide où seront conduites les expériences électrocatalytiques. Pour ce faire, une chambre de transfert a été développée, réalisée et testée avec succès dans le cadre de cette thèse. Enfin, l'électrocatalyse sur des surfaces monocristallines nécessite que l'ensemble de la chaîne de transfert UHV-liquide et le matériel expérimental utilisé soient extrêmement propres et ceci afin que les résultats soient facilement interprétables et donc exempts d'artéfacts. Un retour vers le milieu UHV après avoir conduit les expériences électrocatalytiques est évidemment un avantage indéniable et nous nous y sommes intéressés. C'est à l'ensemble de ces problèmes que s'est intéressé ce travail de doctorat et nous résumerons les résultats obtenus en quatre grandes parties.

Le premier chapitre décrit le principe des techniques expérimentales que nous avons utilisées pour caractériser les surfaces étudiées. L'XPS et la spectrométrie Auger (AES) nous ont permis d'identifier les espèces chimiques adsorbées et la nature chimique des couches atomiques de surface et d'extrême surface. La microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie à effet tunnel (STM) sont des outils puissants qui nous ont renseignés sur la topographie des surfaces. La diffraction d'électrons lents (LEED) et la diffraction d'électrons rapides en incidence rasante (RHEED) nous ont permis de déterminer la structure cristalline.

Le deuxième chapitre présente rapidement les différentes configurations expérimentales reportées dans la littérature pour effectuer le transfert entre le milieu UHV et l'environnement électrochimique. Il montre qu'une chambre de transfert démontable constitue la meilleure solution pour transférer des surfaces Pt/W(111) vers le milieu liquide.

Dans le troisième chapitre, nous testerons le système de transfert avec des surfaces de platines Pt(111) Pt(100) et Pt(211) car elles possèdent une signature électrochimique en phase liquide extrêmement sensible aux contaminations extérieures et bien décrite dans la littérature.

Enfin, le dernier chapitre s'intéressera à l'élaboration des surfaces Pt/W(111), plane et facettée, puis leur caractérisation en milieu électrochimique. Des expériences préliminaires permettant de caractériser la stabilité des surfaces en milieu électrochimique et l'effet de déformation sur l'activité électrocatalytique pour l'électrooxydation de CO ont été étudiées sur la surface plane.

# Chapitre I. Matériel, Méthodes et Concepts

## I.1 Montage ultra haut vide (UHV)

L'élaboration et la caractérisation physique et électronique des surfaces utilisées dans le cadre de ce travail ont été effectuées dans des chambres UHV constituées d'acier inoxydable NS22S amagnétique et étuvable jusqu'à 400°C. La pression *P* est inférieure à 1 x $10^{-10}$ Torr, condition nécessaire pour assurer le niveau de contamination le plus bas possible. Le flux d'atomes n touchant une unité de surface pendant une seconde est estimé en utilisant l'Eq. (I-1) :

$$n = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \qquad \text{Eq. (I-1)}$$

avec $k_B$ la constante de Boltzmann,
*m* la masse d' une molécule de gaz,
*P* la pression crée par les molécules de gaz résiduel dans la chambre, ou pression de vapeur et *T* la température du gaz.

L'atmosphère constituant les chambres UHV est généralement constituée de molécules de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone ($CO_2$), de méthane ($CH_4$), de dihydrogène ($H_2$) et d'eau ($H_2O$). Un très bon vide (à l'ordre de $10^{-10}$-$10^{-11}$ Torr) contient majoritairement du dihydrogène et un peu de méthane, ces molécules provenant de la diffusion par les parois inox. Une pression $P = 1x10^{-6}$ Torr implique un flux moléculaire de l'ordre de n = 0,3 à 1,4 x $10^{15}$ $cm^2$ $s^{-1}$ à température ambiante. La densité atomique de surface de la plupart des métaux étant de l'ordre de $10^{15}$ atomes $cm^{-2}$, une monocouche d'espèces adsorbées se forme donc théoriquement en moins d'une seconde (si l'on suppose un coefficient de collage proche de 1). Ceci montre qu'une pression de l'ordre de $10^{-10}$ Torr est nécessaire pour conserver la propreté de la surface durant son élaboration et sa caractérisation. Cette gamme de pression est atteinte grâce à l'utilisation de pompes turbo-moléculaires ou ioniques et à l'emploi de sublimateurs de titane. L'étuvage des bâtis de préparation et de caractérisation à 150°C pendant plusieurs jours est nécessaire suite à toute opération de remise à l'air.

Le système utilisé dans le cadre de cette thèse est composé de plusieurs chambres interconnectées : le sas d'introduction des échantillons, une chambre intermédiaire pour les transferts, une chambre de caractérisation et de préparation ainsi qu'une chambre de dépôt (cf. Figure 1). A ces dernières s'ajoute une chambre de transfert servant à transférer les surfaces préparées vers le milieu liquide que nous détaillerons dans le Chapitre II.

Les monocristaux utilisés dans le cadre de ce travail ont été fournis par Mateck GmbH. Les monocristaux de platine possèdent une pureté de 4N (99,99 at. % de platine) et les monocristaux de tungstène une pureté de 5N (99, 999 at. %). Afin de pouvoir les transférer entre la chambre de préparation et la chambre de caractérisation - à l'aide de cannes à guidage magnétique ou à guidage mécanique par crémaillère - les monocristaux sont fixés mécaniquement sur des supports classiques Riber dits « molyblocks ». Ces supports ont été modifiés de façon à permettre aux échantillons de tungstène d'atteindre, par bombardement électronique, des températures très élevées pendant les cycles de recuits (*T* > 2000°C).

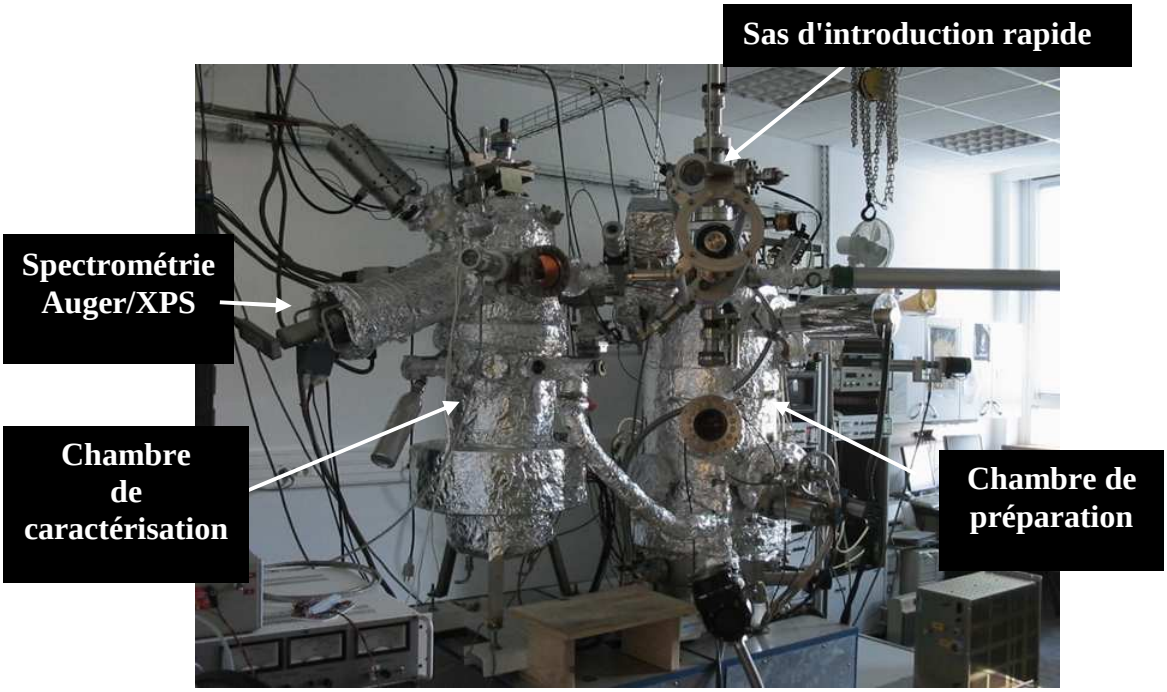



**Figure 1: Photographie du montage UHV (SIMAP/ LEPMI) utilisé dans le cadre de ce travail.**

### I.1.1 Sas d'introduction

L'introduction des échantillons dans le bâti UHV se fait par l'intermédiaire d'un sas d'introduction rapide, ventilé à l'azote pour minimiser l'absorption d'eau lors de l'ouverture. Après introduction de l'échantillon, l'azote et l'air résiduels sont évacués grâce à une pompe turbo-moléculaire. Lorsque la pression approche $10^{-7}$ Torr, la vanne entre la chambre d'introduction et la chambre intermédiaire est ouverte et l'échantillon est rapidement transféré vers cette dernière. Pendant toutes les opérations, l'UHV est préservé dans les chambres principales du bâti grâce à des vannes fermées.

### I.1.2 Chambre de caractérisation

Cette chambre est équipée d'un four, conçu dans le cadre de cette thèse et réalisé par Technovide (Sassenage, Isère). Ce four permet de porter la température de l'échantillon à plus de 2000°C. Le contrôle de la température s'effectue à l'aide d'un pyromètre infrarouge (Modline 5G) préalablement calibré avec les mêmes métaux que ceux utilisés dans ce travail (essentiellement W et Pt). Le four est situé derrière l'échantillon : il assure un chauffage rayonnant par effet Joule jusqu'à des températures de l'ordre de 700°C puis un chauffage par bombardement électronique permettant d'attendre des températures supérieures. De plus amples détails seront apportés dans la partie I.3.4

La chambre est équipée des techniques d'analyse suivantes :

* un spectromètre RIBER MAC2 permettant d'analyser les électrons Auger et les photoélectrons X (AES et XPS) ;
* un système de diffraction des électrons lents (LEED) ;

* deux canons permettant l'abrasion des surfaces par des ions $Ar^+$.

La préparation des monocristaux W(111) s'effectue en alternant des cycles de bombardement par des ions $Ar^+$ et des recuits en température. Les surfaces sont caractérisées par LEED et XPS puis transférées vers la chambre de dépôt lorsqu'elles présentent les qualités requises.

### I.1.3 Chambre de dépôt

La chambre de dépôt est dérivée d'un système Riber EVAP 32. Elle est équipée de deux évaporateurs à bombardement électronique Riber ATE 60 comportant différentes charges métalliques : Cu, Ni, Fe, Pd, Pt et Au. Afin de garder la surface des charges plane et ainsi d'obtenir un flux moléculaire homogène et constant, il est possible de balayer le faisceau d'électrons sur ces dernières grâce à un système à déflexion magnétique. En conditions de dépôt, l'échantillon est placé horizontalement sur un manipulateur situé au centre de la chambre. Les charges sont situées à une distance de 50 cm environ de l'échantillon ; l'angle d'incidence des flux atomiques sur la surface de l'échantillon est de 20°. Dans ces conditions, le flux de matière sur la surface de l'échantillon est homogène. Les flux moléculaires sont régulés et mesurés par deux balances à quartz contrôlées par ordinateur. Le manipulateur est équipé d'un four qui permet de chauffer l'échantillon jusqu'à 500°C. Le chauffage se fait par rayonnement grâce à un filament placé sous la surface du molyblock sur lequel est fixé l'échantillon. Le four a été au préalable calibré à l'aide d'un thermocouple collé sur la surface libre du molyblock (dans leur configuration standard). En cours de dépôt, un cache motorisé peut être avancé devant l'échantillon afin de permettre l'élaboration d'échantillons à gradient d'épaisseur, ou « échantillons coins ». La chambre de dépôt est également équipée d'un système de caractérisation RHEED, qui nous permet de suivre la structure cristalline du film pendant le dépôt.

## I.2 Caractérisation structurale, chimique et électrochimique

Dans cette partie, nous faisons un rappel sur le principe des techniques permettant la caractérisation chimique (AES et XPS), structurale (LEED et RHEED), morphologique (STM et AFM) et électrochimique (voltampérométrie cyclique, CV) de nos surfaces.

### I.2.1 Spectrométrie de photoélectrons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

La spectrométrie de photoélectrons X est une méthode d'analyse chimique mise au point dans les années 1960. Sous l'effet d'un faisceau de rayons X monochromatiques, les atomes proches de la surface subissent une ionisation, amenant l'expulsion d'un électron d'une couche profonde. Une partie de l'énergie hν du photon X incident sert à compenser l'énergie potentielle de l'électron dans son état initial (c'est l'énergie de liaison $E_L$, mesurée par rapport au niveau de Fermi). Le reste de l'énergie est transférée à l'électron sous forme d'énergie cinétique. Si celle-ci est suffisante, l'électron qui atteint l'extrême surface du solide avec cette énergie $E_0 = h\nu - E_L$ est émis dans le vide (dans le cas d'une hypothèse simple ou le niveau des orbitales atomiques n'est pas modifié pendant l'interaction). Il atteindra l'analyseur (ou spectromètre) avec une énergie cinétique :

$$E_c = h\nu - E_L - \varphi_m \qquad \text{Eq. (I-2)}$$

où $\varphi_m$ est l'écart entre le niveau de Fermi de l'échantillon et le niveau du vide (c'est le travail de sortie).

L'énergie cinétique de l'électron expulsé dépend donc de la longueur d'onde du faisceau primaire, de l'énergie de liaison du photoélectron émis et de $\varphi_m$. Dans ce travail, l'anode utilisée pour générer les rayons X est constituée de magnésium et l'énergie des rayons X génèrés par cette anode est de 1253,6 eV. L'énergie cinétique $E_c$ des photoélectrons est sélectionnée par l'analyseur et le flux de photoélectrons correspondant est amplifié et converti en courant de sortie. Les spectres XPS présentent généralement des pics étroits sur un fond continu à des niveaux d'énergie caractéristiques des photoélectrons émis par les atomes de surface. Le fond continu est provoqué par les photoélectrons diffusés inélastiquement depuis la zone superficielle que le faisceau de rayons X primaire a pu pénétrer et ioniser. Dans certains cas, l'ionisation de couches profondes peut conduire à l'apparition de transitions Auger détectables, donnant des pics supplémentaires dans le spectre. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre de photoémission unique, il est facile de déterminer précisément la nature chimique d'un matériau donné. Par comparaison avec des spectres connus, nous avons aussi accès à la composition chimique de la surface du matériau étudié. L'épaisseur de la couche analysée est contrôlée par le libre parcours moyen des photoélectrons dans le matériau considéré, soit typiquement 15 angströms (Å) à 1 keV et quelques Å à 100 eV.

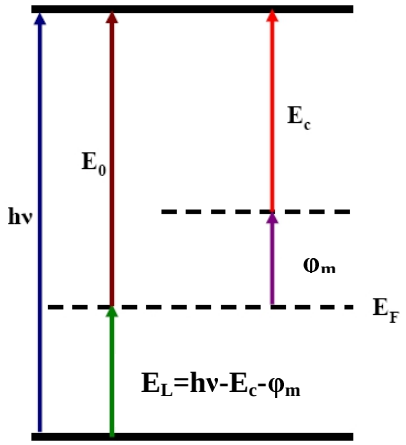



**Figure 2 : Représentation du processus de photoémission X issue de la ref. [11].**

### I.2.2 Spectrométrie de photoélectrons Auger (AES)

La spectrométrie de photoélectrons Auger, comme l'XPS, est une technique utilisée pour analyser la composition chimique de la surface en comptant le nombre d'électrons $N(E_c)$ émis par la surface en fonction de leur énergie cinétique $E_c$. Au cours du processus Auger, l'atome est excité par un faisceau d'électrons possédant une énergie suffisante pour éjecter un électron d'une orbitale donnée. Prenons l'exemple d'une énergie incidente suffisante pour exciter un électron du seuil K. Le retour à l'équilibre prend place lorsqu'un électron du niveau supérieur ($L_1$ par exemple) comble le trou du niveau K. L'énergie libérée est transmise à un autre électron situé à un niveau supérieur ($L_3$ par exemple) qui est alors éjecté avec une énergie cinétique $E_c$. Si on suppose que les niveaux d'énergie sont inchangés dans l'état excité par rapport à l'état fondamental, on obtient le bilan énergétique suivant, valable pour un atome seul :

$$E_c + E_{L_3} \cong E_{L_1} - E_K \qquad \text{Eq. (I-3)}$$

donc

$$E_c \cong E_{L_1} - E_K - E_{L_3} \qquad \text{Eq.(I-4)}$$

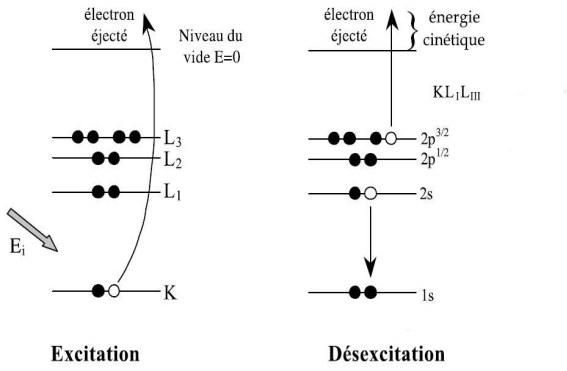



**Figure 3: Représentation des processus d'excitation et d'émission d'électrons Auger issue de la ref. [12].**

Grâce à des tables Auger de référence, l'analyse du spectre d'Auger $N(E_c)$ nous renseigne sur la nature chimique des atomes présents à la surface du matériau. La sensibilité de surface de cette technique provient de la faible valeur du libre parcours moyen des électrons Auger (5 à 30 Å). La section efficace d'émission des électrons Auger étant faible comparée à celle d'émission des électrons secondaires, les pics Auger sont petits par rapport au fond continu généré par les électrons secondaires. Afin de rendre les pics Auger plus visibles sur les spectres, on représente classiquement la forme différentielle $dN(E_c) / dE_c$ en fonction de l'énergie cinétique $E_c$. En pratique, nous avons toujours couplé spectroscopies Auger et XPS car les deux techniques ont chacune leurs avantages : en spectrométrie Auger, le faisceau d'électrons est focalisé (environ 10 µm) et permet l'analyse chimique en plusieurs endroits sur l'échantillon (homogénéité de l'échantillon). La spectroscopie XPS, plus sensible, nous renseigne plus facilement sur la nature des liaisons chimiques. Ces techniques nous ont permis de vérifier la propreté des surfaces et de mesurer le taux de recouvrement des espèces adsorbées (contamination) ou déposées (Pt sur W(111) par exemple). Pour calculer le taux de recouvrement d'un adsorbat A sur un substrat B, on considère que l'intensité $I_B^\infty$ émise

par un élément du substrat sans la présence de l'adsorbat va être atténuée par l'absorption subie en traversant la couche A, d'épaisseur H présente sur la surface. Le signal du substrat est alors :

$$I_B = I_B^{\infty} \exp(-H / \lambda_{B,A} \cos\theta) \qquad \text{Eq. (I-5)}$$

Où θ est l'angle entre la direction de détection et la normale à l'échantillon, $\lambda_{B,A}$ est le libre parcours moyen des électrons provenant de B dans le film A. L'expression du signal de A est obtenue en intégrant l'équation de Beer-Lambert (Eq. (I-5)) entre z = 0 et z = H :

$$I_A = I_A^{\infty}[1 - \exp(-H / \lambda_{A,A} \cos\theta)] \qquad \text{Eq. (I-6)}$$

Où $\lambda_{A,A}$ correspond aux libres parcours moyens dans le film A des électrons provenant de A. En prenant le rapport des signaux, on obtient :

$$\frac{I_A}{I_B} = R = R^{\infty} \frac{[1 - \exp(-H / \lambda_{A,A} \cos\theta]}{\exp(-H / \lambda_{B,A} \cos\theta)} \qquad \text{Eq. (I-7)}$$

Avec $R^{\infty} = I_A^{\infty} / I_B^{\infty}$.

Si $\lambda_{A,A} \approx \lambda_{B,A} = \lambda_A$ - ce qui est justifié pour le cas de Pt/W(111) et aussi dans le cas de O/W(111) - l'Eq. (I-7) devient :

$$R = R^{\infty}[\exp(\frac{H}{\lambda_A \cos\theta}) - 1] \qquad \text{Eq. (I-8)}$$

Ce qui donne :

$$H = \lambda_A \cos\theta \ln(1 + R / R^{\infty}) \qquad \text{Eq. (I-9)}$$

Si $\lambda_A$ est exprimé en monocouche (MC), on obtient un taux de recouvrement $\theta_A$ :

$$\theta_A = \lambda_A \cos\theta \ln(1 + R / R^{\infty}) \qquad \text{Eq. (I-10)}$$

### I.2.3 Diffraction d'électrons lents ou de basse énergie (LEED)

La diffraction d'électrons est une technique qui permet d'étudier la structure et la symétrie des matériaux, en particulier en surface si la géométrie est appropriée. Cette technique repose sur la nature ondulatoire des électrons et sur la forte interaction de ceux-ci avec la matière. Une sensibilité dite "de surface" peut être obtenue en utilisant des électrons de faible énergie cinétique (20 eV < $E_c$ < 400 eV) car le libre parcours moyen est alors inférieur à un nanomètre. On peut également utiliser des électrons plus énergétiques ($E_c$ > 1 keV) à condition d'utiliser une géométrie en réflexion (ou condition de Bragg) : c'est le cas de la méthode RHEED. Compte tenu de la valeur plus élevée du libre parcours moyen, il est alors nécessaire de travailler en incidence rasante pour avoir uniquement accès à la structure des premiers plans atomiques.

En diffraction d'électrons lents (LEED), la longueur d'onde $\lambda$ d'un électron incident d'énergie $E_c$ est donnée par la formula de De Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_c}} = \frac{12{,}3}{\sqrt{E_c(eV)}}\ (\text{Å}), \qquad \text{Eq (I-11)}$$

Avec $h$ la constant de Planck et $m_e$ la masse de l'électron.

Pour une énergie $E_c$ comprise entre 20 et 400 eV, les longueurs d'onde associées se trouvent dans la gamme spectrale 0,6 - 2,8 Å. Ces valeurs étant du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, un rayon monochromatique touchant une surface provoque une figure de diffraction qui nous renseigne sur la structure du solide. La diffraction LEED étant sensible à l'arrangement atomique des couches d'extrême surface, elle constitue à ce jour un outil intéressant pour mettre en évidence une reconstruction de cette dernière (provoquée par des adsorbats, des adatomes) ou pour s'assurer simplement de sa qualité structurale.

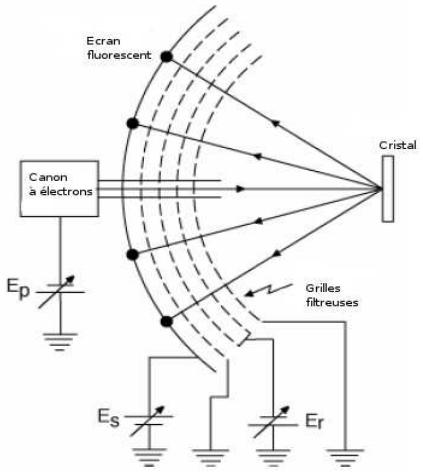



**Figure 4: Schéma général du LEED d'après la réf. [13].**

La Figure 4 représente le schéma général du LEED utilisé dans cette thèse. Un canon à électrons produit un faisceau d'électrons en incidence normale avec la surface. Les électrons diffractés sont filtrés en énergie puis accélérés pour pouvoir exciter un écran fluorescent. Leur

interaction avec l'écran fluorescent permet de générer la figure de diffraction qui nous renseigne sur la périodicité de l'arrangement atomique en surface.

### *I.2.3.1 Théorie cinématique de diffraction des surfaces*

Nous dénotons $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ les vecteurs unitaires qui définissent le réseau bidimensionnel et $\vec{n}$ la normale à $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$. Dans cet espace bidimensionnel, le réseau réciproque est défini par les vecteurs unitaires $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ :

$$\overrightarrow{b_1} = 2\pi \frac{\overrightarrow{a_2} \times \vec{n}}{(\overrightarrow{a_1} \times \overrightarrow{a_2}) \cdot \vec{n}}$$
$$\overrightarrow{b_2} = 2\pi \frac{\vec{n} \times \overrightarrow{a_1}}{(\overrightarrow{a_1} \times \overrightarrow{a_2}) \cdot \vec{n}} \qquad \text{Eq. (I-12)}$$

De façon similaire, nous notons $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_f$ les vecteurs d'onde des faisceaux incidents et diffusés et $\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ le vecteur de diffusion. Le diagramme de diffraction est construit en utilisant deux hypothèses simplificatrices. Premièrement, la diffraction est élastique, ce qui veut dire que le vecteur d'onde diffusé $\vec{k}_f$ a la même norme que le vecteur d'onde incident $\vec{k}_i$ avec :

$$\left|\overrightarrow{k_f}\right| = \left|\overrightarrow{k_i}\right| = \frac{2\pi\sqrt{2m_e E_c}}{h} \qquad \text{Eq. (I-13)}$$

De plus, pour qu'il y ait interférence constructive des ondes diffusées par tous les atomes du cristal, il faut que le vecteur $\vec{K}$ soit un vecteur du réseau réciproque, soit $\overrightarrow{K} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2$. Ces deux conditions peuvent être représentées de façon simple avec la construction d'Ewald. Comme le montre la Figure 5, la sphère d'Ewald est centrée sur le point d'intersection du faisceau avec le cristal et son rayon est de $\frac{2\pi}{\lambda}$. L'origine du réseau réciproque est placée à l'extrémité du vecteur d'onde incident $\vec{k}_i$. Pour un cristal 3D, le réseau réciproque est formé de points et le diagramme de diffraction est obtenu en construisant les faisceaux issus du centre de la sphère d'Ewald et passants par les points du réseau réciproque en intersection avec la sphère. Pour un réseau parfaitement bidimensionnel, le réseau réciproque est constitué de droites parallèles à l'axe z et passant par le réseau réciproque 2D parallèle à la surface de l'échantillon. En LEED et en RHEED, où le rayonnement incident sonde quelques plans atomiques, la situation devient intermédiaire entre le cas idéal 2D et le cas 3D. Le réseau réciproque sera alors constitué de tiges de diffraction modulées en intensité autour des pics de diffraction correspondant au réseau 3D : on parle de tiges de troncature.

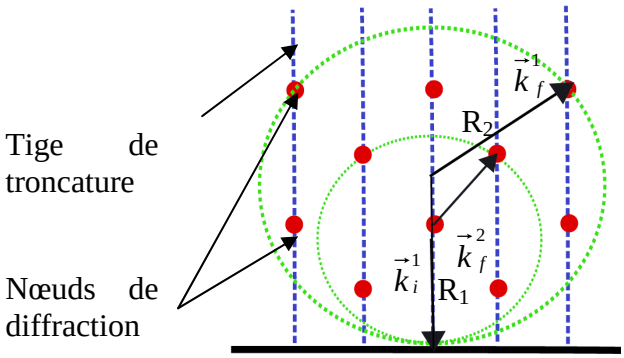



**Figure 5: Construction d'Ewald pour deux faisceaux en incidente normale à deux énergies différentes.**

### *I.2.3.2 Diagramme de diffraction LEED pour une surface facettée*

Le diagramme LEED permet de détecter rapidement si une surface est plane, c'est-à-dire constituée simplement de terrasses atomiques, ou bien facettée comme c'est le cas de la surface Pt/W(111) déstabilisée après traitement thermique. Sur le diagramme de la Figure 5 on voit que, lorsque l'on augmente l'énergie du faisceau primaire, le rayon de la sphère d'Ewald augmente de $R_1$ à $R_2$. La position des faisceaux diffractés sur l'écran fluorescent se rapproche donc de l'origine de sorte que toute la figure de diffraction semble se contracter autour du faisceau spéculaire. Lorsque la tige de troncature seule est en position d'intersection avec la sphère d'Ewald, l'intensité diffractée est en général suffisante pour produire une tâche visible sur l'écran fluorescent. En modifiant l'énergie du faisceau incident, la position de l'intersection de la tige avec la sphère d'Ewald se rapproche d'un nœud du réseau réciproque 3D et il se produit un renforcement souvent très net de l'intensité du faisceau diffracté. Dans le cas d'une surface possédant une forte densité de marches atomiques, l'intensité diffractée le long de la tige de troncature diminue très vite quand on s'éloigne du nœud 3D : on observe alors dans le diagramme global des extinctions de certaines tâches. A l'inverse, une très bonne surface ayant de grandes terrasses atomiques produira un diagramme de diffraction avec une multitude de tâches sur un réseau périodique presque complet.

Dans le cas d'une surface facettée constituée de petites pyramides ayant chacune trois facettes de directions cristallographiques {211} désorientées par rapport à la normale à la surface, la figure de diffraction va montrer un éclatement de chaque tâche de diffraction en 3 tâches distribuées à 120° autour de chaque position correspondant à une surface plane. La Figure 6 montre la construction d'Ewald dans le cas simple d'une surface facettée selon 2 directions symétriques, en forme de « toit d'usine ». La présence de ces pentes obliques va créer autour de chaque position du réseau réciproque 3D un jeu de 2 tiges de troncatures inclinées chacune par rapport à la verticale. Sur la Figure 6, on voit que selon la position de l'intersection de la sphère d'Ewald - plus ou moins près de chacun des nœuds 3D - l'intersection produit soit une tâche de diffraction unique lorsque l'intersection coïncide exactement avec le nœud correspondant, soit 2 tâches symétriques dont l'écartement dépend

de la distance par rapport au nœud du réseau réciproque de la surface plane. La Figure 7 montre un exemple de cet éclatement en trois tâches symétriques à 120° autour de la tâche spéculaire. On notera l'absence de tâches centrales, ce qui indique que toute la surface éclairée est facettée.

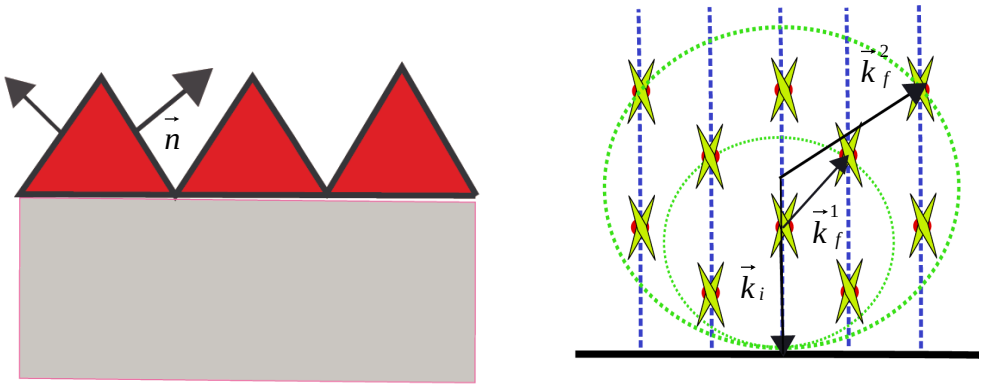



**Figure 6: Construction d'Ewald pour une surface à deux facettes et pour deux énergies différentes.**

**Figure 7: Diagramme LEED à 173 eV pour une surface Pt/W(111) facettée. $\theta_{Pt}$ = 1,1 monocouche physique recuite à *T* = 850 °C pendant *t* = 20 minutes.**

### I.2.4 La diffraction d'électrons de haute énergie en mode réflexion (RHEED)

Dans nos mesures de diffraction RHEED, les électrons ont une énergie de 20 keV et un angle d'incidence de quelques degrés par rapport à la surface. La Figure 8 montre un schéma indiquant la façon dont la sphère d'Ewald coupe les tiges de troncature de la surface. Si l'échantillon a une très bonne qualité structurale et une surface très plane, l'intersection des tiges de troncatures, très fines et très allongées, avec la sphère d'Ewald produit un jeu de points situés sur un arc de cercle, appelé zone de Laüe. Dans le cas d'une surface plane mais de qualité cristallographique imparfaite (défauts ponctuels, dislocations, sous-joints de grains…), les nœuds du réseau réciproque sont élargis et par effet de convolution la section des tiges de troncature augmente : l'intersection du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald produira des tiges perpendiculaires à la surface. Enfin, dans le cas extrême d'une surface très rugueuse, les tiges de troncature ne sont plus visibles et on enregistre un diagramme de

tâches, semblable à un diagramme de diffraction obtenu en microscopie électronique à transmission (MET).

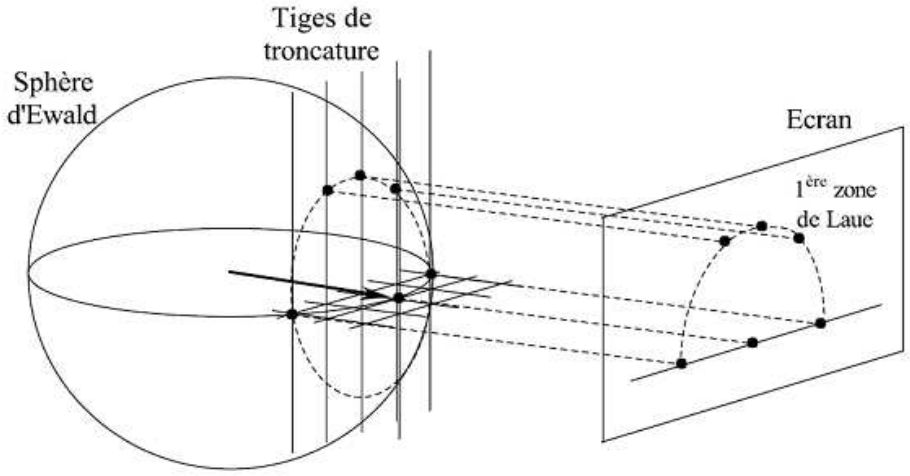



**Figure 8: Construction de l'image de diffraction en RHEED pour une surface plane. D'après [12].**

Lorsque la surface est facettée, chaque facette contribue à l'apparition d'une tige de troncature oblique autour de chaque position d'un nœud 3D dans l'espace réciproque. Ce qui génère des bâtonnets obliques sur le diagramme de diffraction, comme indiqué sur la Figure 9.

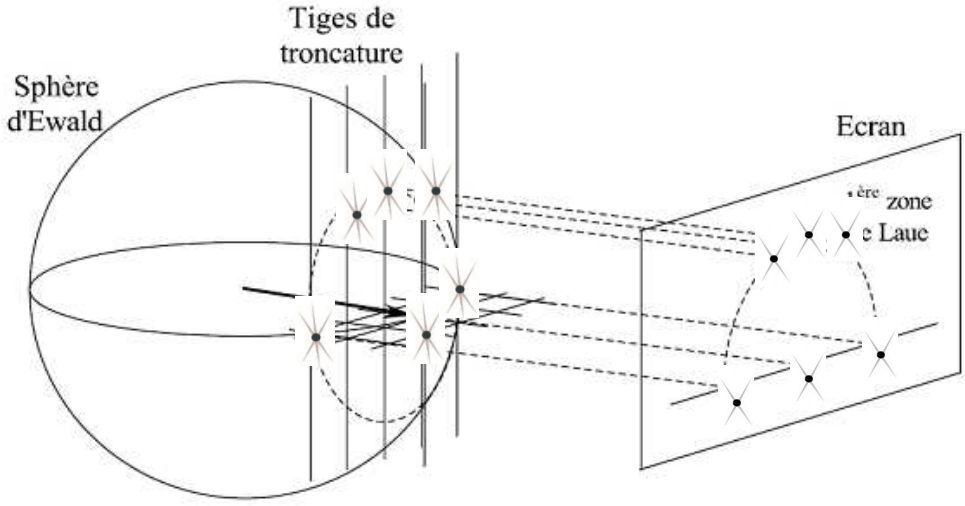



**Figure 9: Construction de l'image de diffraction en RHEED pour une surface facettée.**

### I.2.5 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique, technique mise au point en 1986 par G. Binnig et H. Rohrer, est aujourd'hui très répandue pour la caractérisation de la topographie de surfaces à l'échelle de la dizaine de micromètres. Son principe est fondé sur la mesure des forces

d'interaction entre une pointe sonde de très petite dimension (rayon de courbure ~ 10 nm) et la surface de l'échantillon. Les forces mises en jeu sont de type Van der Waals, répulsives à très courte distance (répulsion électrostatique des nuages électroniques) et attractives à plus longue portée (1-10 nm). S'y ajoutent d'autres types d'interactions, comme par exemple les forces électrostatiques, capillaires ou magnétiques.

Du point de vue expérimental, la pointe que l'on approche de la surface est solidaire d'un micro-levier. La déflection du levier induite par les interactions s'exerçant entre la pointe et la surface est détectée grâce à la mesure du déplacement de la réflexion d'un faisceau laser sur un photo-détecteur. Le détecteur est une photodiode à quatre quadrants qui permet une détection des déplacements verticaux (perpendiculaires à la surface) et latéraux (torsion) du micro-levier. La pointe (ou l'échantillon, selon les montages expérimentaux) est déplacée à l'aide d'un système de céramiques piézo-électriques qui permettent d'ajuster la distance pointe-surface (hauteur z) et de positionner la pointe dans un plan (x,y) parallèle à la surface.

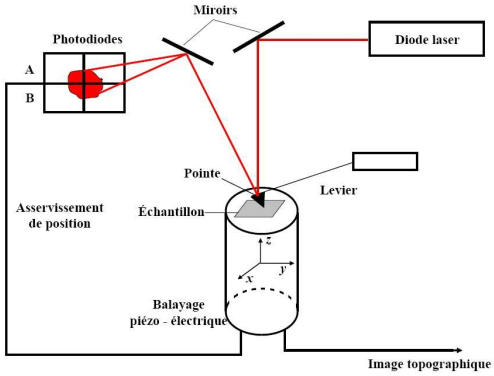



**Figure 10: Schéma de principe d'un AFM. D'après [11].**

Dans cette thèse, nous avons utilisé un AFM Veeco Dimension 3100 et des pointes en silicium Nanosensors.

### I.2.6 Microscopie à effet tunnel (STM)

La microscopie à effet tunnel (STM) permet de cartographier la topographie d'une surface à l'échelle atomique. Son principe consiste à balayer une pointe métallique ultrafine, généralement en tungstène ou en platine-iridium à proximité (0,5 à 2,0 nm) d'une surface conductrice. Les électrons de la pointe ou de la surface peuvent alors franchir cette distance par effet tunnel. Le mouvement de la pointe est assuré par un système de céramiques piézo-électriques lui-même contrôlé par une boucle de rétroaction. Si l'on considère que la pointe et le substrat sont des conducteurs idéaux, avec un travail de sortie $\varphi_p$ et $\varphi_s$ respectivement, que les deux niveaux de Fermi sont alignés (à l'équilibre électrique), on aboutit au diagramme suivant (Figure 11.a).

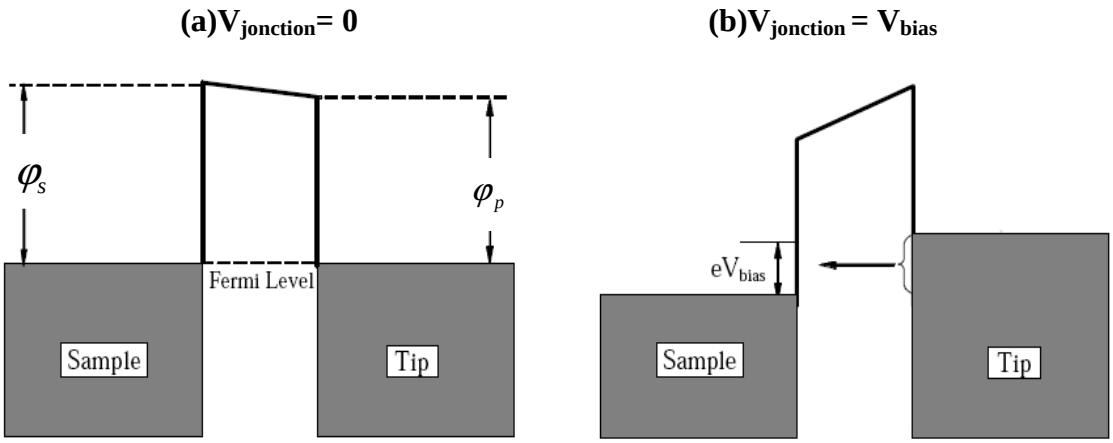



**Figure 11: Schéma montrant les niveaux de Fermi de la pointe et de la surface, pour une jonction non-polarisée (a) et une jonction polarisée (b). D'après [12].**

Lorsqu'un potentiel $V_{bias} > 0$ V est appliqué entre la pointe et le substrat, les deux niveaux de Fermi ne sont plus alignés, ce qui permet le passage d'un courant tunnel. Pour un potentiel de barrière de forme carrée, la solution de l'équation de Schrödinger dans la région de barrière est de la forme :

$$\psi \propto e^{-\kappa z} \qquad \text{Eq. (I-14)}$$

En s'appuyant sur l'approximation de Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB), on peut alors calculer que le courant tunnel décroit de façon exponentielle dans la barrière de potentiel:

$$I \propto e^{-2\kappa z} \qquad \text{Eq. (I-15)}$$

avec $\kappa = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2m_e\varphi}$ la constante de décroissance du courant,

$\varphi = (\varphi_s - eV_{bias} + \varphi_t)/2$ la hauteur moyenne de barrière de potentiel,

$m_e$ la massé de l'électron ($m$ = 9,1 $10^{-31}$ kg = 5,11x$10^5$ eV $c^{-2}$),

h la constante de Planck ($h$ = 4,136 x $10^{-15}$ eV $s^{-1}$) et z la distance pointe-échantillon.

La plupart des métaux possèdent un travail de sortie proche de 5 eV ce qui donne des valeurs de $\kappa$ proche de 10 $nm^{-1}$.

La résolution verticale du STM est déterminée en dérivant l'Eq. (I-15) ce qui donne :

$$\frac{\Delta I}{I} = -2\kappa\Delta z \qquad \text{Eq. (I-16)}$$

Par conséquent, le courant augmente d'un facteur deux si la pointe se rapproche de la surface de seulement 0,1 nm. En utilisant l'Eq. (I-16) et si on considère une variation du courant $\frac{\Delta I}{I}$ de 10%, on obtient une résolution verticale Δz de 0,006 nm.

Une résolution atomique Δx requiert une résolution latérale proche de la taille d'un atome du substrat. Cette dernière est définie comme suit :

$$\Delta x = z.\tan\theta_0 \qquad \text{Eq. (I-17)}$$

avec $\theta_0$ l'angle au sommet de pointe, $\Omega_0$ l'angle solide d'où proviennent les électrons et z la distance entre la pointe et le substrat. Un rapide calcul montre qu'à une distance $z$ = 0,5 nm et pour un angle solide $\theta_0 = 20°$, la résolution latérale vaut 0,13 nm. Cette dernier est nettement moins bonne que la résolution verticale mais reste proche des distances interatomiques observée sur des métaux.

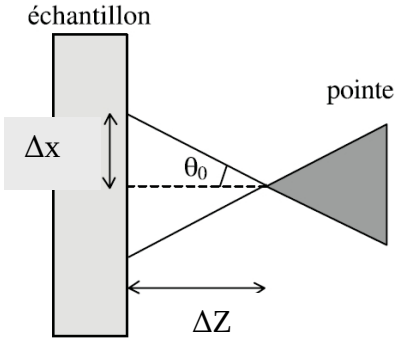



**Figure 12: Schéma utilisé pour calculer la résolution latérale d'après [12].**

De ces valeurs, on peut alors voir que la microscopie à effet tunnel offre facilement une très bonne résolution verticale, ce qui permet de voir facilement les marches atomiques, par exemple. En revanche, la résolution latérale est plus difficile à optimiser : elle dépend essentiellement de la finesse de la pointe à son extrémité.

Dans cette thèse, nous avons utilisé un STM-1 de Digital Instrument.

### I.2.7 Mesures électrochimiques

Ce paragraphe fournit quelques bases nécessaires à la compréhension du manuscrit. Le lecteur intéressé se réfèrera aux ouvrages de référence [14].

En électrochimie, l'électrode métallique est un conducteur électronique caractérisé par son niveau de Fermi $E_F$ et le travail d'extraction d'un électron dans le vide $\varphi_m$. L'électrolyte, à base d'ions, assure la conduction ionique. Les ions présents en solution sont solvatés, c'est-à-dire qu'ils sont entourés d'une couche de molécules d'eau qui résulte des interactions entre la charge ionique et les dipôles portés par le solvant (ici l'eau). Suivant le potentiel de l'électrode de travail, on crée une charge à la surface du métal $Q_m$ sur quelques angströms, ce qui provoque un fort champ électrique dans l'électrolyte.

On considère que le métal est un conducteur parfait, c'est-à-dire que la charge est répartie uniformément sur la surface de l'électrode. L'électrolyte est un milieu isotrope dans lequel l'électroneutralité est respectée. Les ions constituant l'électrolyte sont assimilés à des charges ponctuelles, dont la distribution est déterminée par l'équation de Poisson-Boltzmann. L'apparition de la charge $Q_m$ et le champ électrique résultant induit leur organisation au voisinage immédiat de la surface comme le montre la Figure 13 (les charges $Q_m$ et $Q_{elect}$ s'orientent de manière à se compenser parfaitement). Le champ électrique résultant est de l'ordre de $\xi$ = 1 V / 10 Å = $10^9$ V $m^{-1}$.

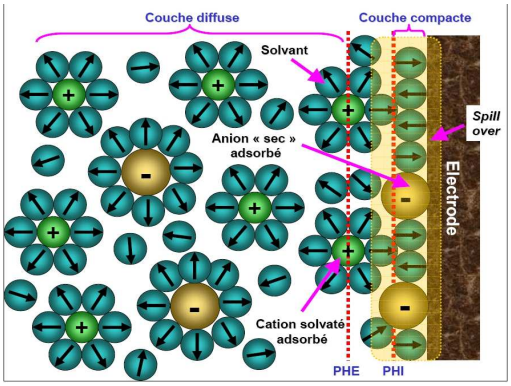



**Figure 13: Description de la double couche électrochimique ou couche de Helmoltz. (PHI) et (PHE) sont respectivement le plan interne et le plan externe de Helmoltz. Les flèches représentent la polarisation électrique de la couche d'eau. D'après [15].**

Les molécules d'eau au contact avec la surface de l'électrode forment une couche dense. Les espèces ioniques peuvent être adsorbées spécifiquement à la surface du métal et leur signe dépend du potentiel de l'électrode de travail.

La région proche de la surface est appelée double couche électrochimique ou couche de Helmholtz. La première couche moléculaire à la surface de l'électrode est une couche de solvant fortement polarisé (le champ électrique à l'interface provoque la saturation diélectrique des dipôles du solvant) : c'est la couche de solvatation de l'électrode. Elle est d'épaisseur δ voisine de 3 Å et s'apparente au diélectrique d'un condensateur. Le plan passant par le centre des ions spécifiquement adsorbés (dans la Figure 13 des anions) est appelé plan interne de Helmoltz (PHI). Expérimentalement, la valeur typique de capacité $C_H$ est proche de 10 µF $cm^{-2}$ et la constante diélectrique vaut $\varepsilon_H \sim 6$ ($C_{dc} = \varepsilon_H \varepsilon_0 / \delta$). La deuxième couche est constituée de cations solvatés. Ils sont entourés d'une sphère de solvatation, molécules de solvant très polarisées par le champ électrique crée par les ions (les anions, plus gros, ne sont en général pas solvatés). Le plan passant par le centre des cations les plus proches de l'électrode est appelé plan externe de Helmholtz (PHE). Dans le cas le plus simple, la charge contenue dans le PHE est opposée à celle de l'électrode. Cette situation est équivalente à celle d'un condensateur plan d'armatures parallèles et de distance inter-armatures ($x$) égale à la distance entre l'électrode et le PHE. Comme pour un condensateur plan, la variation de potentiel entre les deux plans est linéaire.

Le modèle utilisé aujourd'hui est le modèle de Gouy-Chapman-Stern, qui combine les deux modèles en faisant intervenir la couche dense de Helmholtz (appelée alors couche de

Stern) et la couche diffuse de Gouy-Chapman. La couche diffuse commence alors à une distance finie de la paroi.

Les approximations notables de ce modèle sont les suivantes :

* Les ions sont considérés comme des charges ponctuelles.
* Seules les interactions coulombiennes sont significatives.
* La permittivité électrique est constante à l'intérieur de la double couche.
* Le solvant est uniforme à l'échelle atomique.

Lorsque l'électrode est mise en contact avec la solution, il se produit un transfert de charges depuis le métal vers la solution ce qui aligne les niveaux de Fermi. Il en résulte une chute de potentiel de hauteur $\Delta V_H$ dans la couche électrochimique d'épaisseur $\delta$. Dans la pratique, les potentiels électrochimiques sont mesurés par rapport à une électrode de référence appelée ainsi parce que son potentiel $E_{ref}$ est stable (son niveau de Fermi peut être estimé par rapport à celui du vide).

En présence d'espèces électroactives (couple redox), un pic de courant apparaît à un potentiel caractéristique lié au potentiel d'oxydoréduction du couple concerné et à la diffusion des espèces en solution. Qualitativement, l'origine de ce pic peut être comprise simplement en schématisant le profil de concentration de l'espèce électroactive. Nous prenons comme exemple l'électroréduction du dioxygène sur Pt.

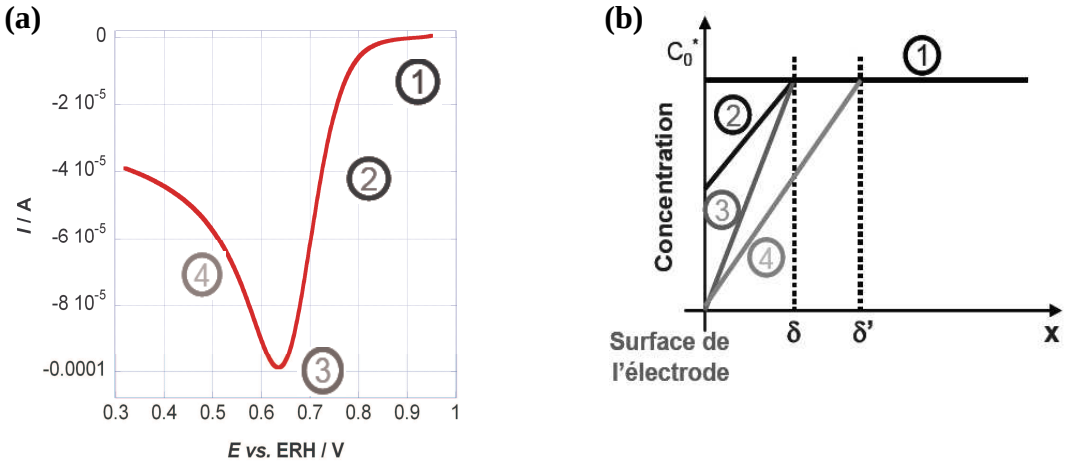



**Figure 14: Voltampérogramme de réduction de l'oxygène sur Pt(100) (a). Profils de concentration approchés reliés aux zones du voltampérogramme (b).**

1) Dans la zone 1, il existe un équilibre : la concentration de réactif est uniforme dans la solution.
2) Balayage de potentiel vers les potentiels négatifs : le réactif est consommé au voisinage de l'électrode et il s'établit donc un gradient du concentration (ici simplifié) sur une épaisseur de solution typique $\delta$ qui est l'épaisseur de la couche limite de diffusion.
3) Lorsque la concentration du dioxygène décroît jusqu'à devenir nulle à la surface de l'électrode, le courant atteint sa valeur maximale.
4) Le courant décroit avec le gradient de concentration de fait de l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite de diffusion (la déplétion en réactif se propage dans une portion de plus en plus grande de solution).

### *I.2.7.1 Montage expérimental*

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule étanche à quatre électrodes développée dans le cadre de cette thèse (Figure 15). L'électrode de travail est une surface monocristalline (Pt(111), Pt(100) ou Pt/W(111)) préalablement élaborée dans le milieu ultra-haut vide. Elle est transférée vers le milieu liquide à l'aide d'une chambre de transfert que nous décrirons ultérieurement (II.2.1). La contre-électrode est une boule de platine et l'électrode de référence une électrode réversible à hydrogène (ERH ou RHE en anglais pour Reversible Hydrogen Electrode) ou bien une électrode à sulfate mercureux (ESM) dont le potentiel est décalé de -0,72 V par rapport à l'ERH. Enfin, l'électrode auxiliaire est une boule de platine reliée en parallèle à l'électrode de référence à l'aide d'une capacité. Son rôle est de filtrer le bruit électrique haute fréquence environnant et d'éviter de perturber les mesures électriques basses fréquences. Afin de limiter toute contamination de la surface catalytique par des molécules organiques adsorbées sur la contre-électrode et/ou l'électrode auxiliaire, on effectue une pyrocatalyse en les plaçant dans une flamme de dihydrogène ($H_2$) puis en effectuant une trempe dans de l'eau ultrapure de qualité MilliQ (MQ, Millipore Elix® et MilliQgradient®, 18,2 MΩ cm, TOC < 3 ppb) avant chaque série d'expériences. Les potentiels mesurés dans le cadre de ce travail sont exprimés par rapport à l'ERH.

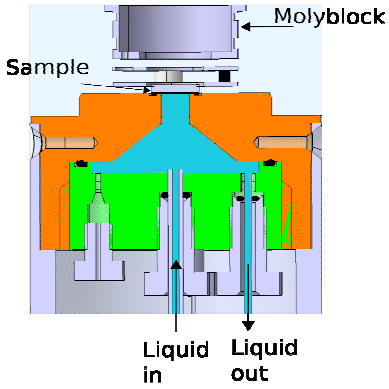



**Figure 15: Schéma de la cellule électrochimique utilisée dans le cadre de ce travail et décrite dans la section II.3.1. La partie en bleue est la partie liquide.**

La voltampérométrie cyclique à balayage linéaire en potentiel est une technique courante en électrochimie. Elle consiste à mesurer la variation du courant *I* en fonction de la différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre-électrode *E*. Le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode (Figure 16). Dans le cadre de cette thèse, la voltampérométrie cyclique nous a servi à caractériser l'activité électrocatalytique de nos surfaces pour l'adsorption/désorption de petites molécules comme les protons ($H^+$) ou l'oxygène (OH/O).

Le potentiostat utilisé est un Autolab PGStat12 fourni par Metrohm et son schéma de principe est représenté sur la Figure 16. Le courant est mesuré grâce à la tension aux bornes de la résistance $R_m$. Aucun courant ne circule dans le circuit de l'électrode de référence. Le rôle de l'amplificateur opérationnel, intégré dans un montage classique dit « suiveur », consiste à maintenir la différence de potentiel entre la référence et l'électrode de travail (ET) aussi proche que possible de la valeur du potentiel d'entrée de la source $E_i$. Le logiciel

commercial GPES pilote la génération des potentiels fixes, des rampes de potentiel et de l'acquisition du courant.

Afin de déterminer l'activité électrocatalytique d'un matériau vis-à-vis d'un adsorbat, il est nécessaire de travailler dans des conditions ultra-propres. Pour ce faire, toute la verrerie utilisée, incluant évidemment la cellule électrochimique, est nettoyée au préalable pendant une dizaine d'heures à l'acide de Caro concentré : c'est un mélange en volume (1:1) d'acide sulfurique $H_2SO_4$ (96 % en volume, Sigma-Aldrich) et d'eau oxygénée $H_2O_2$ (30 % en volume, Sigma-Aldrich). Cette étape permet d'éliminer toutes traces d'impuretés d'origine organique. La verrerie est ensuite rincée abondamment avec de l'eau MQ.

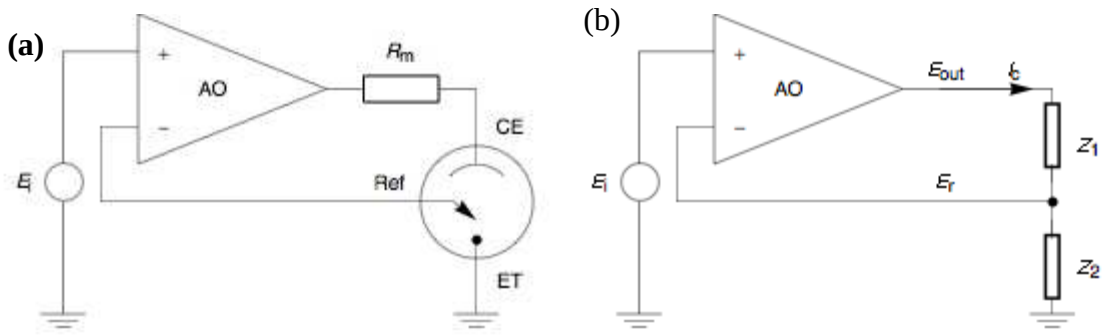



**Figure 16: Schéma de principe d'un potentiostat avec la cellule à trois électrodes (a) ainsi que le montage équivalent avec des impédances (b)[16].**

### *I.2.7.2 Mesure de l'aire active électrochimiquement*

La Figure 17 représente les mailles élémentaires des faces principales (111) et (100) à l'aide d'un modèle de sphères dures.

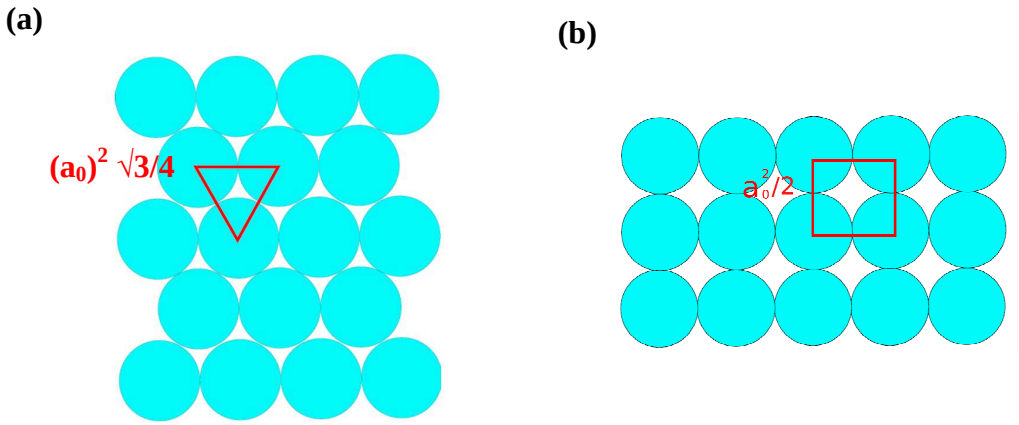



**Figure 17: Représentation des faces (111) (a) et (100) (b) d'un cristal cubique faces centrées CFC de platine. $a_0$ est le paramètre de maille du réseau CFC (3,92 Å).**

L'aire des mailles élémentaires pour les faces (111) et (100) vaut respectivement $A_{Pt(111)} = a_0{}^2 \sin(60°) \times \frac{1}{2}$ cm$^2$ et $A_{Pt(100)} = \frac{a_0{}^2}{2}$ cm$^2$. On en déduit la densité atomique des faces qui vaut 1,50 × 10$^{15}$ atomes cm$^{-2}$ pour le Pt(111) et 1,30 × 10$^{15}$ atomes cm$^{-2}$ pour le Pt(100).

Après avoir calculé la densité d'atomes sur chaque face et en tenant compte que l'adsorption désorption d'un atome d'hydrogène requiert un électron, la quantité de courant (coulométrie) $\sigma_{th}$ de chaque surface peut être déduite. Les coulométries sont de 241 µC cm$^{-2}$ pour le Pt(111) et 209 µC cm$^{-2}$ pour le Pt(100).

L'adsorption et désorption des protons en milieu acide procèdent selon le schéma suivant :

$$Pt\text{-}H_{ads} \leftrightarrows Pt + H^+ + e^- \qquad \text{Eq. (I-18)}$$

Dans la zone d'adsorption/désorption de l'hydrogène (0,05 < *E* < 0,4 V *vs.* ERH), la charge expérimentale est déterminée comme suit :

$$Q_H = \frac{Q_{total} - Q_{dc}}{2} \qquad \text{Eq. (I-19)}$$

avec $Q_{total}$ la valeur absolue de la charge totale (partie anodique (désorption de l'hydrogène) et partie cathodique (adsorption de l'hydrogène)) et $Q_{dc}$ la charge capacitive attribuée à la double couche électrochimique.

L'aire électrochimiquement active est exprimée comme :

$$A_r = \frac{Q_H}{\sigma_{th}} \qquad \text{Eq. (I-20)}$$

L'aire électrochimiquement active peut aussi être calculée à partir de la charge liée à l'électrooxydation du CO.

La réaction d'électrooxydation de CO (appelée aussi « CO-stripping ») en milieu acide est une réaction où deux électrons sont échangés par molécule de CO, donc la coulométrie $\sigma_{th}$ sera double pour chaque réaction moléculaire. Cette réaction va être discutée en détail dans la section III.3.1.2.

La charge liée à l'électrooxydation du CO sur la surface considérée est corrigée par soustraction de la contribution de la charge de la double couche :

$$Q_{CO} = Q_{total} - Q_{dc} \qquad \text{Eq. (I-21)}$$

Où $Q_{total}$ est la charge contenue sous le pic d'électrooxydation de CO ; $Q_{dc}$ est la charge capacitive attribuée à la double couche du Pt. L'aire électrochimiquement active est exprimée par :

$$A_r = \frac{Q_{CO}}{2\sigma_{th}} \qquad \text{Eq. (I-22)}$$

En divisant l'aire électrochimiquement active par la surface géométrique de l'électrode $S$ on obtient classiquement le facteur de « rugosité » $r$ :

$$r = \frac{A_r}{S} \qquad \text{Eq. (I-23)}$$

*I.2.7.3 Calcul du taux de recouvrement :*

Le taux de recouvrement en hydrogène est calculé à partir de la charge d'adsorption/ désorption de l'hydrogène adsorbé. Le nombre d'atomes d'hydrogène adsorbé est :

$$H_{atomes} = \frac{Q_H}{e} \qquad \text{Eq. (I-24)}$$

Le taux de recouvrement est calculé en rapportant le nombre d'atomes d'hydrogène ainsi calculé au nombre d'atomes de l'électrode présents dans la première couche atomique de la surface. Soit :

$$\theta_H = \frac{H_{atomes}}{\Gamma_s S} \qquad \text{Eq. (I-25)}$$

Avec $\Gamma_s$ la densité d'atomes dans la première couche atomique calculée dans l'Annexe B

Le taux de recouvrement en CO peut être déterminé de la même façon à partir de la charge nécessaire pour électrooxyder une monocouche de CO. En utilisant la loi de Faraday, le nombre de molécules de CO électrooxydé vaut :

$$CO_{molecules} = \frac{Q_{CO}}{2e} \qquad \text{Eq. (I-26)}$$

Et le taux de recouvrement de CO vaut :

$$\theta_{CO} = \frac{CO_{molecules}}{\Gamma_s S} \qquad \text{Eq. (I-27)}$$

## I.3 Préparation des surfaces

Dans cette thèse nous avons utilisé :

* des monocristaux de tungstène W(111),
* un monocristal de platine Pt(111),

* un monocristal de platine Pt(100),
* un monocristal de platine Pt(211).

Ces monocristaux sont des cylindres de 10 mm de diamètre et 3 mm de hauteur (0,785 $cm^2$). Ils ont été fournis par Surface Preparation Laboratory (SPL) et Matek GmbH.

### I.3.1 Polissage de W(111)

Afin d'assurer un état de surface reproductible, les surfaces monocristallines de W ont été polies mécaniquement puis mécano-chimiquement. Lors du polissage d'une surface monocristalline, la difficulté principale est d'éviter de créer un angle de « miscut », c'est-à-dire une désinclinaison entre la normale à la surface physique et l'axe cristallographique d'orientation de la surface. Nous utilisons pour cela un tripode. Une surface correctement polie doit présenter un angle de miscut inférieur à 0,5°, un état de surface parfaitement « miroir » à l'œil et pas de défauts notables au microscope optique.

Un polissage grossier est tout d'abord réalisé sur une polisseuse mécanique avec des disques abrasifs en diamant. Le monocristal est collé à l'aide de cire (chauffée à 130°C) sur un tripode (Southbay 590 TEM) dont le schéma est représenté sur la Figure 18 (le tripode est montré retourné, sur un disque de polissage).

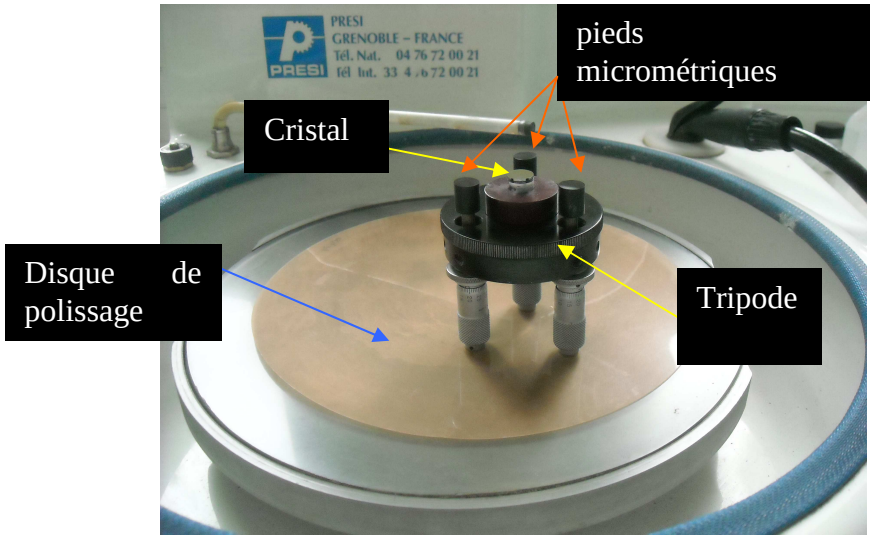



**Figure 18: Schéma du montage tripode utilisé pour le polissage des monocristaux.**

Il est préalablement nécessaire de s'assurer que les pieds du tripode sont correctement surfacés, c'est à dire qu'ils sont contenus dans un seul et même plan. Il convient alors de régler leur hauteur pour que la surface à polir soit aussi comprise dans ce plan. Nous avons tout d'abord vérifié que le polissage s'effectue de façon homogène sur l'intégralité de la surface : pour cela, nous colorons une plaque de verre transparent remplaçant la surface avec de l'encre puis nous vérifions que l'encre disparaît de façon homogène lorsque nous polissons (sans pâte abrasive). De petites corrections de hauteur sont alors apportées sur la hauteur des pieds jusqu'à l'obtention d'un résultat parfait. Durant cette étape, le disque est sans cesse lubrifié à l'aide d'eau MQ. Démarre alors l'étape de polissage de l'échantillon à proprement parler. Nous avons utilisé des tissus de polissage sur lesquels ont été ajoutées des pâtes de diamant monocristallin de taille 1 micron puis ¼ micron. Entre chaque étape, les grains de diamant enchâssés à la surface sont éliminés avec un bain ultrasonique dans de l'eau MQ puis

l'état de surface est vérifié en microscopie optique. Le polissage est considéré comme satisfaisant lorsque l'état de surface est poli "miroir" et que très peu de défauts apparaissent au microscope optique en grossissement x1000.

L'étape ultime est mécano-chimique : elle utilise un gel de silice colloïdale qui permet de combiner une action purement mécanique avec un décapage chimique. La silice colloïdale doit être utilisée avec prudence car la recristallisation s'effectue rapidement et peut laisser apparaître un film mince sur la surface polie. Pour éviter la formation de ce film, nous avons rincé en continu le tissu avec de l'eau MQ pendant la dernière minute de polissage. Puis l'échantillon a été nettoyé aux ultrasons pendant une demi-heure. Nous donnons plus bas une démonstration très claire de l'intérêt de terminer le polissage au gel de silice : dans le cas contraire, nous trouvons des grains de diamants sub-micrométriques enchâssés dans la surface.

Après polissage, la région d'extrême surface est écrouie et le réseau cristallin doit être restauré par un recuit à haute température sous UHV. Cette étape thermique provoque généralement une diffusion en surface des impuretés du monocristal. On élimine cette contamination par un bombardement ionique avec des ions $Ar^+$ accélérés sous 600 V (cf. Figure 31) mais les ions créent également de l'endommagement qui sera éliminé par une nouvelle étape de recuit. La propreté de la surface est vérifiée par spectroscopie XPS et l'ordre structural par diffraction LEED. Typiquement, 5 à 10 cycles de bombardements et recuits sont nécessaires pour obtenir un état de surface jugé satisfaisant.

### I.3.2 Mesure de l'orientation de la surface

La surface du monocristal est orientée suivant une direction cristallographique [hkl]. En pratique, la surface physique peut être légèrement désorientée de la direction [hkl]. L'angle α formé par la normale à la surface physique ($\overrightarrow{n_s}$) et la normale au plan (hkl) ($\overrightarrow{n_c}$) est nommée angle de « miscut ». En pratique, on utilise la diffraction des rayons X combinée à la réflectivité des rayons X pour mesurer ce dernier.

Les mesures ont été effectuées au laboratoire en utilisant un diffractomètre à 4 cercles (ω, φ, χ, 2θ) Huber. L'échantillon est préalablement fixé sur une tête goniométrique permettant la rotation de l'échantillon sur deux cercles $\chi_1$ et $\chi_2$, comme le montre la Figure 19. Dans notre système, le faisceau incident est fourni par une anode tournante en cuivre et possède donc trois longueur d'ondes caractéristiques : $K_{\alpha 1} = 1{,}54051\,\text{Å}, K_{\alpha 2} = 1{,}54433\,\text{Å}, K_{\beta} = 1{,}39217\,\text{Å}$. Un monochromateur graphite plan permet la monochromatisation du faisceau incident ($\Delta\lambda / \lambda = 1{,}4 \times 10^{-4}$) sur la raie $K_\alpha$ moyenne ($\lambda = 1{,}5418$ Å). Après le monochromateur, un jeu de fentes permet de réduire la divergence horizontale et verticale du faisceau ($\Delta\theta \sim 0{,}05°$) du faisceau. Le faisceau diffracté est recueilli sur un détecteur à scintillation mobile sur un cercle 2θ d'amplitude environ 130°.

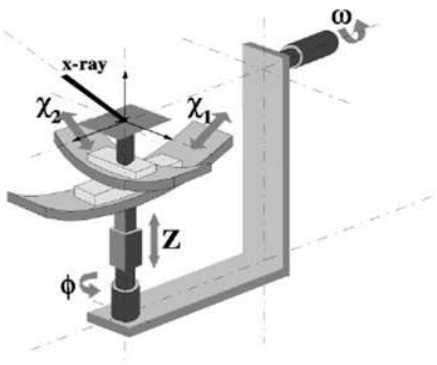



**Figure 19: Schéma du porte-échantillon permettent d'aligner ce dernier par deux berceaux $\chi_1$ et $\chi_2$. Les rotations ω et φ sont motorisées. La translation Z est manuelle [17].**

Puis nous définissons le repère orthonormé du laboratoire (x,y,z) ainsi :
- L'axe x est aligné avec l'axe de rotation ω qui définit l'angle d'incidence du faisceau de rayons X, mesuré par rapport à la surface.
- L'axe y est aligné avec le faisceau incident à ω = 0. Cet axe est l'axe de rotation du cercle χ qui définit l'angle de tilt de l'échantillon.
- L'axe z est aligné dans le plan de diffraction et perpendiculaire aux deux autres. Cet axe coïncide avec l'axe de rotation φ qui permet la rotation de l'échantillon autour de sa normale.

On précise ici que les berceaux $\chi_1$ et $\chi_2$ sont portés par l'axe ϕ.

Les 3 axes (x , y, z) et les cercles de rotation correspondant (ω, χ, ϕ) sont présentés sur la Figure 20.

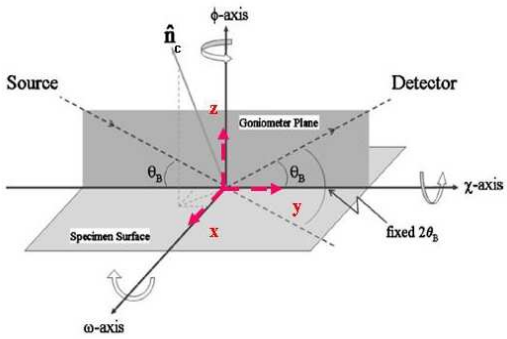



**Figure 20: Répresentation schématique des trois cercles du diffractometre (ω,χ,ϕ), du système de laboratoire (x,y,z) et de l'orientation des plan cristallins orientés selon $\vec{n}_c$. En position de Bragg, $\vec{n}_c$ doit coïncider avec l'axe z [18].**

Lors du montage de l'échantillon, la normale à la surface physique $\overrightarrow{n_s}$ est alignée à peu près avec l'axe ϕ au moyen d'un faisceau laser. A cause de la présence d'un angle de

miscut, la normale aux plans atomiques $\overrightarrow{n_c}$ est désorientée par rapport à ϕ comme l'indique la Figure 20. L'échantillon n'est pas en position de Bragg, même si le détecteur est à l'angle 2θ correct. Nous définissons un autre repère orthonormé nommé «repère du cristal » qui est défini avec son axe z ($z_c$) parallèle à $\overrightarrow{n_c}$ **.** Les deux autres axes perpendiculaires $x_c$, $y_c$ sont donc parallèles au plan cristallographique correspondant (cf. Figure 21).

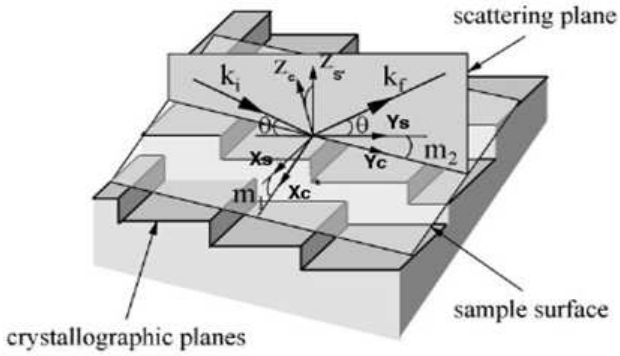



**Figure 21: Le système ($x_c$, $y_c$, $z_c$) est un système attaché aux plans atomiques du cristal et le système ($x_s$, $y_s$, $z_s$) est attaché a la surface physique de l'échantillion. La projection de l'angle de tilt entre la surface et les plans cristallographiques dans la direction du faiseau incident est l'angle $m_2$ entre $y_s$ et $y_c$. La projection de l'angle de tilt dans la direction perpendiculaire au faisceau incident est m1, l'angle entre $x_c$ et $x_s$. [17]**

En pratique, on effectue un premier alignement de l'échantillon dans le faisceau direct (on coupe à la moitié de l'intensité), ce qui permet d'amener l'échantillon à peu près dans le plan (xoy). La direction $\overrightarrow{n_s}$ est donc proche de l'axe ϕ (cf. Figure 20). Après cet alignement l'échantillon et le détecteur sont amenés en position de Bragg par les rotations $\omega = \theta_B$ et $2\theta = 2\,\theta_B$ . L'intensité du faisceau diffracté est proportionnelle au facteur de structure :

$$I \propto \left|F_{hkl}\right|^2 \qquad \text{Eq. (I-28)}$$

Le tungstène ayant une structure cubique centrée, il faut tenir compte des extinctions de réseau : dans le cas où la somme h+k+l est impaire, le facteur de structure s'annule. Nous avons donc utilisé la réflexion (222) ($\theta_{B(222)} = 57{,}7°$) pour nos mesures de diffraction. La procédure expérimentale est très simple : on règle tout d'abord les berceaux $\chi_1$et $\chi_2$ pour que les plans cristallins (222) soient en précession parfaite avec l'axe φ, c'est-à-dire que l'intensité diffractée mesurée reste constante lors d'une rotation φ de 360°. Avec les notations introduites, la normale $\overrightarrow{n_c}$ est alors alignée parfaitement avec l'axe z et donc également avec l'axe de rotation φ. Ensuite pour mesurer la désorientation de la surface physique, on utilise le phénomène de réflexion totale qui se produit lorsque l'angle d'incidence est rasant : en placent l'échantillon à $\omega = 0{,}5°$ et le détecteur à $2\theta = 1°$ on peut mesurer l'intensité du faisceau réfléchi spéculairement par la surface. A cause du miscut, l'angle d'incidence du faisceau de rayons X n'est pas exactement égal à 0,5° avec la surface : il faut décaler

légèrement l'angle ω pour que l'échantillon soit en position de réflexion miroir avec le faisceau de rayons X. Si on tourne l'axe φ, la direction du vecteur $\overrightarrow{n_s}$ précessionne autour de z et la valeur de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur la surface varie. Sur la Figure 22 on a reporté l'angle d'incidence α mesuré au maximum de la réflectivité en faisant varier l'angle ω pour chaque position angulaire φ. La forme sinusoïdale est typique du mouvement de précession de la surface physique par rapport aux plans cristallins. L'amplitude de la courbe est égale à deux fois l'angle de miscut et la position du maximum nous permet de repérer l'azimut du miscut, c'est-à-dire la direction dans le plan de la surface où la désinclinaison est la plus prononcée par rapport aux plans cristallins. On voit dans le cas ci-présent qu'après le polissage l'angle de miscut a augmenté de 0,23° à 0,53°.

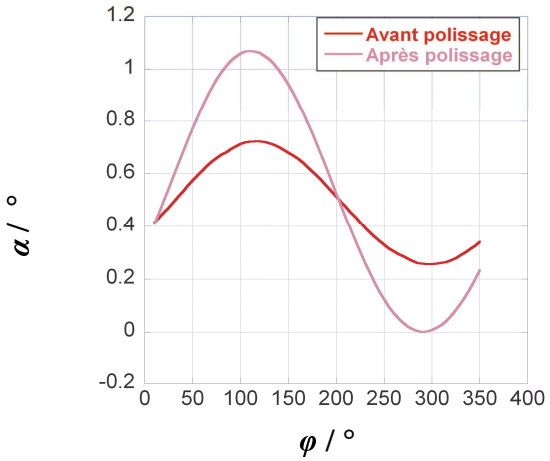



**Figure 22: La mesure du miscut de l'échantillon, avant et après le polissage.**

### I.3.3 Mise en place des échantillons sur le molyblock modifié.

La Figure 23 montre une photo d'un molyblock typique utilisé dans le cadre de ce travail. Contrairement au modèle standard, il est usiné en tantale (nous l'appelons « molyblock » par abus de langage) et comporte deux étages supplémentaires constitués de deux plaques respectivement en molybdène et en tantale, évidées pour permettre le passage du four jusqu'au dos de l'échantillon. Une première plaque en molybdène au dessus du molyblock est séparée du molyblock par trois billes en saphir ou en NbC. Elle est séparée de la plaque supérieure en tantale par trois pièces en alumine. Ces entretoises sont utilisées pour limiter le transport de chaleur et ainsi limiter les pertes calorifiques au niveau de l'échantillon. Remarquons qu'il faut faire attention au choix du matériau pour la visserie afin de ne pas provoquer de grippage sous vide lors du chauffage à haute température : les vis du dessus sont en tantale car elles se vissent dans une plaque en molybdène ; les vis de la plaque inférieure sont en molybdène car elles se vissent dans le molyblock en tantale.

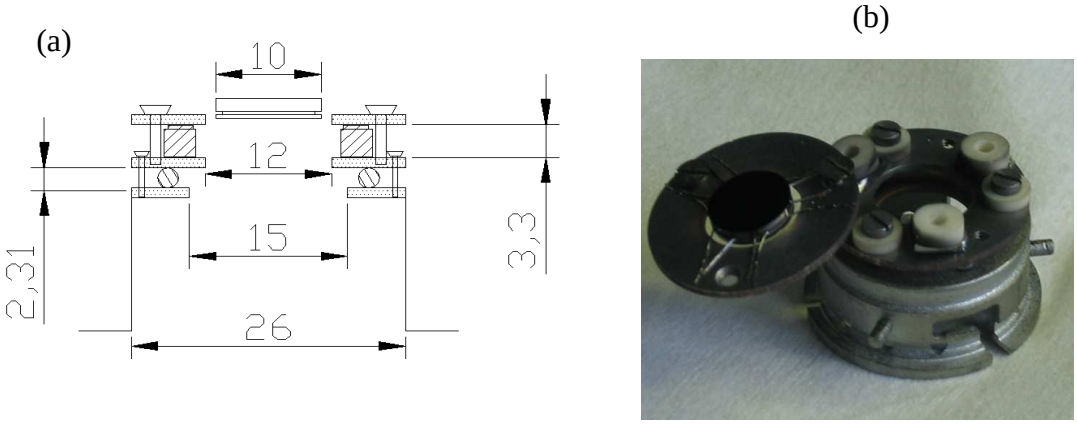



**Figure 23: Représentation schématique (a) et image du montage (b) permettant de fixer des monocristaux de Pt et de W sur le « molyblock » modifié.**

Les surfaces monocristallines comportent une rainure sur leur champ permettent de les fixer sur la plaque de tantale supérieure par trois fils de tantale de diamètre 0,2 mm et 3 fils supplémentaires en tungstène de diamètre 0,25 mm soudés par points (soudure électrique). Les fils de tantale gardent une certaine ductilité à haute température et sont moins susceptibles de casser que les fils de tungstène. Ces derniers étant plus rigides assurent que l'échantillon chauffé restera immobile. Ce montage par fils, très classique, permet une bonne tenue mécanique sans risque de contamination de la surface. Les pertes par conductions thermiques sont également assez faibles. Comme nous le verrons par la suite, le centrage de l'échantillon est crucial pour les mesures électrochimiques. Cette étape est réalisée à l'aide d'un gabarit permettant de souder l'échantillon sur la plaque en tantale de façon reproductible (Figure 24.a).

Nous remercions tout particulièrement Gilles Renaud et Marion Noblet du CEA-Grenoble (INAC) pour nous avoir transmis leur expérience sur le montage des monocristaux de tungstène sur les molyblocks Riber. Le montage présenté ici est la reproduction du système qu'ils ont développé sur l'expérience SUV à l'ESRF.

**(a)** **(b)**

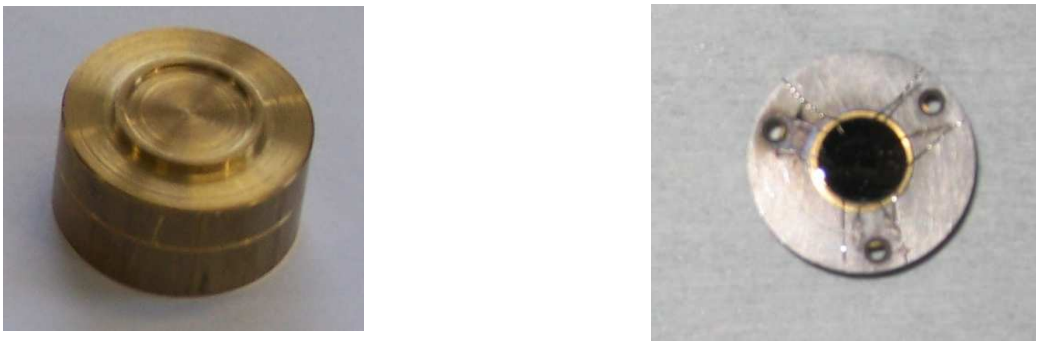


**Figure 24: Image du gabarit utilisé pour centrer l'échantillon sur la plaque supérieure (a) et l'image de la plaque supérieure une fois l'échantillon fixé (b).**

Des embouts de canne spécifiques ont été développés afin de transférer les molyblocks modifiés entre les différentes chambres (préparation, caractérisation, transfert).

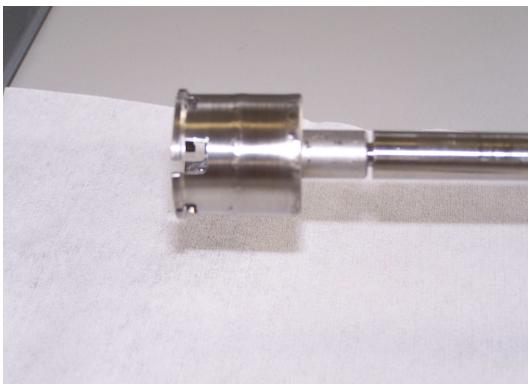


**Figure 25: Image de l'embout de canne utilisé dans ce travail de thèse.**

### I.3.4 Chauffage des échantillons par bombardement électronique

Le porte-échantillon utilisé dans le cadre de ce travail a été spécialement développé afin de permettre l'obtention de températures supérieures à 2000°C. Il est constitué de tantale. La tête du four est produite par Méca 2000 et est visible sur la Figure 26.a. Elle comporte un filament en tantale enroulé sur lui-même en forme de spirale et dans lequel on fait passer typiquement jusqu'à 9 A en courant avec une polarisation électrique pouvant atteindre 1 kV. Le courant d'émission maximum testé lors de cette thèse a été de 300 mA sous une tension de 800 V (ce qui donne une puissance de l'ordre de 250 W). La distance entre le filament du four et le dos de l'échantillon a été réglée entre 1 et 3 mm. Le porte-échantillon est monté sur une traversée de rotation à passage central, elle même fixée sur une table de manipulation 3 axes (Figure 26.b). La traversée et la table trois axes fournissent la mobilité nécessaire pour déplacer l'échantillon entre diverses positions. La traversée est également équipée d'un second porte-échantillon, permettant le stockage d'un deuxième échantillon sous vide.

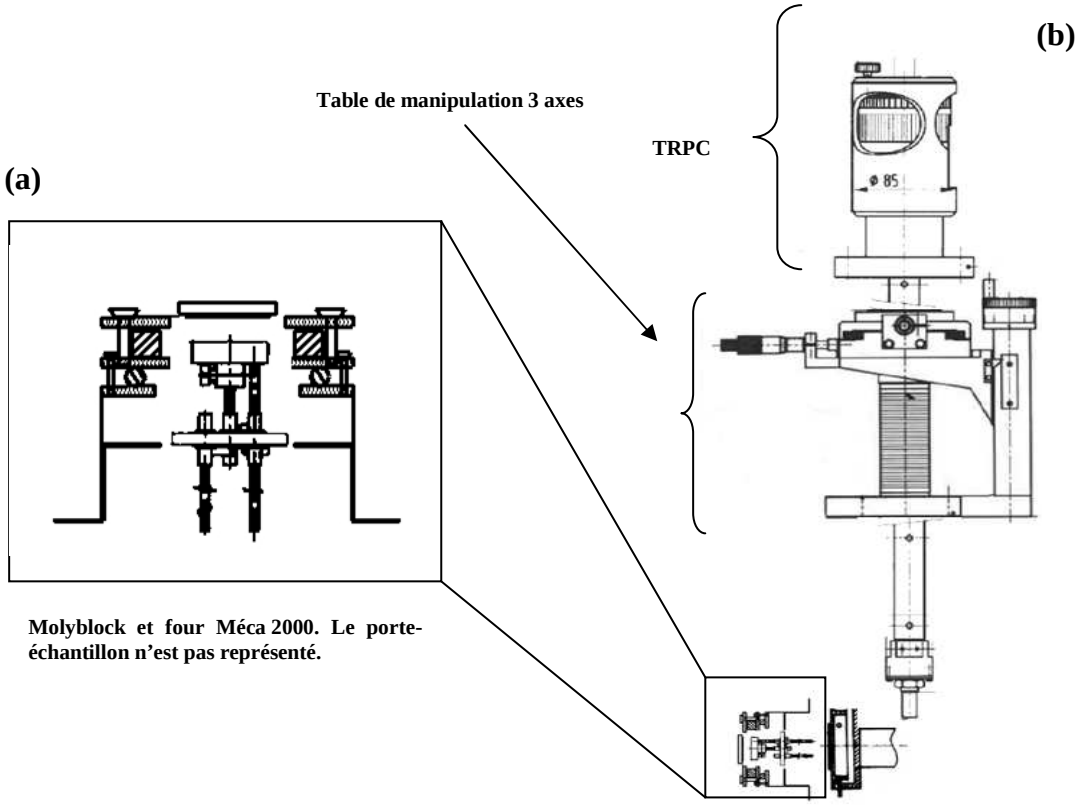



**Figure 26: Schéma de l'ensemble molyblock + four Méca 2000 (a) du manipulateur Méca 2000 utilisés pendant la thèse (b). Les différents composants dans (b) ont été tirés du catalogue de Méca 2000.**

Les recuits ont été effectués dans la chambre de caractérisation ($10^{-9}$ - $10^{-10}$ Torr) qui est équipée d'un analyseur d'électrons pour les spectroscopies XPS et Auger, d'un appareil de diffraction d'électrons lents LEED et d'un canon à ions permettant le bombardement ionique de la surface avec des ions $Ar^+$.

On distingue deux régimes de chauffage : chauffage radiant et chauffage par bombardement électronique. En mode radiant, l'échantillon est chauffé par le rayonnement thermique provenant du filament lui-même chauffé par effet Joule. On atteint des températures de l'ordre de 600°C. Au-delà, on utilise le bombardement électronique en polarisant l'émission électronique du four par rapport à l'échantillon mis à la masse électrique. La température est mesurée par un pyromètre à infrarouge (Modline 5G).

Sur la Figure 27, nous représentons la variation de la température de la surface de tungstène en fonction du temps lors d'un chauffage "flash" dans nos conditions standard de recuit des surfaces de W(111). Les variations les plus rapides de la température, en montée comme en descente, sont observées lorsque le four fonctionne en mode émissif. C'est aussi le domaine de température (au dessus de 1000°C) où la dissipation thermique se fait principalement par rayonnement, avec par conséquent une constante de temps faible.

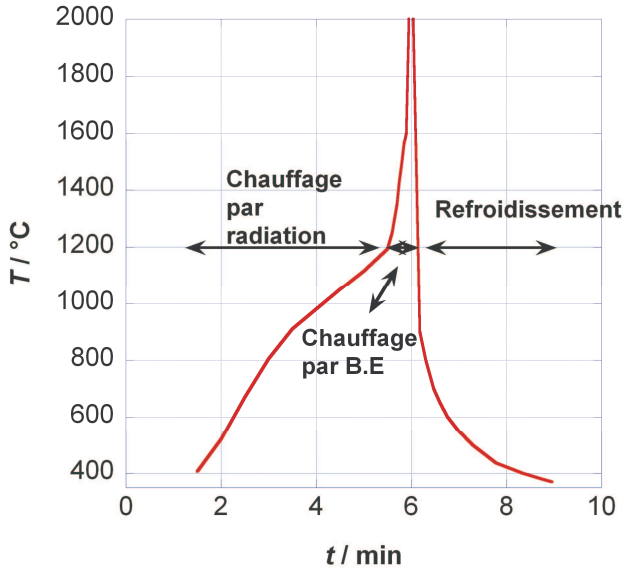



**Figure 27: Variation de température d'un échantillon de W(111) lors d'un recuit «flash».**

L'homogénéité de la distribution de température sur la surface de l'échantillon a été vérifiée à $T \sim 1200$°C. La Figure 28 montre une variation de moins de 20°C sur la largeur de l'échantillon vue par le pyromètre (avec un angle de 30 degrés environ par rapport à la normale).

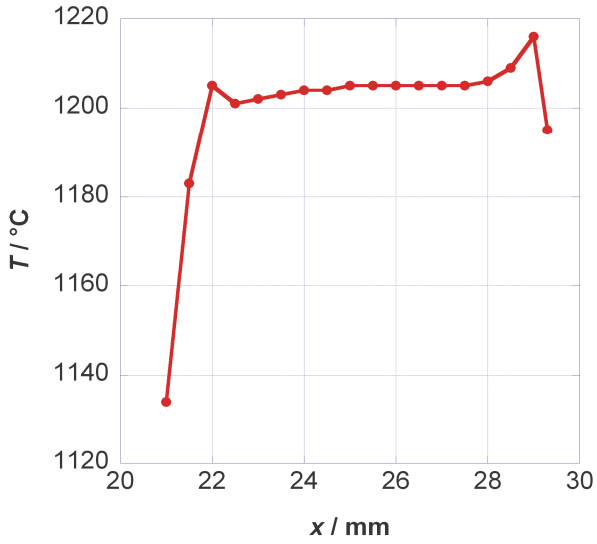



**Figure 28: Variation de la température d'un échantillon de W(111) mesurée lors d'une translation suivant l'axe horizontal. Les épaulements sont dus au rayonnement direct issu du filament chaud. La largeur en mm correspond au diamètre du cristal vu sous un angle de 30° et avec une résolution spatiale théorique de 2 mm.**

### I.3.5 Préparation des surfaces W(111) : illustration de quelques problèmes et leur solution

Les monocristaux introduits dans l'enceinte UHV sont contaminés par des impuretés présentes à l'état naturel (carbone, soufre, oxygène) mais aussi à cause des étapes de polissage préalables à l'introduction des monocristaux dans l'UHV.

Afin d'éliminer ces contaminants, nous avons alterné des cycles de bombardement ionique suivis par des périodes de chauffage rapide à $T$ > 2000°C. La première étape permet d'ôter quelques couches atomiques de la surface du matériau mais détruit l'ordre structural des premières couches atomiques de tungstène. La seconde étape restaure l'ordre cristallographique si la température est supérieure à 2000°C. Toutefois, elle active aussi la ségrégation en surface d'espèces chimiques présentes dans le volume, ce qui est illustré dans la Figure 29. En comparant les spectres Auger avant et après bombardement ionique/traitement thermique, il est évident que le niveau d'impuretés de type soufre a considérablement augmenté alors que les atomes d'oxygène ont désorbé. Il est aussi remarquable de noter que le signal d'émission Auger KLL du carbone montre que cet élément, qui était initialement présent sous forme organique provenant de contamination par l'air, possède maintenant une composante caractéristique d'un carbure. Là encore, il est fortement probable que ce carbure soit une impureté naturellement présente dans le tungstène (l'analyse chimique effectuée par Mateck indique que le carbone est présent à des niveaux de 3 ppm dans le volume du matériau). La force motrice de la diffusion vers la surface de ces impuretés est assurée par la différence de potentiel chimique entre le volume et la surface et la cinétique est contrôlée par la température.

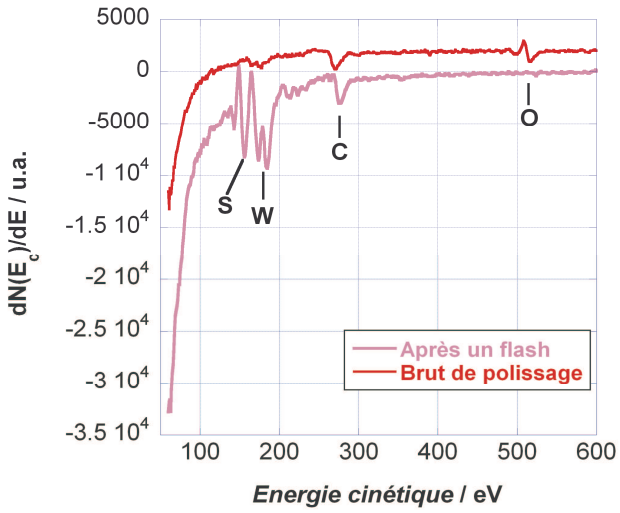



**Figure 29: Spectres Auger des surfaces W (111) après polissage (en rose) et après un flash à 2000°C (en rouge). On remarque les signaux caractéristiques du soufre, du carbone et de l'oxygène à 164, 272, 512 eV respectivement.**

L'alternance de cycles bombardements/recuits permet, à terme, d'appauvrir la région proche de la surface en impuretés. Effectuer de courts recuits permet aussi éventuellement de provoquer la désorption de ces espèces - la cinétique est très rapide - sans laisser de temps pour que la diffusion volumique puisse opérer de façon gênante. Pour un échantillon fraichement poli ou fortement contaminé par le carbone, l'alternance de cycles bombardements/ recuits peut prendre beaucoup de temps (plusieurs jours). Pour accélérer le

processus d'élimination de carbone, l'échantillon peut être recuit à haute température (2000 °C) sous une pression partielle d'oxygène (environ $10^{-7}$ Torr) pendant une minute.

Le bombardement ionique a été réalisé avec un canon Riber CI 10. Nous avons travaillé à une pression d'Argon de $5x10^{-5}$ Torr et à une distance du canon telle que le diamètre du faisceau ionique soit de l'ordre de 10 mm afin d'avoir une abrasion ionique uniforme sur notre échantillon. Afin de calibrer la vitesse d'abrasion du canon et mesurer également le diamètre du faisceau ionique, trois monocouches de cuivre (~ 6 Å) ont été déposées sur un substrat de silicium puis bombardées pendant 30 minutes. Après le bombardement, des spectres Auger sont enregistrés en plusieurs endroits. Le graphe présenté en Figure 30 présente par exemple la variation du rapport des signaux Auger du cuivre et du silicium en fonction de la hauteur du point de mesure sur l'échantillon.

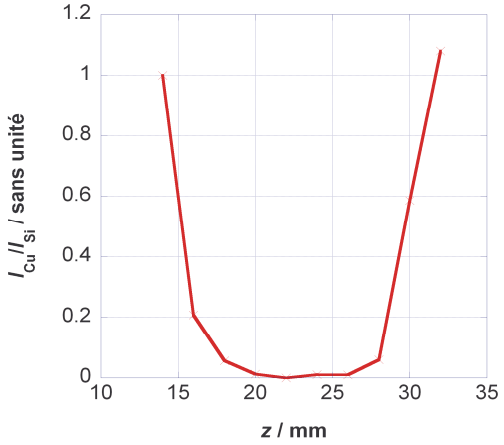



**Figure 30: Variation du rapport des signaux Auger Cu et Si en fonction de la hauteur z sur l'échantillon exprimée en mm (origine arbitraire). Distance de travail entre l'échantillon et le canon : 7 mm.**

Le faisceau d'ions semble avoir décapé les trois couches atomiques de cuivre de façon homogène entre $z$ = 18 mm et $z$ = 28 mm, ce qui pratiquement correspond au diamètre de nos échantillons (10 mm). On estime donc qu'il faut environ dix minutes pour décaper une monocouche atomique.

Nous discutons maintenant l'élimination d'impuretés introduites par le polissage des monocristaux et la nécessité d'une dernière étape mécano-chimique. Sur la Figure 31 nous présentons les spectres Auger après deux étapes de bombardement (en vert et en rose) et deux flashes consécutifs (respectivement en rouge et en bleu) sur la surface de W(111) fraîchement polie. Le bombardement a été effectué pendant 15 minutes à une pression partielle d'argon de $5x10^{-5}$ Torr. On remarque que l'étape de bombardement ionique provoque une augmentation de la quantité de carbone sur la surface et que cette dernière est abaissée lors des étapes où la température est portée très rapidement à haute température sous vide (flashs), ce qui est contraire à ce que nous observons d'habitude.

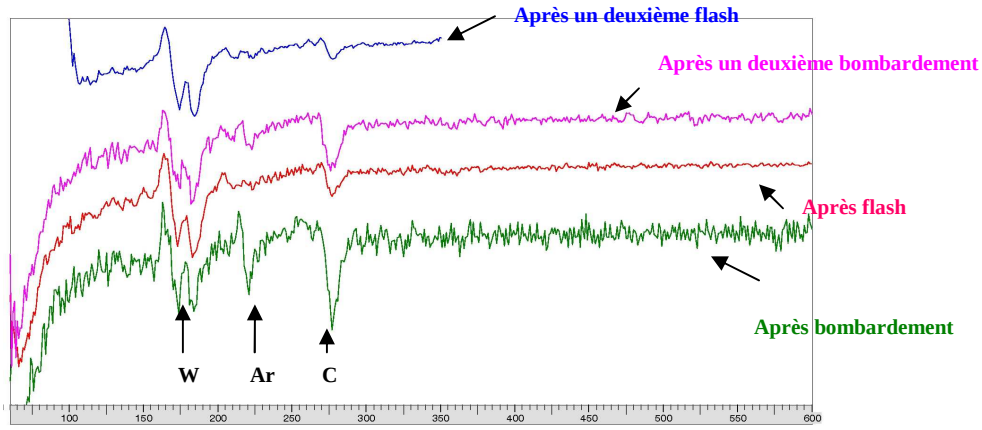
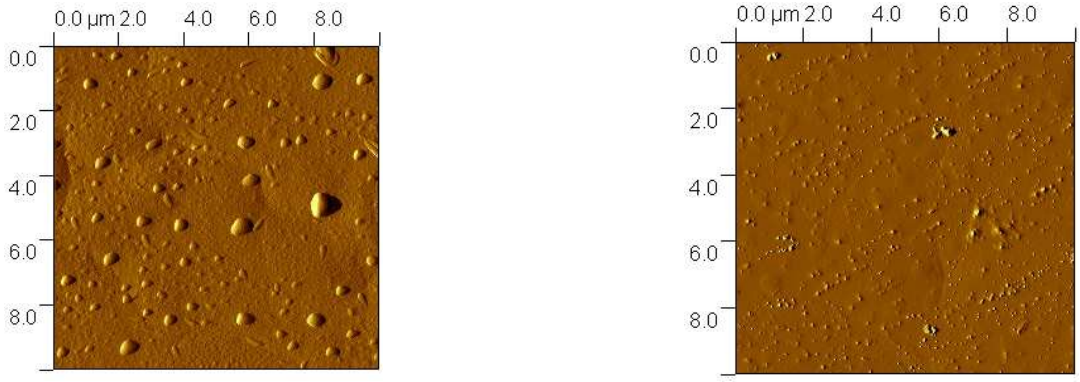



**Figure 31: Deux cycles de bombardement suivis de flashs sous vide à 2000 °C.**

On peut comprendre cet effet grâce à l'imagerie au microscope AFM. La Figure 33.a montre une image de l'échantillon étudié précédemment par Auger : on remarque ce qui semble être des grains enchâssés dans la surface. Le diamètre de ces grains correspond à celui des particules de diamant utilisées dans la pâte de polissage (0,5 µm et 0,25 µm pour les 2 dernières étapes). On peut donc conclure raisonnablement que le polissage a bien laissé des grains enchâssés dans la surface. Lors des étapes de recuit, la diffusion du W permet "d'enterrer" un peu ces grains et le signal Auger du carbone diminue. En revanche, lors des bombardements ioniques, le décapage atomique découvre les grains et le signal Auger du carbone augmente.

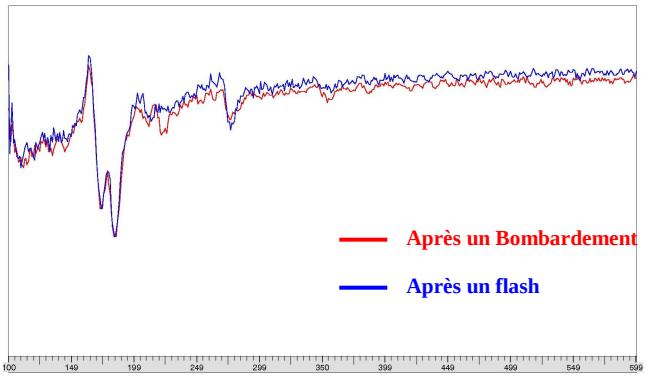
Ceci nous montre qu'une dernière étape mécano-chimique par un gel de silice est essentielle pour ôter les résidus de polissage. La Figure 32.b compare les images AFM des surfaces de W(111) avant et après cette dernière étape. Nous voyons que les grains de diamant présents après le premier polissage ont totalement disparu après l'étape mécano-chimique. Seuls résident encore à la surface des défauts dont la taille est inférieure à 0,1 µm mais dont le comportement lors de cycles bombardement/recuit est classique (Figure 33)




**(a)** **(b)**

**Figure 32: Images AFM de la surface W(111) obtenue après le premier polissage terminé à la pâte diamantée (a) et après le deuxième polissage terminé au gel de silice (b).**

En effet, on note que le bombardement ionique permet de diminuer la quantité de carbone présente sur la surface et que cette dernière augmente lors des étapes de recuit.




***Energie cinétique* / eV**

**Figure 33: Spectres Auger enregistrés après un flash à *T* > 2000 °C (en bleu) suivi par un bombardement ionique (en rouge).**

## I.4 Dépôts de films minces

### I.4.1 Epitaxie

L'origine étymologique du mot "épitaxie" provient du grec ancien "*epi"* qui signifie « sur, par dessus, au-dessus » et de "*taxis"* signifiant « arrangement, ordonnancement ». L'épitaxie est donc le dépôt d'un film dont l'orientation cristallographique est en relation avec le réseau cristallin du substrat. On parle d'homoépitaxie dans le cas d'un dépôt de même nature que le substrat (dépôt A sur A). On parle d'hétéroépitaxie lorsque la nature du film déposé est différente de celle du substrat (dépôt B sur A). Dans ce cas, le matériau B ne recouvre pas forcément la surface A et on peut distinguer trois modes de croissance :

* Le mode de croissance bidimensionnel (2D), où le matériau B se dépose couche atomique après couche atomique sur A. Ce mode de croissance est le mode Frank-Van der Merwe (FM).

* Le mode de croissance tridimensionnel (3D), où le matériau B forme des îlots 3D sur A. Ce mode de croissance est dit mode Volmer-Weber (VW).

* Le mode mixte, qui commence par une croissance bidimensionnelle et devient tridimensionnelle après qu'une certaine épaisseur est déposée. Ce mode est appelé mode de croissance Stranski-Krastanov (SK).

Le mode de croissance suivi par le film peut être décrit thermodynamiquement. Nous considérons un état initial constitué du support A et de la phase gazeuse B et un état final où une partie de B s'est condensé en îlots à la surface de A. Lors du contact des deux phases, il existe une tension d'interface $\gamma_{int}$ qui est définie par $\gamma_{int} = \gamma_A + \gamma_B - \beta$ où $\beta$ est le travail d'adhésion (quantité réversible définie également comme le travail de séparation). Le critère de Bauer est défini par la grandeur $\Delta\gamma = \gamma_A - \gamma_B + \gamma_{int} = 2\gamma_A - \beta$. Il permet de distinguer le type

de croissance selon le critère suivant : si $\Delta\gamma > 0$ alors les îlots 3D seront stables (VW) tandis que si $\Delta\gamma < 0$ le mode couche-par-couche est plus favorable (FV).

Le troisième mode ne peut pas être défini uniquement par le critère de Bauer. Pendant l'hétéroépitaxie, il existe un désaccord paramétrique (ou misfit) entre le film et le substrat, défini comme:

$$\varepsilon = \frac{a_s - a_d}{a_d} \qquad \text{Eq. (I-29)}$$

Où $a_s$ et $a_d$ sont respectivement les paramètres de maille en volume des phases stables du substrat (déterminées à partir du diagramme d'équilibre de phase à l'état massif) et du dépôt. A cause de ce désaccord, le film va accumuler une énergie élastique par unité de surface définie comme [19]:

$$\gamma_{elast} = \frac{H}{2}\frac{Y}{1-\nu_d}\varepsilon^2 + \Delta\tau^{(s)}\varepsilon \qquad \text{Eq. (I-30)}$$

Où le premier terme de l'équation est un terme de volume et le second terme inclue les effets d'interface. $Y$ est le module d'Young du film déposé, $\nu_d$ est le coefficient de Poisson, $H$ est l'épaisseur de film déposé et $\Delta\tau^{(s)}$ est la variation des contraintes localisées à l'interface film/substrat ("interface stress") et à la surface ("surface stress"). Selon les signes de $\Delta\tau^{(s)}$ et $\varepsilon$ , le deuxième terme dans l'équation ci-dessus peut être négatif ou positif, ce qui stabilise ou déstabilise le mode FV. Lorsque l'épaisseur du film augmente, la relaxation de l'énergie élastique peut favoriser une transition de croissance d'un mode 2D vers un mode 3D.

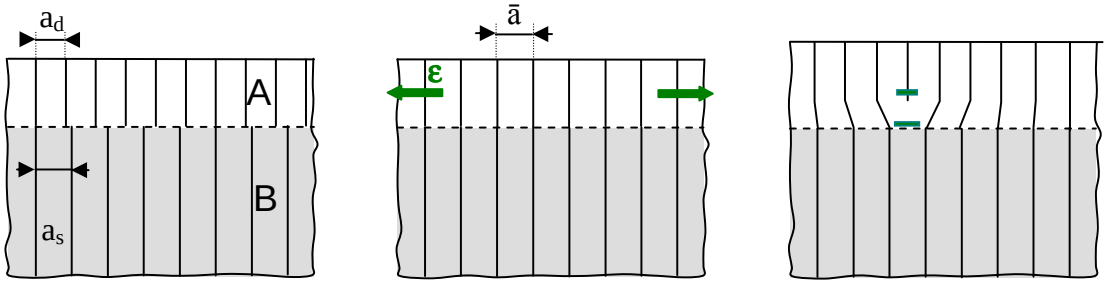



**Figure 34: Illustration d'une interface incohérente (a), d'une interface cohérente avec déformation élastique du film (b) et d'un film relaxé par introduction de dislocations à l'interface (c). Les flèches illustrent la déformation ε induite par le désaccord de maille dans le film (déformation en tension dans ce cas (b), c'est-à-dire $a_d < a_s$).**

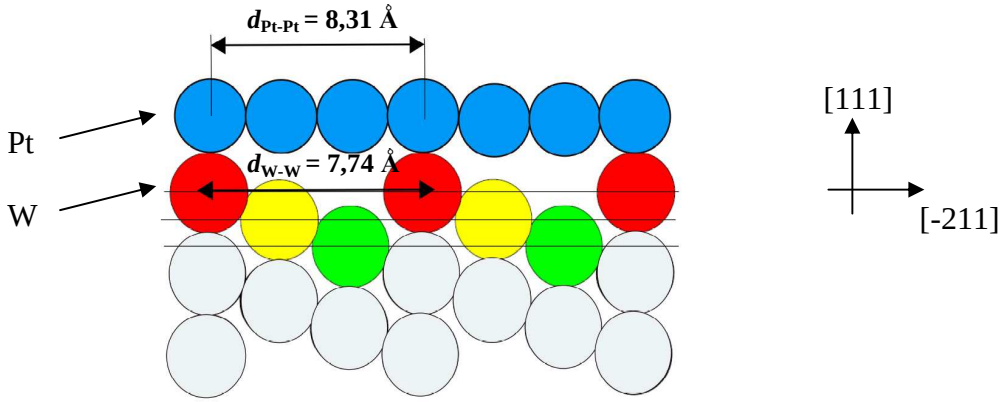



**Figure 35: Coupe selon (01-1) de l'interface Pt/W(111) montrant les trois plans atomiques de W près de la surface.**

Un autre mécanisme de relaxation de l'énergie stockée dans le film est la relaxation par l'introduction de défauts périodiques : ce sont les dislocations de désaccord paramétrique (ou dislocations de misfit), schématisées en Figure 34. En effet, lorsque l'épaisseur du film devient trop importante, il est plus favorable énergétiquement de relaxer plastiquement les contraintes élastiques par l'introduction de dislocations. On définit alors une épaisseur critique $h_c$ au-delà de laquelle les premières dislocations apparaissent. L'approche générale utilisée pour déterminer l'épaisseur critique à l'équilibre dans des hétérostructures épitaxiées est due à Matthews *et coll.* [20]. Une dislocation préexistante qui se propage dans la couche épitaxiée est soumise à une force $F_a$ due au désaccord des mailles. Si cette force est suffisamment grande, la dislocation va se propager dans la couche en déposant à l'interface un segment de ligne. Mais la ligne de dislocation possède une énergie propre (tension de la ligne $E_S$) qui produit une force $F_t$ opposé à $F_a$ sur le bras de dislocation qui se propage. L'épaisseur critique est alors définie par la condition d'équilibre $F_a = F_t$. D'un point de vue énergétique, cela revient à dire que les dislocations de misfit se propagent lorsque leur énergie propre est inférieure à l'énergie de déformation qu'elles permettent de relaxer. L'épaisseur critique $h_c$ est ainsi définie par la relation [21] :

$$h_c = \frac{b[1-\nu_d \cos^2\theta]}{8\pi(1+\nu_d)\varepsilon\cos\lambda}\ln\left(\frac{2h_c}{r_0}\right) + \frac{b(1-\cos^2\theta)}{16\pi(1+\nu_d)\varepsilon\cos\lambda}\left[\cos 2\lambda - \frac{1-2\nu_d}{2(1-\nu_d)}\right] \qquad \text{Eq. (I-31)}$$

Cette relation peut être simplifiée en considérant que $h_c >> b$ :

$$h_c = \frac{b[1-\nu_d \cos^2\theta]}{8\pi(1+\nu_d)\varepsilon\cos\lambda}\ln\left(\frac{2h_c}{r_0}\right) \qquad \text{Eq. (I-32)}$$

Où b est le vecteur de Burgers, θ et λ sont des angles définissant l'orientation du plan de glissement et du vecteur b par rapport à la surface, $\nu_d$ est le coefficient de Poisson du dépôt (pour le platine $\nu_d$ = 0,39), ε est le misfit et $r_0$ est relié au rayon de coupure de la dislocation et à son énergie de coeur (on choisit souvent $r_0$ = b/2).

Pour le système Pt/W(111), le substrat de tungstène a une structure cubique centré et le film de platine à une structure cubique à faces centrées. Le paramètre de maille du substrat est 3,16 Å et celui du dépôt est 3,92 Å. Si on considère que l'accommodation du platine sur le

tungstène se fait selon la direction [-2 1 1], nous trouvons que quatre atomes de platine doivent s'accommoder avec quatre atomes de tungstène comme indiqué en Figure 35. Il en résulte alors un désaccord paramétrique ε = -7% (le film est en compression).

Pour le système Pt/W(111), le film a théoriquement une structure cubique centré. Il existe donc deux systèmes de glissement possibles selon les 3 plans de glissement {111} obliques par rapport à l'interface. Le premier système correspond à des dislocations partielles $\frac{1}{6}[211]\{111\}$ et le deuxième système correspond à des dislocations parfaites $\frac{1}{2}[011]\{111\}[21]$. En insérant les paramètres correspondants aux deux systèmes de glissement possibles dans l'Eq. (I-31), on obtient dans les deux cas et pour chaque valeur de h une valeur correspondante $\varepsilon^*$ à l'équilibre ainsi qu'une valeur pour l'épaisseur critique $h_c$. La Figure 36 montre les courbes théoriques classiques de déformation résiduelle $\varepsilon^*$ en fonction de l'épaisseur du film pour ces deux systèmes les plus probables. On obtient $h_c$ = 3 et $h_c$ = 5 Å pour $\vec{b} = \frac{1}{6}[211]$ et $\vec{b} = \frac{1}{2}[011]$ respectivement. Ceci montre que dans les 2 cas le film relaxe par l'introduction de dislocations de misfit dès la complétion de la première couche atomique.

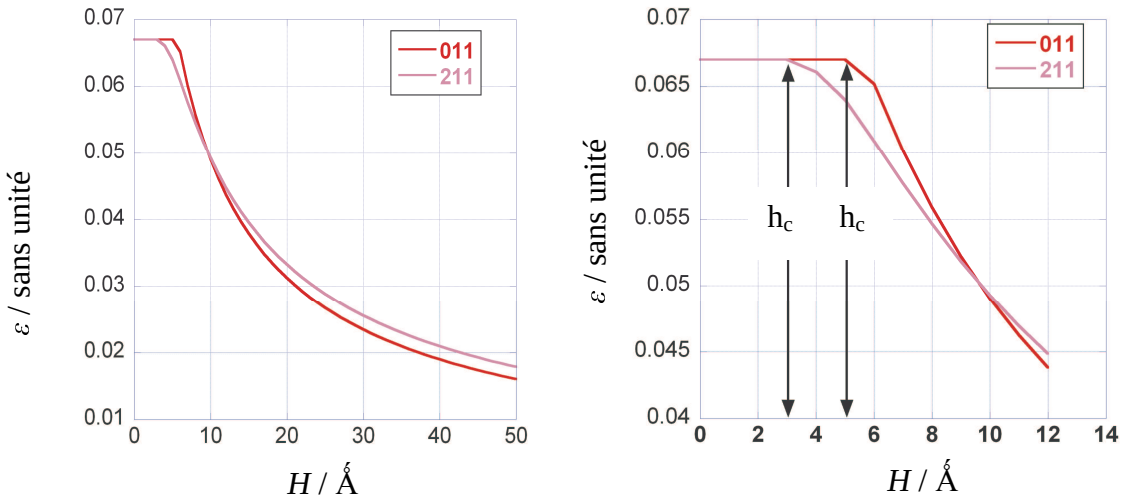



**Figure 36: Courbes de relaxation d'une couche épitaxiée de platine sur W(111) avec les 2 systèmes de glissement les plus probables 1/6[211]{111} et ½[011]{111}. L'épaisseur critique est de l'ordre de 3 à 5 Å selon ces hypothèses.**

Ces calculs sont purement théoriques et utilisent la théorie élastique en milieu continu. Les approximations sont donc très constestables ici avec une déformation épitaxiale aussi importante conduisant à des épaisseurs critiques de l'ordre du plan atomique. Dans ces conditions les propriétés élastiques du film de Pt sont peut être assez éloignées de celle du Pt massif. Par ailleurs le concept même de dislocation est difficile à définir avec un nombre de plans atomiques inférieurs au nombre de plans nécessaires pour définir une unité de maille. On retiendra donc de ce calcul qu'il est probable que les films de Pt sur lesquels nous avons fait les mesures électrochimiques qui seront présentées en IV.3 sont partiellement relaxés et qu'ils présentent néanmoins une déformation résiduelle sans doute importante (de 3 à 6 %).

### I.4.2 Microbalance à cristal de quartz (MCQ)

L'épaisseur des films déposés dans le cadre ce travail varie de quelques angströms à quelques nanomètres. Afin de bien contrôler la quantité de matière déposée, nous avons utilisé une microbalance à cristal de quartz (MCQ) (Leybold Inficon).

Le principe de fonctionnement de cette dernière est fondé sur les propriétés piézoélectriques du quartz. Si on applique un champ électrique à une lame de quartz, celle-ci subit une déformation élastique. Si le champ électrique est alternatif et fixé à une fréquence appropriée, le quartz vibre dans un mode de résonance mécanique. L'amplitude maximale de vibration est obtenue pour un champ alternatif de fréquence $f_0$ appelée fréquence de résonance propre du quartz. Lors du dépôt de films minces sur le quartz, la variation de masse ($\Delta m$) se traduit par une variation de la fréquence d'oscillation du quartz $\Delta f$. Si les épaisseurs en jeu ne sont pas trop importantes (variation de 2% de la fréquence initiale, soit 1,77 mg cm$^{-2}$ dans le cas d'un quartz opérant à une fréquence propre de 5 MHz), la relation de Sauerbrey s'applique [22] :

$$\Delta f_m = -N \frac{2 f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{S} \qquad \text{Eq. (I-33)}$$

Avec S l'aire de l'électrode (en cm$^2$), N le rang de l'harmonique, $\rho_q$ la masse volumique du quartz (en g cm$^{-3}$), $\mu_q$ son module de cisaillement (en g cm$^{-1}$ s$^{-1}$).

Dans cette relation, les propriétés acoustiques du film n'interviennent pas car on suppose que l'ensemble du dépôt se déplace à la même vitesse que la surface du quartz. Lorsque les variations de masse sur l'électrode sont plus élevées, les propriétés physiques du dépôt ($\rho_f, \nu_f$) ne peuvent plus être négligées. Lu et Lewis [22] ont donné l'expression simplifiée de la variation de masse :

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{\rho_f \nu_f}{2\pi f} \arctan\left(\frac{\rho_q \nu_q}{\rho_f \nu_f} \tan \pi \left(\frac{f_0 - f}{f_0}\right)\right) \qquad \text{Eq. (I-34)}$$

Avec $\rho_f$ la masse volumique du film, $\nu_f$ et $\nu_q$ les vitesses de propagation de l'onde acoustique dans le film et dans le quartz, respectivement ; $f$ la fréquence de résonance du résonateur composite quartz-film et $f_0$ la fréquence de résonance propre du quartz.

Expérimentalement, comme la position du quartz diffère de celle du substrat (notamment suivant l'axe de l'évaporateur), il est nécessaire d'effectuer une correction géométrique par le facteur:

$$\left(\frac{d_{MCQ}}{d_{échantillon}}\right)^2 . \frac{1}{\cos \varphi} \qquad \text{Eq. (I-35)}$$

Avec $d_{MCQ}$ la distance entre l'évaporateur et la microbalance, $d_{échantillon}$ la distance entre l'évaporateur et l'échantillon et φ l'angle entre la microbalance et l'échantillon. Ce facteur de correction géométrique (« tooling factor ») est essentiel et doit etre obtenu par calibration.

Pour effectuer la calibration, nous avons déposé 250 Å de platine sur un substrat de $SiO_2$, mesurés avec la microbalance, puis mesuré l'épaisseur réelle de la couche déposée par réflectométrie des rayons X (XRR). Dans cette technique, la surface de l'échantillon est irradiée par un faisceau de rayons X parallèles et monochromatiques et on enregistre la variation de l'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'attaque de la surface (jusqu'à 5° en 2θ)[1]. La courbe de réflectivité mesurée est présentée dans la Figure 37. On peut la simuler grossièrement en supposant une épaisseur effective de 280 Å, ce qui donne un facteur de correction géométrique de 112 % (nous avons utilisé le logiciel Philips fourni avec le goniomètre X'Pert).

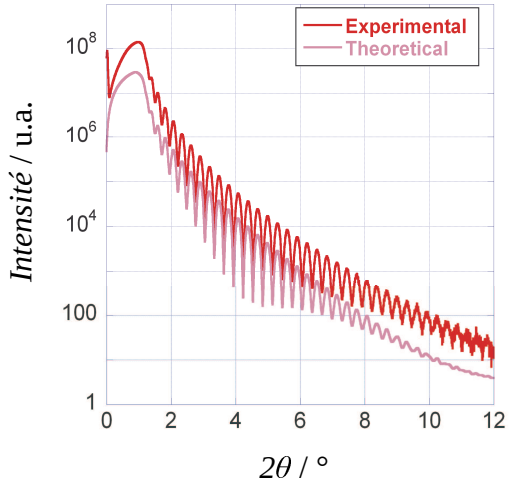



**Figure 37: Courbe de réflectométrie des rayons X expérimentale (rouge) et modélisée (rose) pour un dépôt de $Pt/SiO_2$ avec une épaisseur de 280 Å.**

[1] Le domaine d'étude du balayage angulaire θ – 2θ est limité dans sa partie inférieure par l'angle critique $\theta_c$ de la réflexion totale qui dépend de l'indice de réfraction de l'échantillon (toujours légèrement inférieur à 1 pour les rayons X). Au delà de $\theta_c$, l'intensité chute rapidement tout en oscillant (franges de Kiessig). Ces oscillations résultent du phénomène d'interférence entre les ondes réfléchies par les différents dioptres (air–couche et couche–substrat). Les positions angulaires des franges d'interférence de différents ordres ($\theta_{m+1}$, $\theta_m$) sont reliées à l'épaisseur de la couche (d) par :

$$d = \frac{\lambda}{2}\frac{1}{\theta_{m+1} - \theta_m}$$

Avec λ la longueur d'onde des rayons-X générés par l'anode de cuivre (λ=1 ,54051 Å).

# Chapitre II. Transfert des surfaces Pt(hkl) et Pt/W(111) de l'ultra-haut vide vers la pression ambiante et le milieu électrolytique

Ce chapitre présentera en premier lieu les systèmes développés dans la littérature pour transférer des objets de l'ultra-haut vide vers la pression ambiante et le milieu électrolytique. Nous présenterons le montage réalisé dans le cadre de ce travail, discuterons les problèmes expérimentaux que nous avons rencontrés et indiquerons comment ils ont été résolus.

## II.1 État de l'art

Comme nous l'avons vu précédemment, la préparation classique de monocristaux requiert une étape de recuit à haute température afin de restaurer l'ordre cristallographique du cristal. Dans la littérature, deux techniques sont classiquement utilisées pour régénérer la région d'extrême surface de façon satisfaisante [23, 24] :

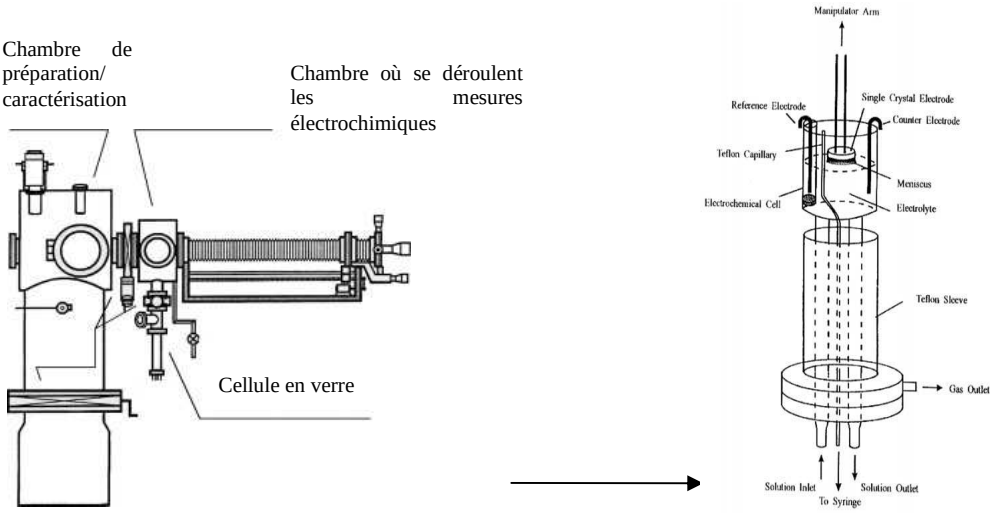
* le recuit par flamme oxhydrique ($H_2 + O_2$)
* le recuit sous UHV

Dans les deux cas, on porte la température de l'échantillon à 0,7 x $T_f$ avec $T_f$ la température de fusion du matériau.

Si on utilise le recuit sous flamme oxhydrique, Faure *et coll.* [24] ont montré qu'il est nécessaire de transférer rapidement le cristal encore "incandescent" vers une atmosphère réductrice comme de l'argon hydrogéné ($Ar/H_2$) où il refroidira. Ce mélange de gaz permet d'éviter la formation d'oxydes de surface qui perturbent l'arrangement cristallin d'extrême surface. Lorsque la température du cristal est proche de 100°C, on protège la surface du cristal de l'adsorption de contaminants en déposant une goutte d'eau ultra-pure saturée en $Ar/H_2$. Le cristal est alors transféré rapidement de l'atmosphère $Ar/H_2$ vers une cellule électrochimique. A cause de sa simplicité et sa rapidité de mise en œuvre, cette technique a rapidement supplanté les recuits en milieu UHV. Elle apparaît toutefois inadaptée pour des surfaces Pt/W(111) qui doivent être préparées sous ultra-haut vide selon le protocole de Madey *et coll.* [6].

Afin de transférer une surface préparée sous UHV vers le milieu électrolytique, la majorité des groupes de recherche utilise deux chambres UHV séparées par une vanne (Figure 38). La première chambre est généralement dédiée à la préparation et à la caractérisation physico-chimique de l'échantillon sous UHV alors que les expériences électrochimiques s'effectuent dans la seconde. Cette dernière, équipée d'une vanne dans sa partie basse, a la possibilité d'être pompée ou ventilée par un gaz neutre.

Après la préparation et la caractérisation de l'échantillon, une vanne de transfert reliant les deux chambres est ouverte (notons que les gammes de pression entre les deux chambres doivent être compatibles) puis l'échantillon est transféré de l'une à l'autre. Après fermeture de la vanne, un gaz neutre ultra propre (Ar ou $N_2$ 99,999 % pur) est introduit à une légère surpression dans la seconde chambre. La mise en contact de l'échantillon avec l'électrolyte liquide qui se trouve dans une cellule de verre sous-jacente se fait en élevant cette dernière jusqu'à la surface préalablement polarisée (Figure 38). Ce type de démarche a été conduite avec succès par Faure *et coll.* [25], au sein de notre laboratoire, Lipkowski *et coll*. [26], Wieckowksi *et coll.* [27]et Kelber *et coll*. [28].




(a) (b)

**Figure 38: Système de transfert (a) et cellule électrochimique utilisées par Wieckowski *et coll.* (b) [27].**

Une seconde approche a été utilisée par Ross *et coll.* [29], Attard *et coll.* [30], Reniers *et coll.* [31] et Hoster et *coll.* [32]. Dans cette configuration (cf. Figure 39), les mesures électrochimiques sont effectuées dans une troisième chambre externe séparée de la chambre de préparation/caractérisation par une chambre intermédiaire dite "de transfert". Le rôle de cette dernière est d'éviter de polluer les chambres UHV de dépôt ou de caractérisation lors de transferts directs avec la chambre de mesures électrochimiques. Après la préparation et la caractérisation, l'échantillon est transféré dans la chambre de transfert puis le vide est cassé avec un gaz neutre ultra-pur. La seconde vanne est alors ouverte et l'échantillon est transféré rapidement vers une cellule électrochimique, généralement en verre. La vanne entre les deux chambres est alors fermée puis on abaisse l'échantillon jusqu'à l'établissement d'un contact avec l'électrolyte. Cette technique permet un contrôle visuel direct et offre une plus grande flexibilité sur le type de cellule nécessaire aux mesures électrochimiques. Elle permet notamment d'effectuer des mesures spectroscopiques couplées à l'électrochimie (voir les mesures de spectroscopie infrarouge de Park *et coll.* [33] ou de spectroscopie Raman de Pettinger *et coll.* [34]). Un autre avantage considérable concerne l'absence de corrosion de la chambre de transfert par des vapeurs acide relarguées par l'électrolyte.

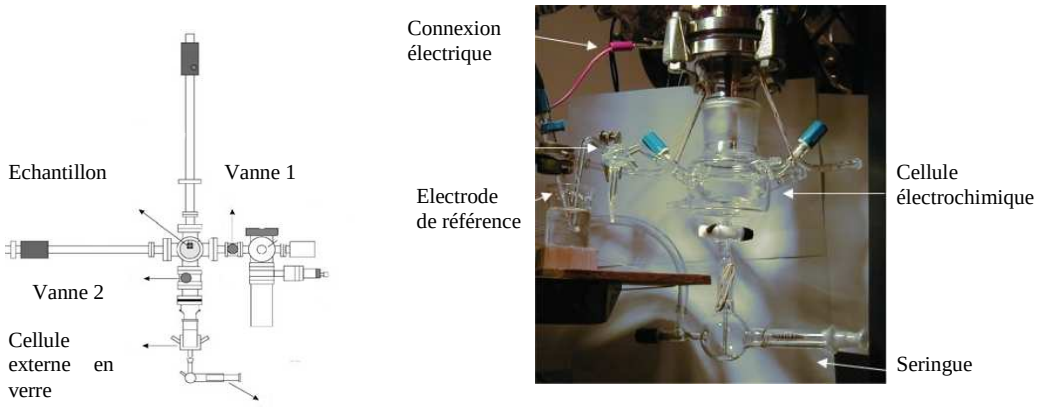



**Figure 39: Système de transfert de Reniers *et coll*. [31](a). Les mesures électrochimiques sont effectuées dans une cellule externe située sous la chambre de transfert (b). D'après [31].**

Finalement, on mentionnera également les cellules de Hoster *et coll*. [32] et Leung *et coll.* [35] dans lesquelles l'électrolyte circule de façon continue durant les mesures électrochimiques, ce qui permet d'éliminer les éventuels contaminants en contact avec la surface.

Si on s'intéresse maintenant aux mesures électrochimiques à proprement parler, on remarque tout d'abord que les configurations citées auparavant utilisent toutes la configuration dite du "dipping". Dans cette dernière, la surface de l'électrode Pt(hkl) est généralement amenée au contact de l'électrolyte puis remontée de quelques millimètres par rapport à la surface du liquide de façon à former un ménisque parfaitement reproductible (cf. Figure 40). Lorsque le ménisque est imparfait, un film mince d'électrolyte liquide se forme sur les bords de l'électrode ce qui se traduit en voltampérométrie cyclique par l'apparition de courants d'adsorption caractéristiques des autres faces cristallines utilisées et éventuellement par une chute ohmique (conduction ionique difficile). Un expérimentateur averti peut donc se servir à la fois du contrôle visuel mais aussi de la voltampérométrie cyclique pour vérifier la qualité de son montage expérimental. Les bords latéraux des monocristaux sont par ailleurs connus pour être des sites préférentiels de contamination à cause de leur grande rugosité (ils ne sont généralement pas polis) et il convient de ne pas les exposer au milieu électrolytique.

**Figure 40: Image d'un ménisque établi entre une surface de Pt(111) (cylindre gris) et un électrolyte liquide dans une cellule en verre.**

Les surfaces Pt/W(111) que nous utilisons dans le cadre de ce travail comportent sur la face avant au moins une monocouche physique de Pt déposée sur W(111). Cette dernière peut éventuellement lui conférer une stabilité en milieu électrolytique mais ne protège en aucun cas les bords de l'électrode constitués de tungstène. Cet élément est facilement oxydable en milieu acide comme celui utilisé dans le cadre de ce travail, et forme des oxydes comme $WO_2$ et $WO_3$ en milieu acide (*cf.* diagramme de Pourbaix de la Figure 41). Le même type de problème peut également se produire sur les plaques vissées sur le molyblock et qui supportent l'échantillon Figure 23. Là encore, un éventuel mouillage ou la condensation de vapeurs acides est néfaste tant du point de vue de l'électrochimie que pour un retour de l'ensemble surface et molyblock vers l'UHV.

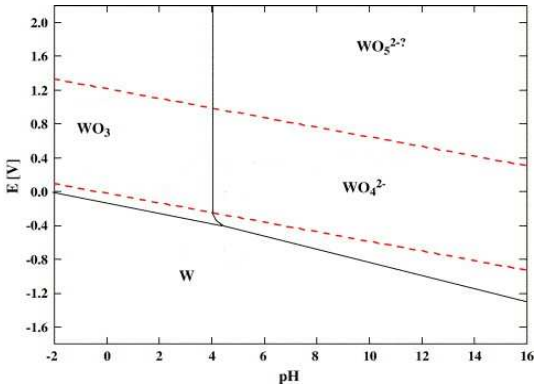



**Figure 41: Diagramme d'équilibres tension-pH du système tungstène-eau à 25°C.**

Cette courte revue bibliographique nous montre les difficultés inhérentes à l'utilisation de montages expérimentaux "classiques" et la nécessité de développer un nouveau montage expérimental permettant :

* le transfert des surfaces Pt/W(111) de l'UHV vers le milieu électrolytique.
* l'exposition de la face d'étude et non les bords latéraux de l'électrode.
* le retour de l'ensemble surface et molyblock vers l'UHV afin de pouvoir caractériser l'état cristallographique et chimique de nos surfaces après les mesures électrochimiques.

## II.2 Description et plans de la chambre de transfert

### II.2.1 Description de la chambre de transfert développée dans le cadre de ce travail

La solution mise en oeuvre dans le cadre de ce travail est originale puisqu'elle utilise une valise de transfert sous vide. Celle-ci présente plusieurs avantages :

* la valise de transfert peut s'adapter facilement à un bâti UHV existant.
* elle permet de travailler sur des supports d'échantillons UHV standard.
* les mesures électrochimiques peuvent être effectuées dans un laboratoire dédié.

En revanche le risque de contamination est plus difficile à gérer. Dans le cas de ce travail, les dépôts ont été réalisés au rez-de-chaussée du laboratoire SIMAP et les mesures électrochimiques ont été réalisées au troisième étage du laboratoire LEPMI, laboratoire situé dans un autre bâtiment distant d'une centaine de mètres.

Un calcul rapide nous montre que de l'argon très pur de qualité 5N, tel que fourni par l'Air Liquide, présente une pression partielle équivalente en impuretés de l'ordre de $10^{-2}$ Torr si on travaille sous une atmosphère. En effectuant l'entrée de gaz et la mise en contact liquide en 10 s, on a donc un niveau de contamination de 0,1 Langmuir. Si on veut faire un transfert entre les deux bâtiments en 15 minutes au mieux et que la contamination pendant ce trajet amène une contamination au plus équivalente à celle qui se fera lors de l'introduction d'argon, il faut donc pouvoir assurer un vide de $10^{-4}$ Torr dans la valise. Nous avons donc considéré qu'une chambre de transfert sous vide statique était envisageable, cette dernière étant éventuellement raccordable à un système de pompage en cas d'échec. Afin de diminuer la masse du système, nous avons installé la canne de transfert du coté du système UHV, utilisé une vanne en aluminium (compatible UV) et rendu la valise aussi compacte que possible. Le schéma de la chambre de transfert est présenté sur la Figure 42.

La conception générale de la chambre à vide et en particulier le choix des matériaux ont été faits pour répondre au cahier des charges suivant : permettre un étuvage léger (~ 100°C), avoir un taux de dégazage faible, minimiser le poids de l'ensemble et enfin pouvoir être rapidement modifiés pour améliorer le vide. Les pièces constituant le corps de la chambre sont en inox, la vanne est une vanne UHV en aluminium et le tube transparent est en quartz. Les joints sont des joints toriques classiques en Viton.

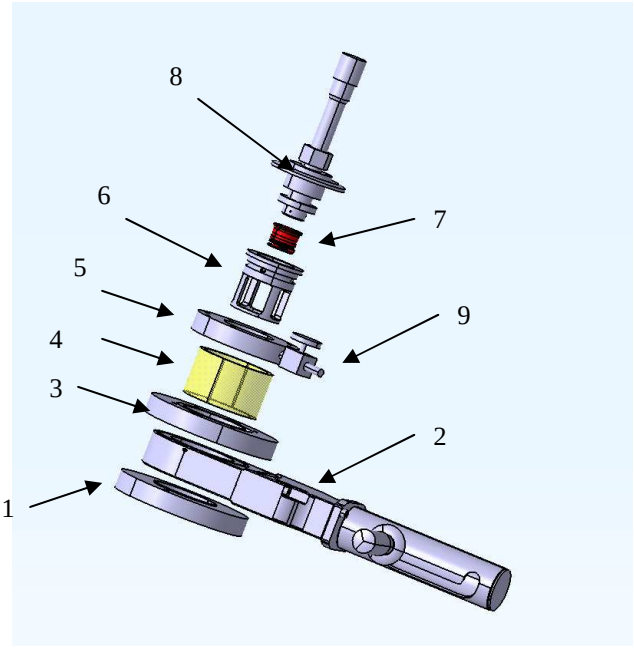



**Figure 42: Vue éclatée de la chambre de transfert. (1) bride de montage, (2) vanne à tiroir, (3) bride inférieure, (4) hublot cylindrique, (5) bride supérieure, (6) outil de centrage de la cellule électrochimique, (7) molyblock porte-échantillon, (8) vis micrométrique et support de molyblock, (9) vanne d'introduction de gaz.**

La chambre est composée d'un empilement de différentes pièces : une vanne à tiroir (2) serrée par des vis entre une bride d'adaptation au bâti (1) et une bride dite inférieure (3), un hublot cylindrique en quartz (4) maintenu par des vis entre la bride inférieure (3) et la bride supérieure (5), une pièce de centrage de la cellule électrochimique (6) et un support de molyblock comportant une vis micrométrique (8). On a représenté sur le dessin le molyblock porte-échantillon en rouge (7). La bride d'adaptation (1) permet de raccorder la chambre sur le système UHV ou sur son support. La vanne à tiroir sert à conserver le vide dans la chambre pendant le transfert. Le hublot cylindrique permet de contrôler le transfert de l'échantillon et la mise en place de la cellule électrochimique. La bride supérieure (5) est munie d'une bride portant une vanne d'introduction de gaz (9) pour l'introduction d'argon. Cette bride, ainsi que la bride (3), comporte plusieurs passages non représentés permettant de monter par exemple une jauge ou une pompe à vide. L'ensemble pèse quelques kilogrammes seulement et la longueur totale est inférieure à 30 cm. Le hublot en quartz sert également à assurer l'isolation électrique de l'échantillon lors des mesures électrochimiques : l'échantillon et la bride supérieur sont au même potentiel (les pièces (5) à (9) de la Figure 42) et la partie inférieure (pièces 1 à 3) est à la masse électrique. L'isolation électrique de l'électrode de travail par le tube de quartz cylindrique est possible grâce à quatre entretoises usinées dans du polyamide qui permettent de positionner quatre longues vis isolées électriquement (non représentées dans la Figure 42). Ces vis serrent le tube de quartz entre la bride inférieure (3) et la bride supérieure (5). Les joints en Viton nécessaires à l'étanchéité ne sont pas représentés sur la Figure 42.

La vis micrométrique (partie supérieure de la Figure 42) actionne un poussoir axial qui vient se positionner juste derrière le monocristal de tungstène. Ce poussoir sert de contre-réaction, ou encore d'appui, lorsque la cellule électrochimique va se mettre en contact avec la

face avant du monocristal et qu'on va presser le joint d'étanchéité en Kalrez® contre la surface du cristal. En effet, il est évident que les fils qui ont été soudés par points ne pourront pas assurer la résistance mécanique lors du contact avec la cellule électrochimique.

Sur la Figure 43, nous représentons la chambre à vide posée sur son socle prêt à recevoir la cellule électrochimique. Ce socle est équipé d'une petite vanne latérale qui permet tout d'abord, quand on met en place la cellule électrochimique et avant d'ouvrir la vanne d'isolation de la chambre à vide, de mettre sous vide la partie supérieure de la cellule située sous la vanne de fermeture de la chambre. Il est possible de purger rapidement ce volume d'air avant d'ouvrir la vanne et de permettre à l'argon 5N qu'on aura introduit dans la chambre à vide de remplir le volume au dessus de la cellule. Dans un deuxième temps, cette petite vanne latérale permet la sortie de l'argon durant les mesures électrochimiques. On a ainsi un flux dynamique d'argon 5N dans toute la chambre à vide qui limitera la pollution pendant les mesures électrochimiques et maintiendra des conditions de vide permettant le retour de l'échantillon vers l'UHV.

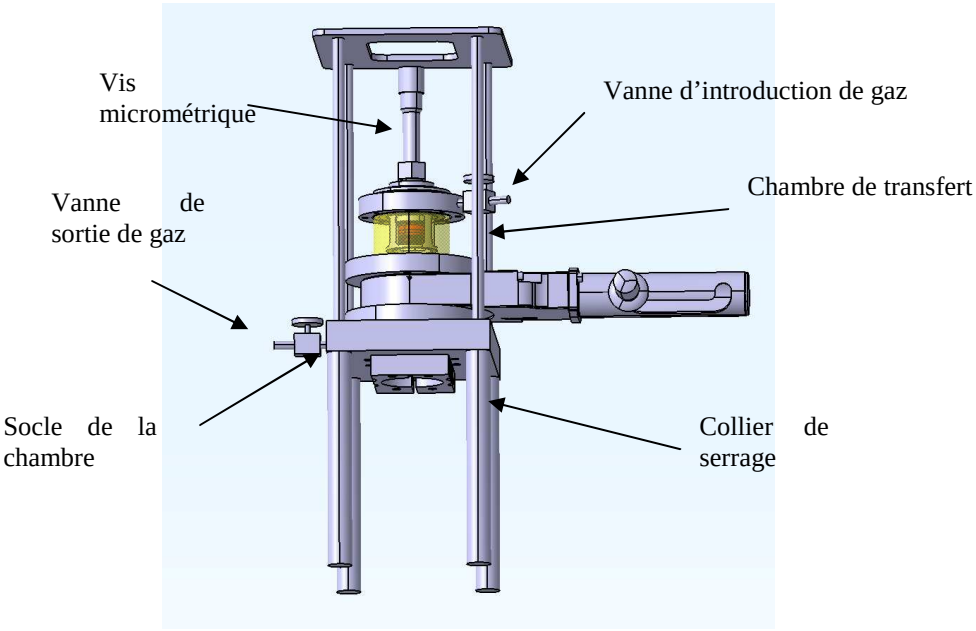



**Figure 43: Schéma de la chambre de transfert sous vide monté sur son socle.**

### II.2.2 Mesure du vide dans la chambre d'accueil

Afin de limiter le poids de l'ensemble et l'encombrement apporté par les connexions électriques et les boitiers d'alimentation, nous n'avons pas souhaité munir cette chambre d'un système de pompage ni même d'une jauge à vide. Nous avons néanmoins défini un protocole de test permettant de vérifier que la pression statique dans la valise de transfert ne dépasse pas la gamme des $10^{-5}$ Torr pendant les quinze minutes nécessaires pour son transfert vers le milieu liquide. La Figure 44 montre un schéma de la chambre de transfert raccordée horizontalement à la chambre d'accueil qui équipe notre système UHV. Cette chambre d'accueil, au centre du schéma, sert aussi de sas d'introduction des échantillons : elle porte une canne en position verticale qui permet de transférer l'échantillon vers les autres chambres UHV et une canne horizontale qui permet de transférer le molyblock (représenté sur son embout de canne au centre du sas) vers la valise de transfert à gauche. Une jauge de pression

de type Penning équipe le sas et permet de mesurer la pression de l'ensemble valise et sas lorsque la vanne de la valise est ouverte.

La Figure 45 représente l'évolution de vide statique de la chambre de transfert lorsque le système de pompage turbomoléculaire du sas est fermé par une vanne. Nous avons également, pour le besoin des mesures de vide, modifié légèrement le montage de la valise pour y inclure une deuxième jauge Penning et comparé la mesure de cette jauge avec l'autre jauge dans différentes configurations d'ouverture et de fermeture de la vanne d'isolation de la valise.

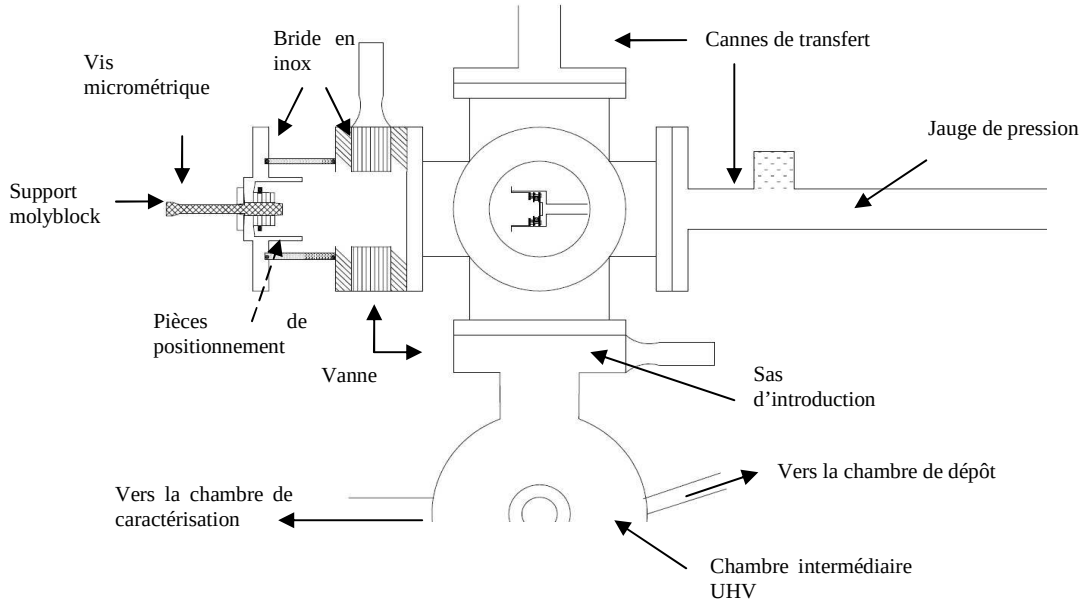



**Figure 44: Schéma de la chambre de transfert montée sur la chambre intermédiaire.**

On note que si la chambre de transfert est ventilée au préalable par de l'azote (Air Liquide qualité U) puis pompée jusqu'à une pression de $4x10^{-7}$ Torr - ce qui correspond à l'utilisation habituelle de notre sas d'introduction - la pression remonte lorsque l'on supprime le pompage à $1x10^{-4}$ Torr en moins de 5 minutes puis à $1x10^{-3}$ Torr après 20 minutes (carrés sur la Figure 45). En revanche, si la chambre est préalablement légèrement étuvée de façon à éliminer une partie importante de l'eau absorbée (étuvage à une température inférieure à 100°C pendant une nuit), la pression dépasse la valeur de $1x10^{-4}$ Torr seulement au bout de quarante minutes (diamants sur la Figure 45). Nous en concluons qu'un étuvage, même léger, est important pour conserver un vide correct en conditions statiques lors du transfert de l'échantillon vers la paillasse.

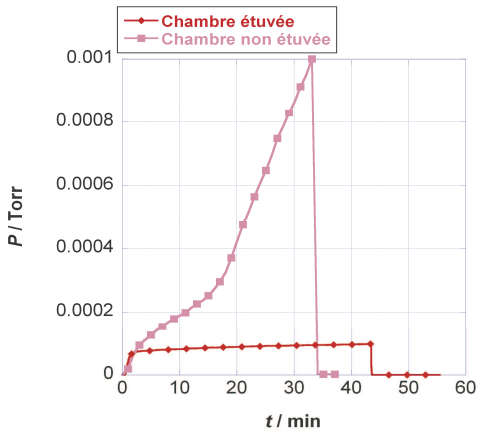



**Figure 45: Evolution dans le temps de la pression dans la chambre de transfert préalablement légèrement étuvée (diamants) ou non (carrés).**

## II.3 Montage et protocole expérimental

### II.3.1 Conception de la cellule électrochimique

Les matériaux utilisés dans la fabrication de la cellule doivent être résistants aux attaques acides. Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou le verre sont les matériaux généralement utilisés en électrochimie, mais ces deux matériaux sont très fragiles mécaniquement. Le polytrifluorocholoéthyléne (PCTFE), encore connu sous l'acronyme KELF®, possède des propriétés chimiques comparables au PTFE mais il est beaucoup plus résistant mécaniquement et donc facilement usinable. C'est ce matériau qui constitue le corps de la cellule électrochimique. Pour assurer l'étanchéité du circuit électrolytique, tous les joints utilisés dans l'assemblage de la cellule et des tuyaux sont en Kalrez®, fournis par Dupont Performance Elastomères. Ils présentent une grande résistance aux produits chimiques, même à des températures élevées. Les tuyaux utilisés dans le montage sont en PTFE et les fils de platine sont de qualité 3N.

Les conditions principales qui ont défini le cahier des charges sont les suivantes :

* Circulation de l'électrolyte pendant l'expérience avec débit réglable.
* Pas d'exposition des bords de l'échantillon à l'électrolyte.
* Pas d'exposition des parois de la chambre de transfert aux vapeurs d'acide.

La Figure 46 montre un plan éclaté de la cellule électrochimique réalisée.

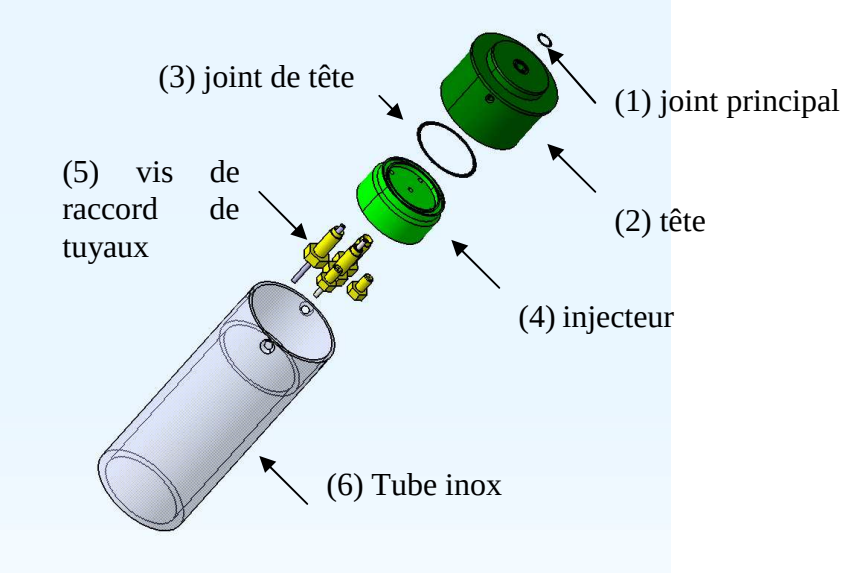



**Figure 46: Plan de la première cellule électrochimique réalisée.**

Cette cellule est composée de deux pièces principales : la tête (2) et l'injecteur (4). La partie haute de la tête de cellule électrochimique a été pensée et réalisée d'une façon très précise pour garantir l'alignement de l'échantillon et du joint principal (pièce 1 dans la Figure 46) et donc l'étanchéité de l'ensemble cellule-échantillon durant les mesures électrochimiques. Lors de la mise en place de la cellule, la tête de la cellule électrochimique est guidée dans la pièce de centrage de la valise qui assure cette fonction (pièce 6 dans la Figure 42). L'injecteur (4) est la partie basse de la cellule électrochimique. Il sert à raccorder les tuyaux permettant la circulation de l'électrolyte, la contre-électrode et l'électrode auxiliaire (5) au moyen de vis en KELF® munies de joints Kalrez®. Le tuyau d'entrée du liquide électrolytique est positionné au centre de l'injecteur. Un autre tuyau sert pour la sortie du liquide ; il est positionné sur le coté de l'injecteur. La circulation de liquide est alors assurée au moyen d'une pompe péristaltique. De plus, deux fils de platine servent l'un de contre-électrode et l'autre d'électrode auxiliaire, afin de mesurer le courant de réaction électrolytique selon un schéma de filtrage capacitif classique. Pour raccorder les fils et les tuyaux, on utilise des vis creuses, serrées à la base de l'injecteur. L'étanchéité entre l'injecteur et les deux fils de platine est réalisée par deux cônes en PTFE. L'étanchéité entre les tuyaux et l'injecteur est réalisée par des joints en Kalrez®.

### II.3.2 Tests préliminaires

La configuration du montage électrochimique est schématisée sur la Figure 47. Un ballon (1) sert de réservoir d'électrolyte. Ce ballon est connecté à un robinet à trois voies (2) par un tuyau en PTFE. Au niveau du robinet sont connectées l'électrode de référence (3) et l'entrée de la cellule (4). Au niveau de la cellule, le tuyau assurant la sortie de l'électrolyte est connecté à un deuxième robinet à trois voies (5). Sur la deuxième voie de ce robinet, on connecte une pompe péristaltique (8) qui sert à faire circuler l'électrolyte pendant les mesures électrochimiques. L'électrolyte est finalement rejeté dans un ballon (9). Sur la troisième voie du robinet (5), une pompe à vide (7) est connectée et sert à créer un vide dans la partie de système compris entre les robinets (2) et (5) avant toute injection de liquide. Par sécurité, un ballast à double parois (6) est installé entre le robinet (5) et la pompe à vide afin d'éviter que l'acide n'atteigne ni endommage la pompe à vide.

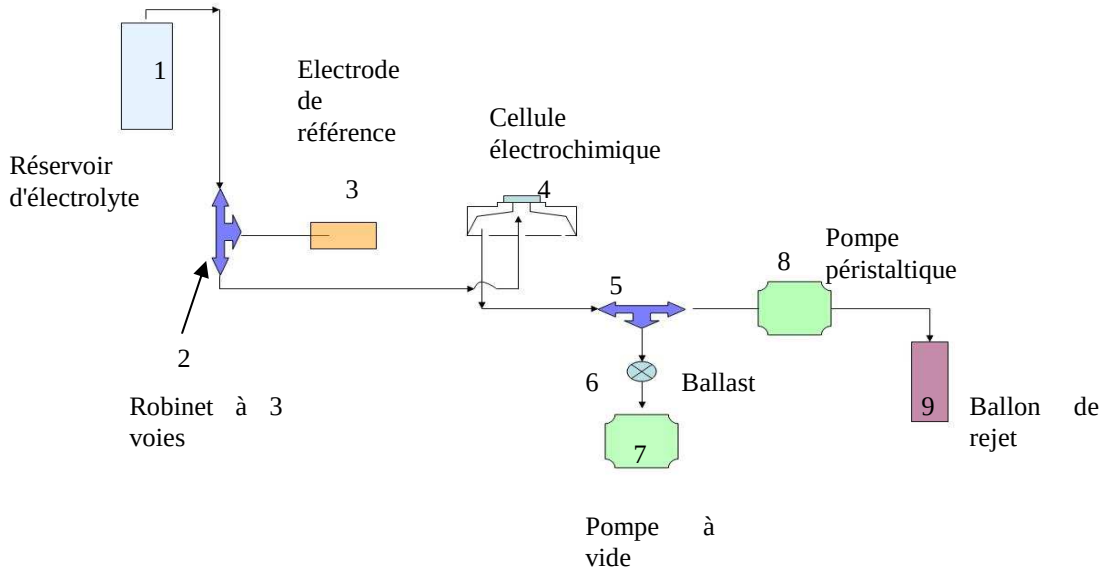



**Figure 47: Schéma représentatif du montage électrochimique utilisé dans cette étude.**

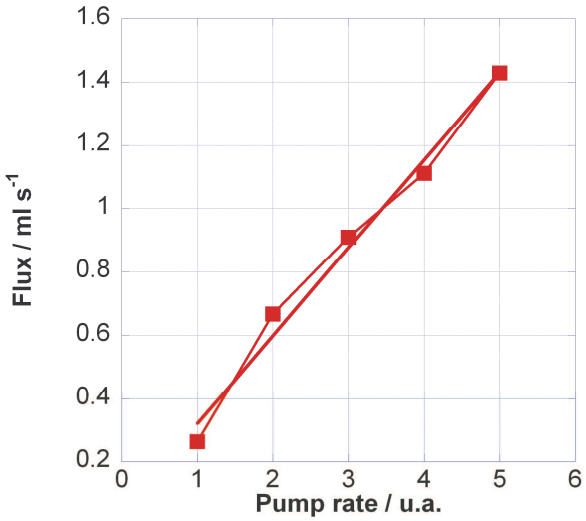



**Figure 48: Mesure du débit en fonction de la vitesse de rotation de la pompe (carrés).**

On s'assure tout d'abord de l'étanchéité et du bon remplissage du circuit en utilisant de l'eau MQ. Pendant ce test, l'échantillon est remplacé par une lame de verre. En premier lieu, une dépression est créée entre les 2 robinets (2) et (5), puis on introduit de l'eau MQ qui remplit instantanément l'espace pré-vidé. Dans cette configuration, nous avons souvent observé des bulles piégées sur la lame de verre. Il a été très difficile d'éliminer ces dernières une fois crées même avec un flux de circulation du liquide très rapide. En basculant la cellule "tête-en-bas", de façon à ce que la lame de verre soit placée au dessous, nous n'avons plus observé de bulle sur la lame lors de l'introduction de l'électrolyte. Nous avons donc retenu ce principe d'une configuration "tête-en-bas" pour les mesures électrochimiques. Le débit de l'électrolyte a été mesuré pour différentes vitesses de rotation de la pompe péristaltique, tout en surveillant l'absence de bulle (Figure 48).

### II.3.3 Préparation des mesures électrochimiques.

Préalablement aux mesures électrochimiques, la cellule électrochimiques, ses accessoires (les vis et les fils de platine) ainsi que la verrerie (fioles) et les pinces en PTFE utilisées pour les mesures sont trempés dans un cristallisoir rempli avec de l'acide de Caro durant une douzaine d'heures. Les joints en Kalrez® sont nettoyés à l'acide de Caro puis rincés à l'eau chaude dans un bécher d'eau MQ. De la même façon, les tuyaux sont reliés à l'aide d'un raccord en verre pour former un circuit fermé rempli par de l'acide de Caro.

Trois heures avant les mesures électrochimiques, tous les accessoires constituant le montage sont abondamment rincés par de l'eau de qualité MQ. De plus, afin d'éliminer toute trace de pollution organique présente à la surface de la contre-électrode et de l'électrode auxiliaire, on effectue une pyrocatalyse en les plaçant dans une flamme de $H_2$ puis en effectuant une trempe dans de l'eau MQ. La cellule est alors mise en place et son étanchéité testée avec une lame de verre à la place de l'échantillon. Pour cela, on fait le vide dans tout le circuit compris entre les robinets (2) et (5) de la Figure 47, puis on coupe le pompage et on vérifie que la lame de verre reste fermement maintenue par le vide. Si la cellule est bien étanche, on laisse l'ensemble sous vide jusqu'au l'arrivée de l'échantillon. Une heure avant l'arrivée de l'échantillon, l'eau MQ contenue dans le ballon est remplacée par la solution électrolytique fraichement préparée et dégazée pendant une heure.

### II.3.4 Protocole de transfert

L'échantillon, stocké sous une pression de quelques $10^{-10}$ Torr est transféré dans la valise et transporté vers la paillasse. Quelques minutes avant l'arrivée de la chambre de transfert, le circuit est rempli d'électrolyte jusqu'au robinet (2), y compris la chambre de référence (3) où l'électrode de référence est mise en place. Lorsqu'arrive la valise, le raccord de gaz Argon est mis en place sur la valise et le tuyau d'injection est purgé par une pompe à vide. Pendant ce temps, la cellule est montée sous la vanne principale de la chambre et le tube de guidage en inox est bloqué avec le collier de serrage (Figure 49). On pompe la zone inférieure entre la cellule et la vanne principale via la vanne de sortie. Quand cette zone est pompée, on laisse la vanne de sortie à peine ouverte, on arrête la pompe à vide, l'Argon de qualité 5N est introduit dans la valise et on ouvre la vanne principale. L'argon s'échappe alors par la vanne de sortie et on maintient une circulation d'argon à une surpression de 0,2 bar pendant la durée des mesures électrochimiques.

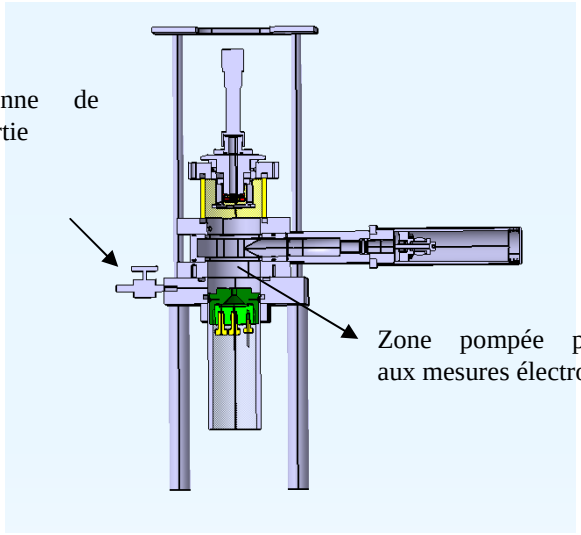



**Figure 49: Schéma représentatif de l'étape de pompage de la zone située entre la cellule et la vanne à tiroir via la vanne de sortie**

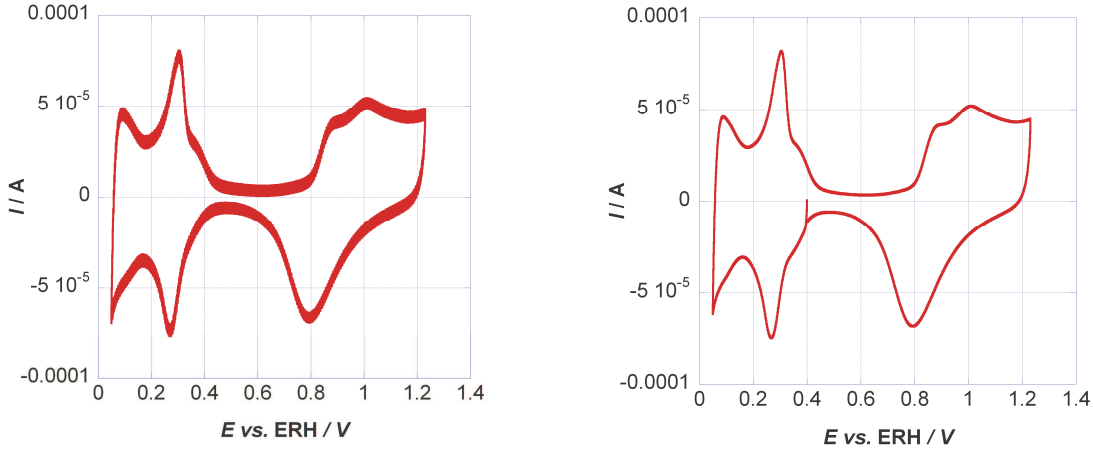
La cellule électrochimique est alors amenée au contact physique avec l'échantillon, contact effectif sur le joint Kalrez®. L'ensemble de la cellule avec ses tuyaux étant pompé par une pompe à vide, l'étanchéité du contact peut se vérifier en écoutant le changement de régime de la pompe (chute de pression lorsque le contact étanche est réalisé). On rappelle qu'une tige a été amenée sur la surface arrière de l'échantillon au moyen d'une vis micrométrique de façon à assurer une contre-réaction à la poussée du joint sur la surface avant : l'échantillon ne bouge pas et on ne risque pas de casser les fils de maintien. Pour éviter que des bulles se forment sur la surface de l'échantillon lors de l'introduction du liquide, on retourne la chambre de transfert tête-en-bas. La connexion électrique de l'électrode de travail est raccordée à la bride supérieure, qui est au même potentiel que l'échantillon. Les connexions pour la contre-électrode, l'électrode auxiliaire et l'électrode de référence sont effectuées. Grâce au potentiostat, on applique un potentiel compris dans la zone de la double couche ($E$ = 0,1 V *vs.* ERH) et on introduit l'électrolyte par le robinet (2) de la Figure 47. Si on n'a pas de fuite, le liquide emplit très rapidement le circuit jusqu'au robinet (5) de la Figure 47. On utilise alors la pompe péristaltique pour faire circuler l'électrolyte avant d'effecteur la première voltampérométrie cyclique.

## II.3.5 Illustration de quelques problèmes rencontrés lors des mesures électrochimiques et leur solution

### *II.3.5.1 Bruit électromagnétique*

L'inconvénient principal de notre système est qu'une grande masse métallique est connectée au potentiostat. Cette masse constitue une antenne qui peut capter le bruit électromagnétique ambiant. La Figure 50 montre un exemple de ce type de perturbation lors de l'enregistrement d'un voltampérogramme sur une surface Pt(100). La courbe de la Figure 50.a a été obtenue après 10 cycles de balayage en potentiel entre 0,05 et 1,23 V. Le niveau de bruit est très élevé et diminue lorsqu'on connecte le corps de la chambre à la terre du potentiostat, ainsi qu'on peut le voir dans la Figure 50.b. On note enfin que l'électrode

auxiliaire, boule de platine reliée en parallèle à l'électrode de référence à l'aide d'un pont de capacités, permet aussi d'atténuer grandement le bruit électromagnétique environnant.

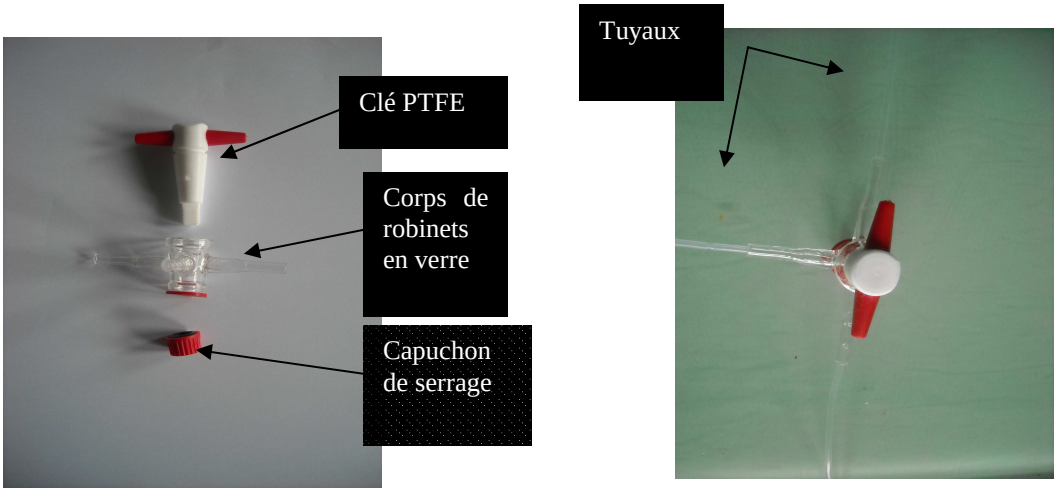



**(a)** **(b)**

**Figure 50: Réduction du bruit électromagnétique dans le voltampérogramme d'une surface Pt(100) enregistré dans $H_2SO_4$ 0,1 M à une vitesse de balayage $\nu_b$ = 100 mV $s^{-1}$ avant (a) et après (b) raccord de la chambre à la terre du potentiostat.**

### *II.3.5.2 Contamination par l'air ambiant*

Au cours de ce travail, nous avons testé plusieurs types de robinets trois voies. Nous avons d'abord travaillé avec des robinets en verre possédant une clé PTFE placée sur les rodages coniques du corps en verre. Les tuyaux PTFE sont raccordés par pression sur les embouts du robinet et l'étanchéité est assurée par la pression capillaire du film électrolytique piégé entre le diamètre interne du tuyau PTFE et le diamètre externe du tube de raccord en verre.




**(a)** **(b)**

**Figure 51: Premier type de robinets trois voies testé : (a) les différentes parties du robinet en vue éclatée (b) les tuyaux connectés au robinet une fois assemblés.**

L'inconvénient principal de ce type de robinet (facilement nettoyable) réside dans leur faible étanchéité. Ainsi lorsqu'on fait circuler l'électrolyte à l'aide de la pompe péristaltique, un important courant de réduction de l'oxygène se superpose aux courants d'adsorption/ désorption de $H_{upd}$ (Figure 52). Cette hypothèse est confortée par le fait que le courant de réduction de l'oxygène augmente avec la vitesse de circulation de l'électrolyte, donc les variations de pression induites par la pompe péristaltique. On note aussi l'apparition de bruit causé par les fluctuations de la pression hydraulique, cette fois au voisinage des électrodes : la fréquence du bruit est en effet la même que la fréquence de rotation de la pompe péristaltique.

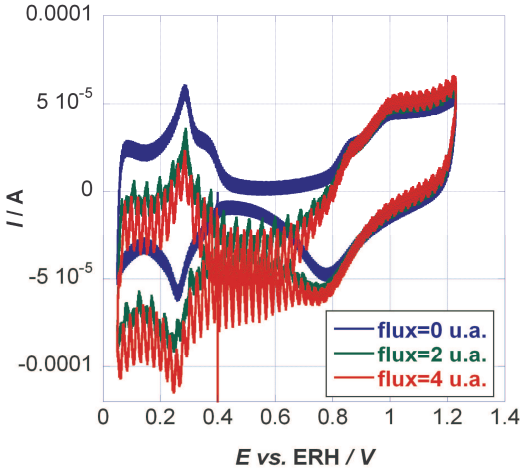
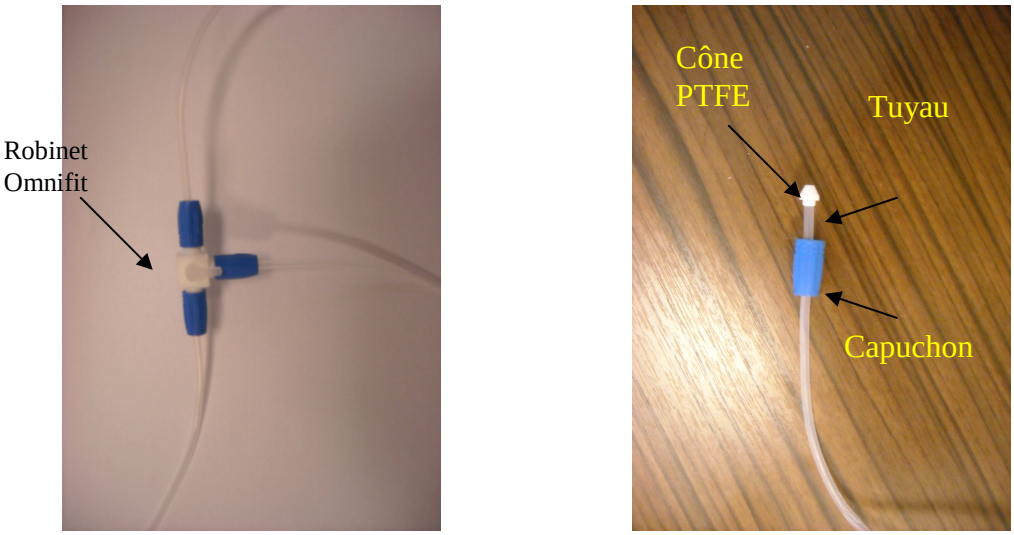



**Figure 52: Influence de la vitesse de circulation de l'électrolyte (en unités arbitraires) sur les voltampérogrammes pour une surface de Pt(100) enregistrés dans $H_2SO_4$ 0,5 M à une vitesse $\nu_b$ = 100mV $s^{-1}$.**

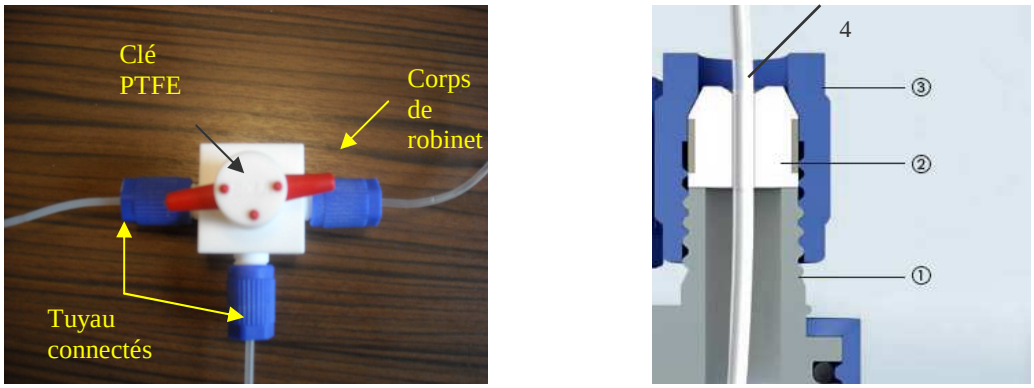
Nous avons donc testé un deuxième type de robinet trois voies fourni par Omnifit (Figure 53). Dans ce système tout en PTFE, l'étanchéité est assurée en insérant le tuyau d'alimentation en électrolyte dans un cône en PTFE. Un capuchon de serrage fixe alors le tuyau au corps du robinet. Ce mécanisme de serrage assure une très bonne étanchéité vis-à-vis de l'atmosphère extérieure. L'inconvénient réside dans le faible diamètre d'entrée (0,8 mm) qui restreint la conduction ionique : la mesure de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est alors considérablement perturbée. De plus, l'expérience nous a montré que des bulles de gaz formées dans le circuit électrolytique peuvent se trouver piégées dans le petit volume interne du robinet.




**(a)** **(b)**

**Figure 53: Robinet Omnifit (a) et le mécanisme permettant d'assurer l'étanchéité.**

Le dernier type de robinet testé est un robinet trois voies de Bioblock présenté sur la Figure 54. Ce robinet utilise un mécanisme similaire au système Omnifit : le tuyau est monté à l'aide d'une olive en PTFE et l'étanchéité est assurée en serrant l'olive avec un capuchon externe fileté. En pratique, nous avons trouvé que ce mécanisme de serrage assure une très bonne étanchéité. Le diamètre de passage du liquide dans la clé PTFE est aussi suffisant pour assurer une faible résistance d'électrolyte et limiter la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Nous avons utilisé ce type de robinet dans la plupart des expériences effectuées dans ce travail.

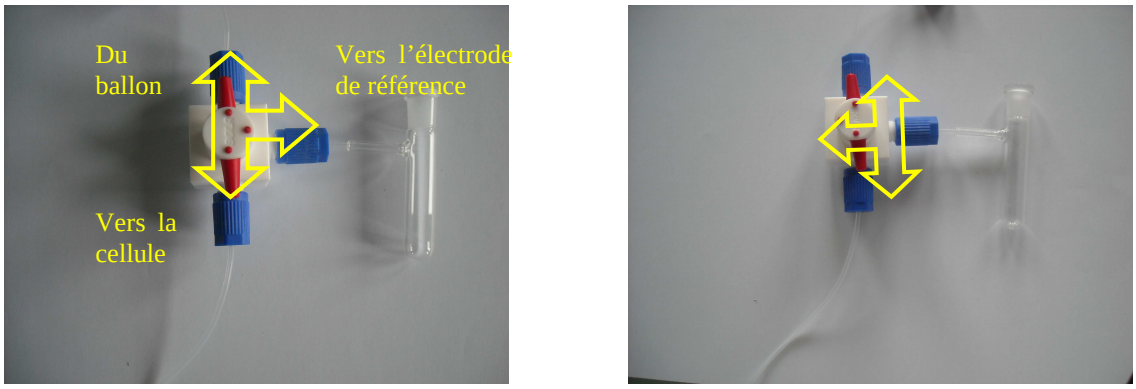



**(a)** **(b)**

**Figure 54: Robinet trois voies de Bioblock (a) et le mécanisme permettant d'assurer l'étanchéité (b): 1) corps du robinet, 2) olive en PTFE, 3) capuchon à vis 4) l'étanchéité est assurée sur la partie conique.**

Les expériences précédentes nous montrent qu'il est important de pouvoir minimiser la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. De la même façon, dans ce qui suit, nous montrons qu'il est important de contrôler de façon reproductible l'ouverture du robinet situé entre la cellule et l'électrode de référence. La position dite "ouverte" de ce

robinet est illustré sur la Figure 55.a, dans laquelle l'électrolyte dans la cellule est en communication avec l'électrolyte de l'électrode de référence. La position dite "fermée" est illustrée sur la Figure 55.b, où la conductivité ionique est assurée uniquement par le film de liquide piégé entre la clé et le corps du robinet.




(a) (b)

**Figure 55: Photographies illustrant les deux positions "ouverte" (a) ou "fermée" (b). Les flèches indiquent la position des canaux de circulation dans le robinet.**

### *II.3.5.3 Décalage de position de pics en manœuvrant le robinet*

La longueur de la colonne d'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est au maximum de 40 cm et le diamètre interne des tuyaux en PTFE utilisés pour réaliser la connexion est de 2 mm. Cette distance et la faible section de conduction génèrent une résistance entre les deux électrodes et créent une différence de potentiel par chute ohmique. La Figure 56 nous montre qu'il est important d'effectuer les expériences électrochimiques dans les mêmes conditions opératoires : on note très clairement que la résistance induite par le robinet augmente lorsque ce dernier est fermé (décalage de la position du pic "inhabituel" sur Pt(111) à $E$ = 0,5 V *vs.* ERH).

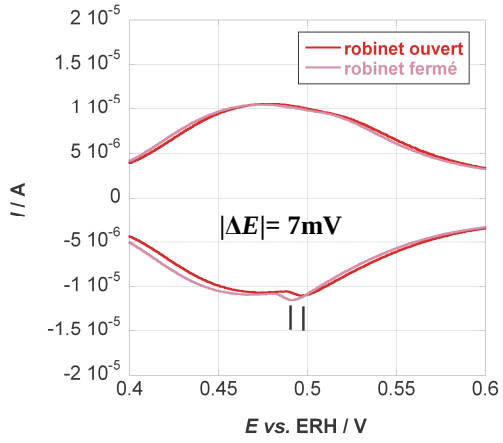



**Figure 56: Décalage de la position du pic "inhabituel" de Pt(111) enregistrée dans $H_2SO_4$ 0,1 M à une vitesse $v_b$ = 50 mV $s^{-1}$ lors de la fermeture du robinet trois voies placé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.**

### *II.3.5.4 Utilisation de joints Kalrez®*

Lors du retour de l'échantillon du milieu électrolytique vers le milieu UHV, il est important, lors du démontage (retrait) de la cellule électrochimique, que le joint assurant l'étanchéité de la cellule électrochimique demeure adhérent à la partie KELF et non à l'échantillon. Ce dernier ne doit pas non plus apporter de contamination extérieure à l'échantillon.

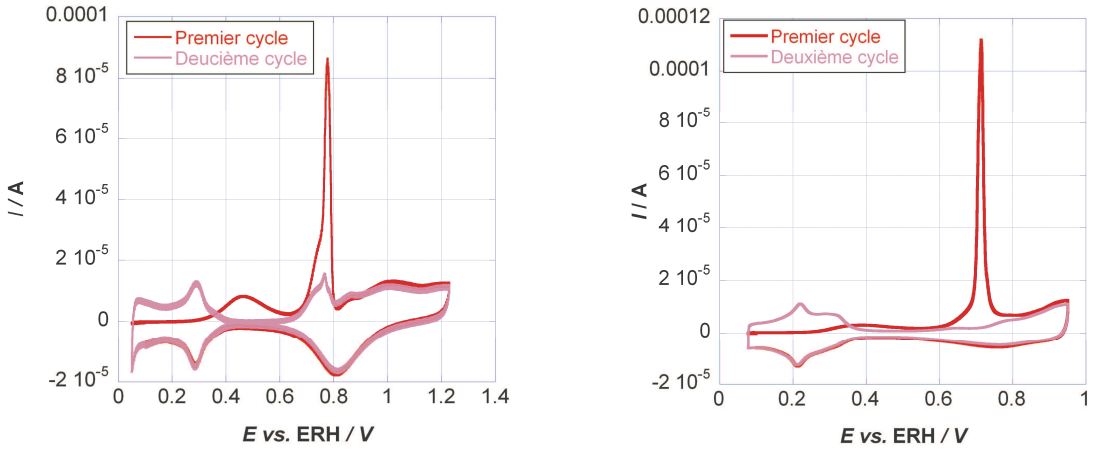
Tous les joints neufs en Kalrez® ont été plongés dans de l'acide de Caro pendant une heure. Puis ils ont été rincés avec de l'eau MQ et ont séjourné dans un bain aux ultrasons pendant deux heures. Entre les expériences électrochimiques, les joints sont conservés dans de l'eau MQ. Avant chaque expérience, les joints sont nettoyés dans de l'acide de Caro pendant une courte durée puis rincés abondamment avec de l'eau MQ. Dans les premières expériences et par souci de propreté, le joint était transféré au dernier moment d'un bécher rempli d'eau à son emplacement sur la cellule électrochimique (gorge en (1) sur la Figure 46). Dans ces conditions, il est apparu que le joint restait fixé sur l'échantillon lors du démontage de la cellule électrochimique, ce qui empêchait tout retour vers l'ultra-haut vide. Il est probable qu'un film capillaire se forme entre le joint, humide au moment du montage, et la surface du monocristal. Lors du retrait de la cellule, la pression capillaire maintient le joint sur le monocristal. Ce problème a été résolu en séchant le joint avant de l'insérer dans la gorge.

Par ailleurs, lors des premières utilisations des joints Kalrez®, les analyses XPS menées après les mesures électrochimiques ont relevé des traces de fluor sur les monocristaux. Au bout de plusieurs utilisations, cette contamination a aussi disparu et nous avons soigneusement conservé le même joint pour les expériences suivantes. Les joints neufs ont donc tendance à "dégorger" ou à se déliter (sans doute des défauts de mise en forme) et il est important d'utiliser des joints qui ont déjà « travaillé ».

### *II.3.5.5 Purge de la cellule*

Le volume de la cellule est petit (environ 12 ml). Cependant, nous avons rencontré beaucoup de difficultés en essayant de renouveler rapidement l'électrolyte. Ceci apparaît notamment dans les expériences dites de « CO stripping », où l'on sature la surface en monoxyde de carbone (CO) en l'exposant à une solution saturée en CO puis, une fois la surface saturée en CO, on purge le liquide en le remplaçant par un électrolyte sans CO. En pratique, près d'un litre d'électrolyte saturé par l'argon est nécessaire pour effectuer un rinçage satisfaisant.

La Figure 57 montre les deux premiers balayages voltampérométriques (le premier est en rouge et le deuxième en rose) réalisés juste après le CO stripping après que 500 ml (a) ou 750 ml (b) d'électrolyte ont été utilisés pour purger la cellule électrochimique des molécules de CO initialement présentes. On remarque, sur le deuxième balayage en rose de la Figure 57.a, un petit pic d'électrooxydation de CO vers 0,75 V *vs.* ERH qui démontre que du CO s'est réabsorbé entre les deux balayages. Ce type de comportement est typique de la présence de molécules de CO dans la cellule électrochimique et donc de l'inefficacité de l'étape de purge. Ce comportement n'est plus présent lorsque la quantité d'électrolyte utilisée est supérieure à 750 ml (Figure 57.b).




**(a)** **(b)**

**Figure 57: Voltampérogrammes d' électrooxydation d'une monocouche de CO prélablement adsorbée à la surface d'un électrode Pt(100) enregistrés dans une solution $H_2SO_4$ 0,1 M à un vitesse $v_b$ = 100 mV $s^{-1}$ après une purge incomplète de la cellule (a), après une purge complete de la cellule électrochimique (b). Pré-adsorption à *E* = 0,1 V *vs.* ERH (6 min).**

Avec la configuration expérimentale présentée dans la Figure 47, la saturation de l'électrolyte contenu dans le ballon réservoir nécessite une heure et il faut compter ensuite trente minutes supplémentaires pour purger la cellule électrochimique. Pour accélérer ce processus, un deuxième ballon (2) rempli avec de l'électrolyte saturé en CO a été ajouté au montage expérimental. Dans cette configuration (Figure 58), le robinet (3) sélectionne soit le ballon (1) soit le ballon (2), ce qui permet d'effectuer un CO stripping en 45 minutes.

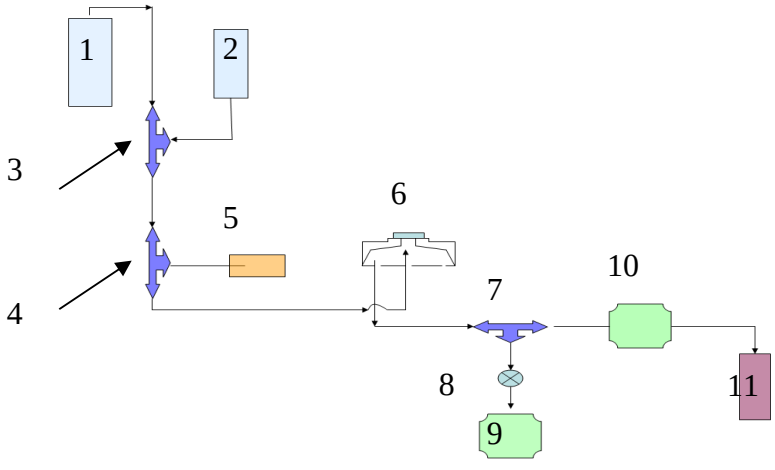



**Figure 58: Schéma du montage expérimental permettant d'effectuer rapidement des mesures électrochimiques.**

Un deuxième prototype de cellule a été conçu pour améliorer les performances de l'ensemble : le volume de liquide dans la cellule a été réduit à 100 µl et la forme du cœur de la cellule a été optimisée afin de raccourcir la durée de l'étape de purge. Nous avons par

ailleurs usiné un retour dans la gorge en PTFE de la cellule, qui accueille le joint en contact avec l'échantillon, de façon à maintenir ce dernier fixé sur la cellule électrochimique lors du démontage de la cellule électrochimique (étape dite de "retrait"). La Figure 59 montre le schéma de ce deuxième prototype. Le corps de la cellule est fait d'une seule pièce et seulement deux filetages permettent de fixer les tuyaux d'entrée et de sortie de l'électrolyte. Tous les fils de platine ont une pureté 5N. La contre-électrode est passée dans le tuyau PTFE d'entrée de l'électrolyte tandis que le fil de la quatrième électrode est passé dans le tuyau PTFE de sortie de l'électrolyte. L'assemblage de la cellule est optimisé et le nombre de joints a été diminué.

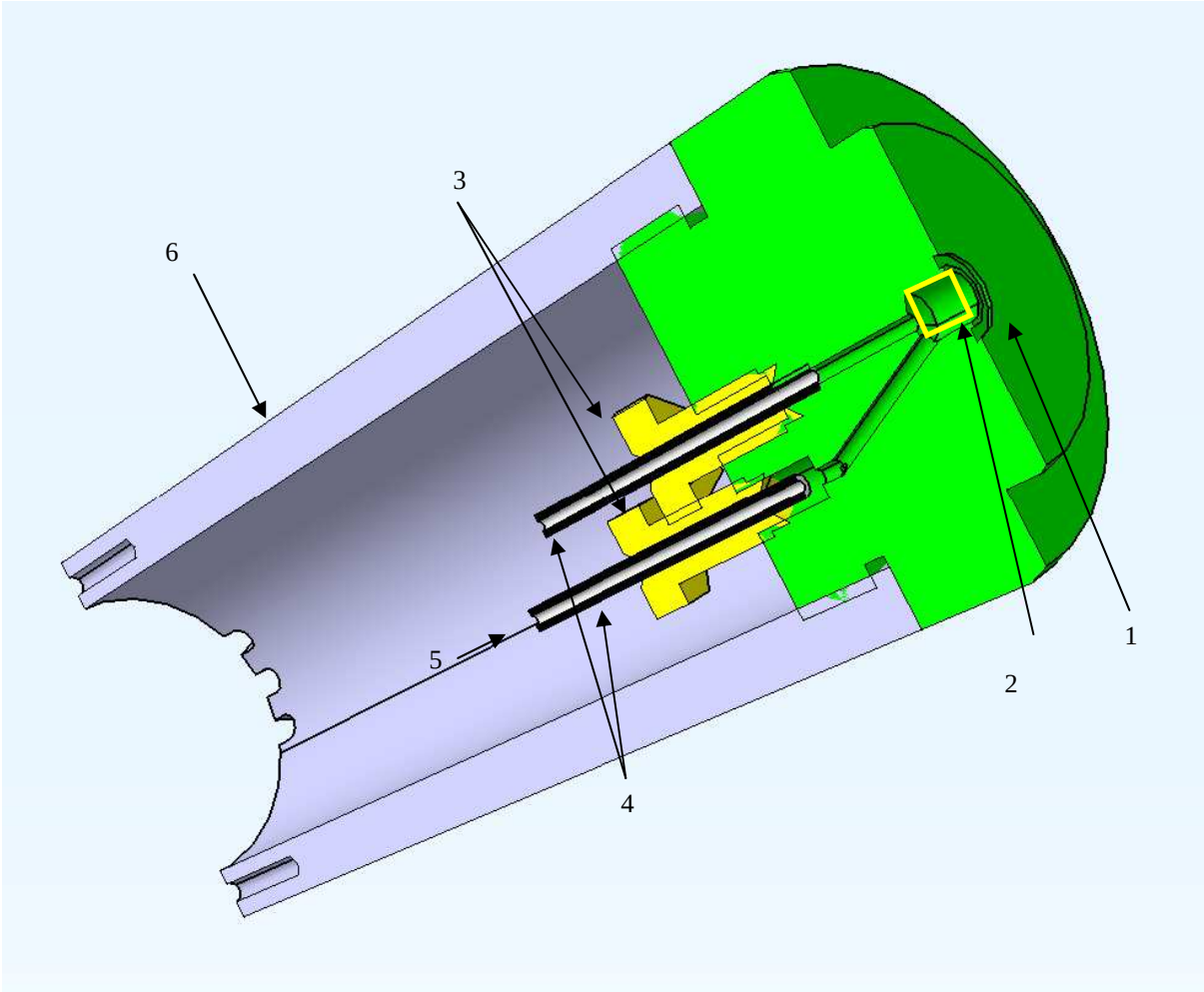



**Figure 59: Schéma de la deuxième cellule monobloc (1) conçue pour optimiser la purge de l'électrolyte et montée sur son tube en aluminium (6). Le volume interne de la cellule est ultra-compact (2).**

En pratique, il s'est avéré très difficile de purger efficacement la cellule avec ce système : après un CO stripping, les voltampérogrammes ont révélé systématiquement la présence de CO ré-absorbé sur l'échantillon. Nous pensons que des molécules de CO restent piégées dans les raccords utilisés, sans doute dans le volume cerclé de rouge sur la Figure 60, car ce volume est mal renouvelé lors de la circulation du liquide. De plus, il est possible que la petite taille de la cellule facilite la présence de turbulences qui piègent des molécules de CO dans des "bras morts" du volume.

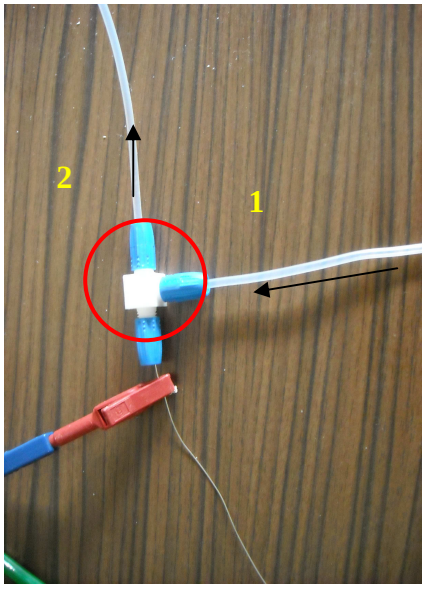



**Figure 60: Raccords PTFE en T utilisés dans la deuxième cellule électrochimique pour réaliser la connexion électrique tout en préservant l'étanchéité du circuit de liquide. (1) vers la réserve d'électrolyte et (2) vers la cellule électrochimique.**

## II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la chambre de transfert réalisée dans le cadre de la thèse. Nous avons détaillé deux prototypes de cellule conçus pour réaliser les mesures électrochimiques. Les deux cellules ont été testées et un protocole de transfert, du milieu UHV vers le milieu électrolytique, a été défini. Afin de comparer les mesures électrochimiques, dans ce qui suit, nous présenterons uniquement des expériences réalisées sur le premier modèle de cellule.

# Chapitre III. Tests électrochimiques préliminaires sur des surfaces Pt(100) et Pt(111)

Afin de nous assurer de la propreté de nos mesures nous avons réalisé des expériences sur des surfaces Pt(100), Pt(111) et Pt(211) car elles possèdent une "signature" électrochimique caractéristique de l'état de surface.

## III.1 Elaboration de Pt(111), Pt(100) et Pt(211) sous UHV

Les surfaces de Pt (100), Pt(111) et Pt(211) ont été préparées en effectuant des cycles classiques de bombardement ionique suivis de recuits rapides. Le bombardement ionique utilise des ions $Ar^+$ pendant que l'échantillon est porté à une température de 300°C. Les paramètres principaux pour la partie ionique sont les suivants :
- tension d'accélération : 600 V.
- courant échantillon : 2,8 µA (mesuré sans cage de Faraday).
- angle d'incidence : normal à l'échantillon.
- pression d'argon : 5 x $10^{-5}$ Torr.

Après un bombardement de 15 minutes, nous réalisons un recuit rapide (flash) du cristal à $T$ = 900°C.

## III.2 Caractérisation structurale de Pt(111)

### III.2.1 Caractérisation *in situ* LEED et XPS

La figure de diffraction LEED présentée sur la Figure 61 et le spectre XPS de la Figure 62, obtenus sur la surface Pt(111) après plusieurs cycles, montrent que la surface est de bonne qualité cristallographique et sans contamination notable.

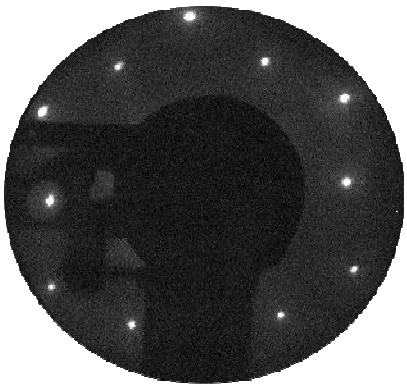


**Figure 61: Figure de diffraction LEED obtenue à 197 eV sur Pt(111).**

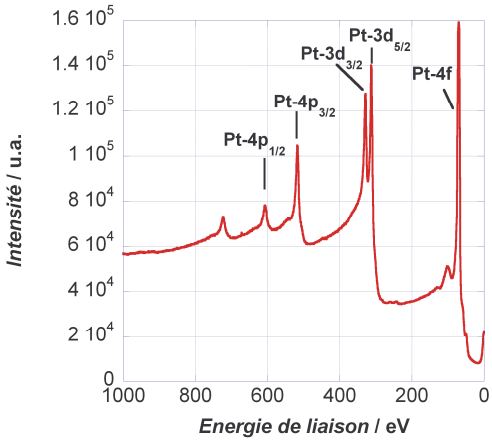



**Figure 62: Spectre XPS typique obtenu sur une surface Pt(111).**

### III.2.2 Caractérisation *exsitu* STM

Afin d'avoir un ordre de grandeur de la taille des terrasses sur les monocristaux que nous avons ainsi préparés, une surface Pt(111) a été préparée sous UHV selon la méthode standard décrite ci-dessus, puis sortie du bâti UHV et examinée rapidement à l'air par microscopie à effet tunnel STM. La Figure 63 montre la présence de terrasses et de marches atomiques. Les largeurs des terrasses observées en STM sont du même ordre de grandeur que les terrasses observées par Kibler *et coll.* [36] : il est probable que ces terrasses soient suffisamment larges pour permettre l'absorption et la reconstruction des ions hydrogénosulfates, entrainant la signature électrochimique caractéristique que nous verrons de fait plus loin.

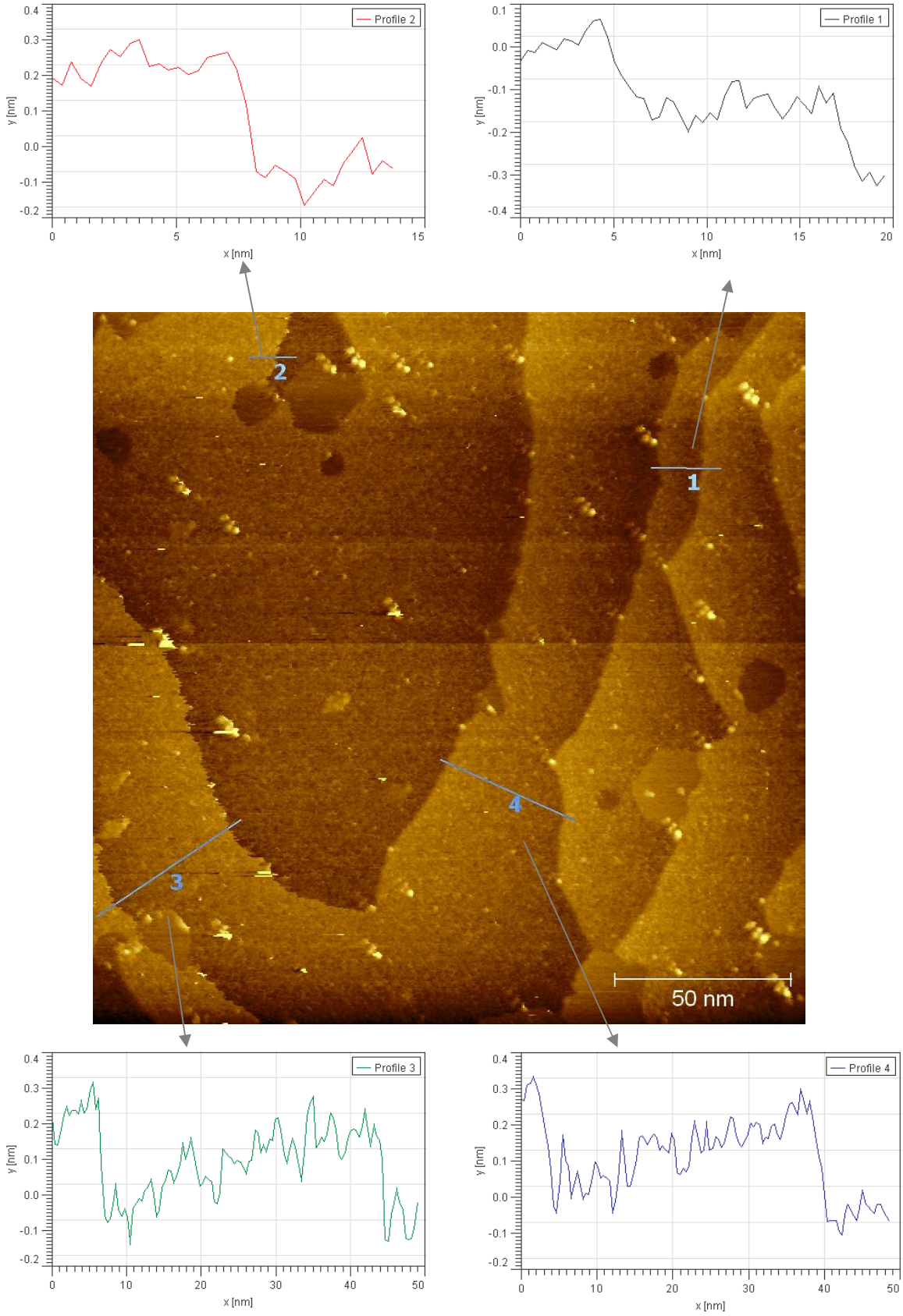



**Figure 63: Image STM (200 nm x 200 nm) d'une surface Pt(111) montrant des terrasses et des marches de hauteur monoatomique. Les encarts indiquent les profils de hauteurs mesurés à quatre positions sur l'image STM.**

# III.3 Adsorption/ désorption de petites molécules (H, CO) sur Pt(111), Pt(100) et Pt(211)

## III.3.1 Sur des surfaces Pt(111) préparées sous UHV

Dans la Figure 64, nous présentons le voltampérogramme standard d'une électrode Pt(111) en milieu acide sulfurique 0,1 M $H_2SO_4$ enregistré à 50 mV $s^{-1}$. Nous distinguons cinq régions de potentiels :

* 0,05 < *E* < 0,30 V *vs.* ERH dans laquelle le courant est quasi-constant sur la gamme de potentiel. Cette particularité est unique de la face (111) du platine et laisse penser que les ions $H^+$ s'adsorbent selon une isotherme de Temkin (région I, autrement nommé « état habituel »)
* 0,30 < *E* < 0,40 V *vs.* ERH, où une légère augmentation du courant est présente (région II, également nommée « état inhabituel »)
* 0,45 < *E* < 0,50 V *vs.* ERH, où l'on note une brusque augmentation du courant donnant lieu à un pic fin et étroit ("spike" ou pic III)
* 0,50 < *E* < 0,85 V *vs.* ERH, où l'on observe un pic IV irréversible.

La coulométrie associée aux pics I et II est de 165 µC $cm^{-2}$ en se déplaçant vers les bas potentiels et de 159 µC $cm^{-2}$ dans le sens opposé [37]. Le pic II est classiquement associé à l'adsorption/ désorption des anions, sulfates ou hydrogénosulfates et possède une coulométrie de 91 µC $cm^{-2}$. La charge totale des deux pics, répartie pour deux tiers dans le pic I et un tiers dans le pic II, correspond au transfert d'un électron par atome de platine situé sur la surface Pt(111). Dans la région de potentiel 0,45 < *E* < 0,50 V *vs.* ERH, le pic III apparaît vers 0,5 V *vs.* ERH. Il est attribué à la transition ordonnée/désordonné des ions (bi)sulfates adsorbés sur le Pt(111). Le pic IV, est situé à des potentiels supérieurs à 0,6 V *vs.* ERH. A partir de ce potentiel, l'eau est dissociée sur la surface de Pt(111) :

$$H_2O + Pt \Leftrightarrow Pt - OH + H^+ + e^- \qquad \text{Eq. (III-1)}$$

Par opposition aux pics I, II et III, le pic IV est irréversible et il a deux formes différentes, qui dépendent du sens de balayage (vers les potentiels positifs ou négatifs), ce qui exclue la possibilité d'une simple réaction d'adsorption en une étape. Les pics III et IV dépendent fortement du taux de contamination présent dans la solution et de la présence ou non de défauts sur la surface de platine. Un résumé des conclusions dérivées dans la littérature est présenté sur la Figure 64.

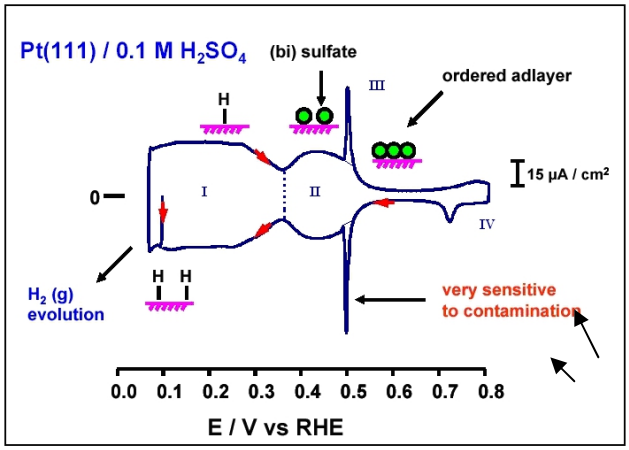



**Figure 64: Voltampérogramme d'une surface Pt(111) en milieu acide sulfurique $H_2SO_4$ 0,1 M, $\nu_b$ = 50 mV $s^{-1}$. D'après [38].**

Le pic III ou "spike" qui apparaît à 0,5 V *vs.* ERH a beaucoup attiré l'attention des électrochimistes et a donné lieu à diverses interprétations. Dans les années 1980, il était attribué à l'adsorption/désorption d'hydrogène fortement lié sur des défauts (agrégats et adatomes) présents à la surface [39]. On pensait alors que ces derniers étatient introduits pendant le traitement thermique de l'échantillon et en particulier lors de son refroidissement dans un gaz neutre. Cette interprétation a été contredite par Aberdam *et coll.* [25] qui ont montré par LEED qu'un balayage de potentiel jusqu'à 1,4 V *vs.* ERH génère de nombreux défauts de surface, induit par la pénétration d'oxygène sous la couche d'extrême surface, par un processus nommé "place exchange" [40]. Ceci conduit à la formation de défauts cristallographiques qui rendent la surface plus rugueuse à l'échelle atomique et entraîne la disparition des pics III et IV. Ces résultats ont par la suite été confirmés par Wagner *et coll.* [41].

Jaaf-Golze *et coll.* [42] ont effectué des mesures voltampérométriques en faisant varier soit le pH soit les concentrations des espèces chimiques présentes en solution. Ils ont montré que le pic III est clairement lié à l'adsorption/désorption des ions (bi)sulfates présents dans la solution. La Figure 65 présente l'évolution des voltampérogrammes lorsque la concentration en $H^+$ change alors que la concentration totale en ions sulfate $SO_4^{2-}$ et hydrogénosulfates $HSO_4^-$ reste constante grâce à l'ajout de $Na_2SO_4$. On constate que l'état habituel se déplace avec le pH contrairement à l'état inhabituel qui est peu influencé par cette variation de pH. Ceci exclu que le spike soit directement lié à la simple réaction d'adsorption des protons.

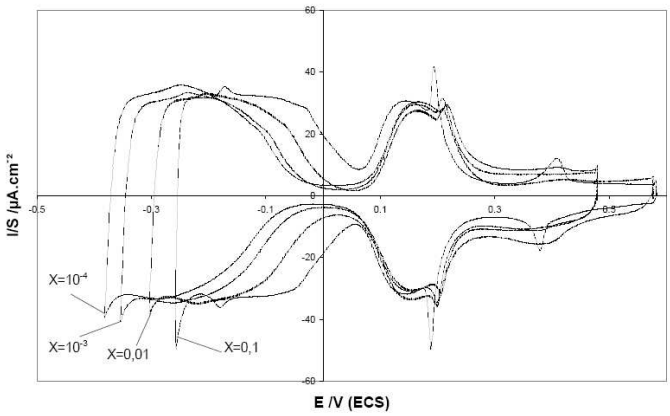



**Figure 65: Voltampérogramme d'une surface Pt(111) pour différentes concentrations en acide : 0,5 M $Na_2SO_4$ + x.0,5 M $H_2SO_4$ [37].**

En faisant varier la concentration en ions sulfates à pH constant (ajout de traces d'acide sulfurique dans un électrolyte acide perchlorique), Kolb *et coll.* ont observé que la position de l'état habituel est peu affecté par la concentration globale en ions sulfates et hydrogénosulfates [42]. A contrario, une diminution de la concentration en ions sulfates entraîne un déplacement rapide de l'état inhabituel vers les hauts potentiels et sa quasi-disparition pour des concentrations inférieures à $10^{-5}$ M (Figure 66).

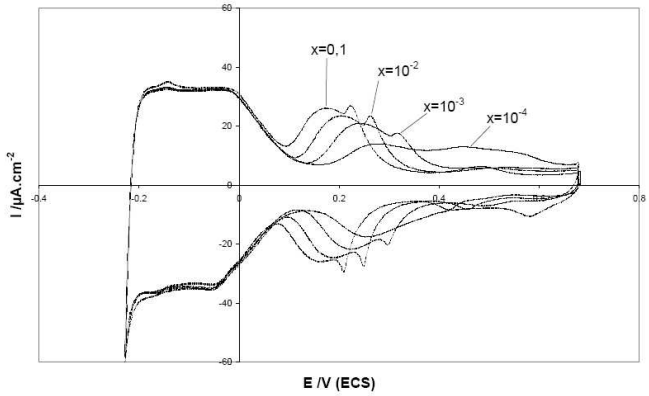



**Figure 66: Voltampérogramme d'une surface Pt(111) à pH constant : 0,5 M $HClO_4$ + x.0,5 M $H_2SO_4$ [37].**

D'autres techniques complémentaires aux méthodes électrochimiques, comme la spectroscopie infrarouge IR, le LEED et le STM, ont été également utilisées. En 1990, Yeager *et coll*. [43] ont observé une seule bande de vibration vers 1200 $cm^{-1}$ dans la zone de potentiel de l'état inhabituel qu'ils ont attribuée aux ions hydrogénosulfates. Cette bande présente un important effet Stark (variation du nombre d'onde auquel est observée la bande avec le potentiel de l'électrode), suggérant ainsi une rétro-donation d'électrons du métal à l'anion. Enfin, l'absence des modes asymétriques suggère que les ions hydrogénosulfates sont liés au platine par leurs trois atomes d'oxygène et donc en forte interaction avec la symétrie $C_{3v}$ du substrat (Figure 67).

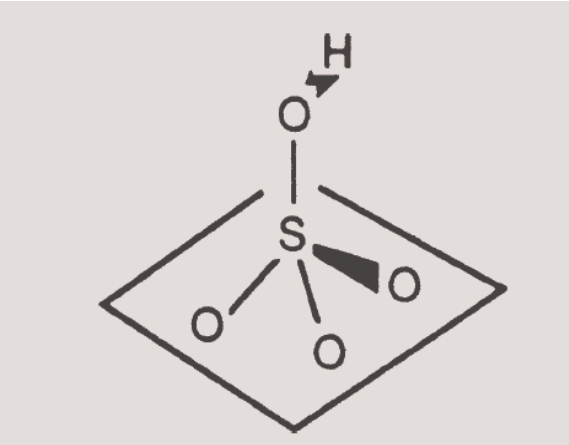



**Figure 67: Mode d'adsorption des ions hydrogénosulfates sur Pt(111) d'après Faguy *et coll.* [43].**

Nart *et coll.* [44] ont réalisé d'autres mesures en présence d'ions sulfates, mais dans des solutions de $K_2SO_4$ dont la concentration varie entre $5x10^{-4}$ et $10^{-2}$ M dans des milieux tamponnés par HF/KF (pH 2,8 et 0,23). Ces chercheurs obtiennent des spectres assez différents de ceux de Yeager *et coll.* et en tirent des conclusions opposées dans certains cas. Ainsi, ils trouvent que l'espèce majoritairement adsorbée à haut potentiel est l'anion sulfate. Du fait de ces résultats divergents, Shingaya *et coll.* [45] ont réalisé de nouvelles mesures dans la même gamme d'énergie (de 1000 $cm^{-1}$ à 1400 $cm^{-1}$) dans 0,5 M $H_2SO_4$. Ces chercheurs obtiennent des spectres semblables à ceux obtenus par Yeager *et coll.* et déduisent aussi que ce sont les ions hydrogénosulfates qui sont majoritairement adsorbés. Ils sont cependant moins catégoriques concernant la façon dont ceux-ci s'adsorbent et considèrent qu'une liaison de l'anion par l'atome d'oxygène de l'hydroxyle permet également d'explique les spectres mesurés.

Wieckowksi *et coll*. [27], en utilisant le système présenté sur la Figure 38, ont réussi à transférer la double couche électrochimique d'une surface Pt(111) de la cellule électrochimique vers une chambre de caractérisation UHV. Pour un échantillon émergé de la solution à un potentiel à 0,5 V *vs.* ERH, les mesures LEED montrent une structure $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30°$ avec un taux de recouvrement de 0,33 monocouche. Enfin, Funtikov *et coll*. [46] ont été les premiers à obtenir *in situ* des images STM des surfaces Pt(111) en milieu acide sulfurique. A un potentiel de 0,5 V *vs.* ERH, ils ont observé une structure $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ \bar{1} & 2 \end{pmatrix}$ ou $(\sqrt{3}x\sqrt{7})$ dont la maille a une aire cinq fois plus grande qu'une maille élémentaire de la surface de platine, ce qui est équivalent à un taux de couverture de 0,21 monocouche.

Cette différence obtenue entre les deux techniques *in situ* STM et LEED a été expliquée par Shinagaya *et coll.* [47]. Ils ont proposé que la perte en eau résultant du passage de la pression ambiante à l'UHV soit à l'origine de la transformation de la structure $(\sqrt{3}x\sqrt{7})$ en une structure $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30°$.

Nous concluons donc de ces rappels bibliographiques que l'état inhabituel résulte de l'adsorption des ions hydrogénosulfates sur Pt(111) et que son intensité est liée à l'ordre à longue distance de la structure de surface.

### *III.3.1.1 Voltampérogrammes d'une surface Pt(111) préparée sous UHV*

La Figure 68 présente un des premiers voltampérogrammes obtenus sur une surface de Pt(111) préparée et caractérisée sous vide puis transférée vers le milieu électrolytique. Ce type de voltampérogramme est en accord avec ceux considérés comme étant les "voltampérogrammes standard" dans les années 1980 par plusieurs groupes [48-50]. On sait toutefois aujourd'hui qu'il correspond à celui d'une surface contaminée. La présence de contamination sur la surface se manifeste très clairement par une coulométrie faible (88 µC $cm^{-2}$) sur le pic I associé à l'adsorption/désorption des protons et par l'absence de pic II associé à l'adsorption/désorption des anions sulfates et hydrogénosulfates. Dans la littérature, ce voltampérogramme a parfois été baptisé « voltampérogramme de type 1 ». Une analyse des facteurs pouvant induire cette contamination a montré que c'est probablement le volume d'air, piégé entre le dessus de la cellule et la vanne de la chambre de transfert, qui en est responsable. En effet, ce volume d'air ne peut-être purgé et il entre en contact avec la surface du matériau à l'ouverture de la vanne.

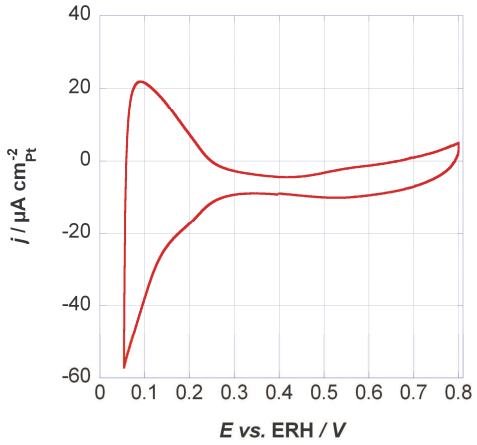



**Figure 68: Voltampérogramme d'une surface Pt(111) contaminée après transfert direct du milieu UHV vers le milieu electrolytique. $H_2SO_4$ 0,1 M. $\nu_b$ = 50mV $s^{-1}$.**

La Figure 69 présente le voltampérogramme d'une surface Pt(111) préparée et caractérisée sous UHV puis transférée vers le milieu électrolytique. Dans cette expérience, nous nous sommes assurés que le volume situé entre la cellule électrochimique et la vanne a été pompé avant l'ouverture de cette dernière et l'introduction de la cellule électrochimique dans la chambre ventilée à l'argon (cf. "zone pompée préalablement aux mesures électrochimiques" en Figure 49). Bien que ce voltampérogramme ne reproduise pas la forme "standard" actuelle (Figure 64), on distingue toutefois les caractéristiques de l'état dit « inhabituel » entre 0,4 et 0,6 V *vs.* ERH (pic II). Dans la région correspondant à l'état inhabituel, le pic III (spike) est absent, ce qui confirme que les ions hydrogénosulfates n'ont pas la possibilité de s'organiser à longue distance sur les terrasses atomiques, probablement à cause de la présence de contaminants. La coulométrie associée au pic I (109,3 µC $cm^{-2}$) et celle qui est associée au pic II (26,81 µC $cm^{-2}$) sont inférieures aux valeurs de la littérature.

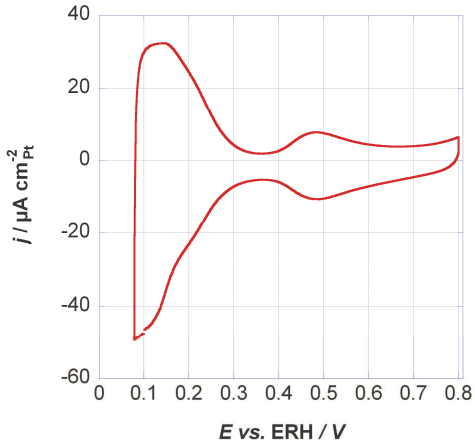



**Figure 69: Voltampérogramme d'une surface Pt(111) enregistrée dans $H_2SO_4$ 0,1 M, à une vitesse $v_b$ = 50 mV $s^{-1}$.**

### *III.3.1.2 Electrooxydation de CO sur Pt(111)*

L'électrooxydation d'une monocouche de CO préalablement adsorbée à sa surface (ou "CO-stripping" en anglais) s'effectue selon trois étapes :
* l'adsorption de molécules de CO à la surface du matériau catalytique.
* la purge de la solution par un gaz inerte de type argon ou azote.
* une rampe de potentiel permettant d'électrooxyder les molécules de CO adsorbées.

Dans le cadre de ce travail, les molécules de CO ont été adsorbées à la surface du matériau catalytique en faisant circuler dans la cellule électrochimique l'électrolyte préalablement saturé en CO pendant six minutes, tandis que le potentiel de l'échantillon est maintenu à $E$ = 0,1 V *vs.* ERH. Dans ces conditions ($E_{ads}$ < 0,2 V *vs.* ERH), Villegas *et coll.* [51] ont montré par microscopie à effet tunnel qu'une structure de type $(2\times2)-3CO$ ($\theta_{COmax}$ = 0,75) se forme sur Pt(111). Cette structure a aussi été observée par Markovic *et coll.* [52] par diffraction des rayons X *in situ*. Par ailleurs, en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) *in situ*, López-Cudero. *et coll.* ont montré que les molécules de CO sont adsorbées de façon linéaire ou multi-liée ($\overline{\upsilon}$ = 2071/1780 $cm^{-1}$), respectivement [53].

L'étape de purge de la cellule électrochimique est effectuée en faisant circuler près de 750 ml d'électrolyte saturé en argon ou en azote. En utilisant la microscopie STM, Villegas *et coll.* ont observé que la structure $(2\times2)-3CO$ se transforme en une structure de type $((\sqrt{19}\times\sqrt{19})R23{,}4°-13CO$ lors de cette étape et qu'elle s'accompagne d'une diminution de 0,75 à 0,68 du taux de recouvrement maximal en CO. Pendant cette transformation, la bande d'adsorption présente à $\overline{\upsilon}$ = 1780 $cm^{-1}$ (CO multi-lié) observée en FTIR est remplacée par une bande d'adsorption à $\overline{\upsilon}$ = 1833 $cm^{-1}$ attribuée à CO doublement lié. L'étude de López-Cudero. *et coll.* nous montre aussi qu'à un taux de recouvrement de $\theta_{CO}$ = 0,68 les deux structures $(\sqrt{19}\times\sqrt{19})R23{,}4°-13CO$ et $(2\times2)-3CO$ peuvent coexister en domaines séparés, ce qui nous permettrait de comprendre pourquoi seule la structure $(2\times2)-3CO$ a été observée par Markovic *et coll.* par diffraction de rayons X [52].

Les molécules de CO sont électrooxydées sur Pt selon un mécanisme dit de Langmuir-Hinshelwood impliquant des espèces oxygénées et conduisant à la formation de dioxyde de

carbone ($CO_2$). Thermodynamiquement, cette réaction est possible à des potentiels très bas mais l'expérience montre qu'elle ne débute en milieu acide qu'à des potentiels supérieurs à 0,6 - 0,7 V *vs.* ERH. Dans ce domaine de potentiel, certains sites de platine dissocient les molécules d'eau pour former des espèces oxygénées Eq. (III-2), dénotées ici par la suite $OH_{ads}$. Ces espèces $OH_{ads}$ se recombinent avec les molécules $CO_{ads}$ adjacentes pour former $CO_2$ Eq. (III-3)

Adsorption de $OH_{ads}$ sur Pt : étape cinétiquement limitante

$$Pt + H_2O \leftrightarrow Pt\text{-}OH_{ads} + H^+ + e^- \qquad \text{Eq. (III-2)}$$

Recombinaison :

$$Pt\text{-}CO_{ads} + Pt\text{-}OH_{ads} \rightarrow 2\ Pt + CO_2 + H^+ + e^- \qquad \text{Eq. (III-3)}$$

Le voltampérogramme obtenu sur Pt(111) montre un pic unique d'électrooxydation dans la gamme de potentiel 0,7 < *E* < 0,8 V *vs.* ERH (Figure 70), ce qui nous indique que la surface préparée sous UHV contient probablement une densité de défauts atomiques faible. En effet, il est bien établi que l'électrooxydation de CO est une réaction extrêmement sensible à l'état de surface du matériau catalytique. Notamment les défauts cristallins en surface du Pt, comme les marches sur une surface monocristalline, ont une grande influence sur l'activité électrocatalytique. Lebedeva *et coll.* ont observé que le potentiel de début d'électrooxydation de cette monocouche de CO décroît lorsque la densité des marches augmente [54, 55]. De plus, une augmentation du nombre de sites de faible coordination ou de défauts engendre souvent l'apparition de plusieurs pics sur les courbes de CO stripping [56]. Ces deux observations laissent supposer que la génération d'espèces $OH_{ads}$ est facilitée sur les sites catalytiques de plus faible coordination.

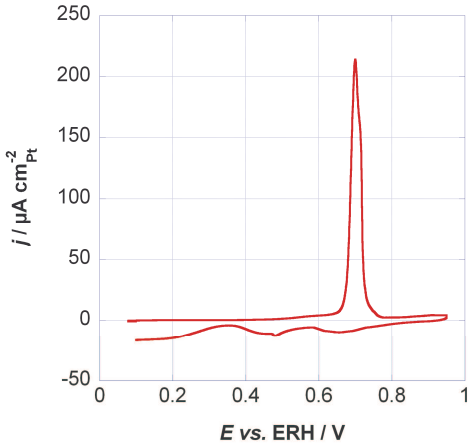



**Figure 70: Voltampérogramme d'électrooxydation d'une monocouche de CO préalablement adsorbée à la surface d'une électrode Pt(111), enregistré dans $H_2SO_4$ 0,1 M à une vitesse $v_b$ = 20 mV $s^{-1}$. Pré-adsorption à *E* = 0,1 V *vs.* ERH (6 min) puis purge de la cellule électrochimique pendant 45 min.**

Dans notre cas, la présence d'un seul pic d'électrooxydation laisse penser que les terrasses sont larges et qu'elles comportent peu de défauts atomiques, ce qui est cohérent avec les images obtenues en STM (Figure 63) et aussi avec la faible diffusion diffuse présente dans le cliché LEED (Figure 61).

De façon intéressante, on remarque aussi que le pic III (spike) est maintenant clairement visible vers $E$ = 0,5 V *vs.* ERH dans le balayage qui suit l'électrooxydation des molécules de CO (Figure 71). Ceci nous laisse penser que la chimisorption de molécules de CO permet de libérer la surface d'une partie des contaminants qui se sont adsorbés pendant l'ouverture de la vanne et l'introduction de la cellule électrochimique. De façon quantitative, on note aussi que la coulométrie de la région "hydrogène" (0,075 < $E$ < 0,350 V *vs.* ERH) a augmenté de 109 µC cm$^{-2}$ à 127 µC cm$^{-2}$ et celle du pic d'adsorption/désorption des ions hydrogénosulfates de 26,81 µC cm$^{-2}$ à 50 µC cm$^{-2}$. Ceci confirme qu'il y a libération partielle des sites catalytiques de la surface.

Afin de vérifier notre hypothèse, nous avons reproduit cette même expérience. La Figure 71 nous montre que la forme du voltampérogramme évolue encore vers celui d'une surface "propre". En particulier, on note que le pic III (ou spike) est maintenant bien mieux défini, en accord avec le voltampérogramme standard de Pt(111). Il est aussi important de noter que la charge de désorption des atomes d'hydrogène est maintenant répartie pour deux tiers dans le pic I et pour le tiers restant dans le pic II, ce qui est aussi en accord avec la littérature (cf. III.3.1).

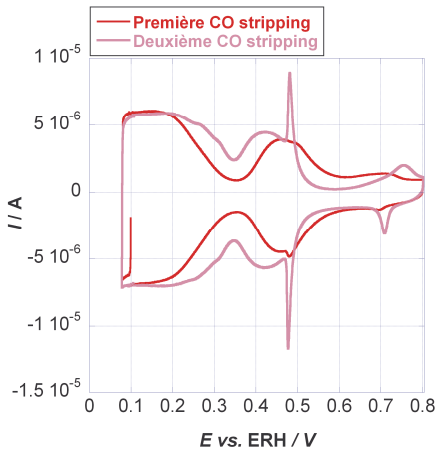
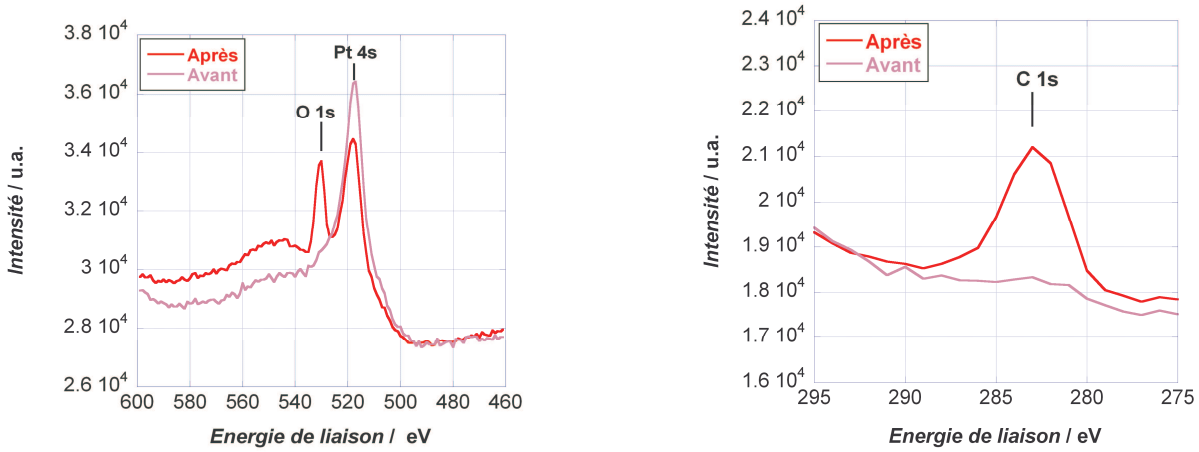



**Figure 71: Second voltampérogramme obtenu après un CO stripping (courbe rouge) et deux CO stripping (courbe rose). $H_2SO_4$ 0,1M ; $v_b$ = 20 mV s$^{-1}$. Pré-adsorption à $E$ = 0,1 V *vs.* ERH (6 min) puis purge de la cellule électrochimique pendant 45 min.**

### *III.3.1.3 Caractérisations physico-chimiques après les mesures électrochimiques*

Après les mesures électrochimiques, nous avons transféré l'échantillon vers l'UHV. En premier lieu, nous rinçons abondamment la cellule électrochimique avec près de deux litres d'eau MQ. La cellule est ensuite vidée puis extraite (on rompt le contact entre le joint Kalrez® et la surface). Si, lors de cette étape, une goutte d'eau reste sur l'échantillon, elle sèche généralement rapidement sous le flux d'argon. La vanne d'introduction d'argon et la vanne principale sont alors fermées et la chambre de transfert ramenée vers le bâti UHV après remplissage à l'argon. Une fois raccordée au bâti UHV, la chambre de transfert est pompée et l'échantillon est transféré vers la chambre de caractérisation.




(a) (b)

**Figure 72: Spectre XPS illustrant la présence d'oxygène (a) et de carbone (b) après les mesures électrochimiques.**

Il n'est pas rare de noter sur les spectres XPS une contamination des surfaces par l'oxygène et le carbone, ces deux éléments provenant probablement de l'atmosphère environnante au moment du retrait de la cellule électrochimique. Nous n'avons pas eu le temps dans le cadre de cette thèse d'optimiser les conditions de retour pour qu'elles se fassent au plus propre. Toutefois, il est envisageable d'installer un système portatif de pompage turbomoléculaire permettant de mettre sous vide la chambre de transfert immédiatement après la purge du liquide. Il a toutefois été possible de ramener ces contaminations à des niveaux très faibles en adsorbant une monocouche de CO dans $H_2SO_4$ 0,1 M préalablement au retour vers l'UHV.

Nous avons par ailleurs observé la présence de soufre dans les spectres XPS, que nous attribuons aux espèces hydrogénosulfates adsorbées sur la surface de Pt(111). Ce résultat est en accord avec les observations de Stuhlmann *et coll.* [57] dans un travail qui visait à transférer la double couche électrochimique du milieu électrolytique vers le milieu UHV. La présence de soufre sur notre surface semble donc indiquer que l'étape de rinçage s'effectue de façon imparfaite (ce qui est en accord avec le fait qu'il faille de grandes quantités d'électrolyte pour désaturer la cellule électrochimique en CO par exemple).

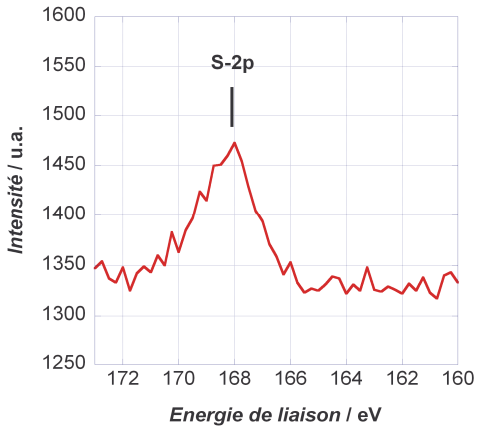



**Figure 73: Spectres XPS illustrant la présence de l'élément soufre après les mesures électrochimiques.**

On peut calculer le taux de recouvrement des différentes espèces chimiques détectées dans les spectres des Figure 72 et Figure 73 en appliquant l'Eq. (I-10), ce qui nous permet de trouver que les taux de recouvrement en espèces carbonées, oxygénées et soufrées sont respectivement : $\theta_C$ = 0,78 monocouche, $\theta_O$ = 0,25 monocouche et $\theta_S$ = 0,1 monocouche. La diffraction LEED lors du retour de l'échantillon a montré un diagramme diffus qui peut s'expliquer par la présence de ces contaminants.

Les images STM enregistrées sur cette surface ont détecté la présence de crêtes unidimensionnelles très étalées (" ridges "). Ces crêtes sont alignées avec la direction des marches atomiques (flèches rouges sur la Figure 74) et la distance moyenne entre deux crêtes consécutives est plus petite que la distance moyenne entre deux marches (distance moyenne mesurée avant les mesures électrochimiques).

Est-ce que ces structures apparaissent par diffusion atomique de surface ou lors de réactions redox locales ? Dans le premier cas, nous mentionnons la très belle étude de Strmcnik *et coll.* [58] qui a mis en évidence que les molécules de CO ont un effet de lissage atomique sur des surfaces monocristallines ("CO annealing"). Toutefois, ce réarrangement atomique intervient lorsque le potentiel est cyclé de nombreuses fois dans un électrolyte saturé en CO, ce qui n'est pas le cas ici. La seconde possibilité implique que les atomes de Pt sont capables de s'oxyder électrochimiquement, en produisant des espèces $Pt^{z+}$ qui sont relarguées dans l'électrolyte. Il est toutefois possible que ces espèces ioniques se redéposent préférentiellement sur des sites catalytiques éloignés de quelques nanomètres puis diffusent vers les bords de marche où ils seront stabilisés énergétiquement. Ce mécanisme est connu sous le nom de maturation d'Ostwald électrochimique et a été mis en évidence à l'échelle nanométrique dans les conditions de fonctionnement des piles à combustible par Guilminot *et coll.* [59, 60] et Shao-Horn [61]. En particulier, Guilminot *et coll.* ont été les premiers à détecter par spectroscopie ultra-violette les espèces ionique $Pt^{z+}$ [62].

Dans les deux cas, il est très clair sur les images STM que ces structures se forment en bord de terrasses. La Figure 74 par exemple montre la position des marches atomiques (triangles bleus), de deux crêtes particulières (cercles verts) et la direction principale des bords de terrasses (flèches rouges). En encarté, on a représenté les profils de hauteur le long de lignes transversales grises pour souligner la proximité des ridges avec les bords de marche.

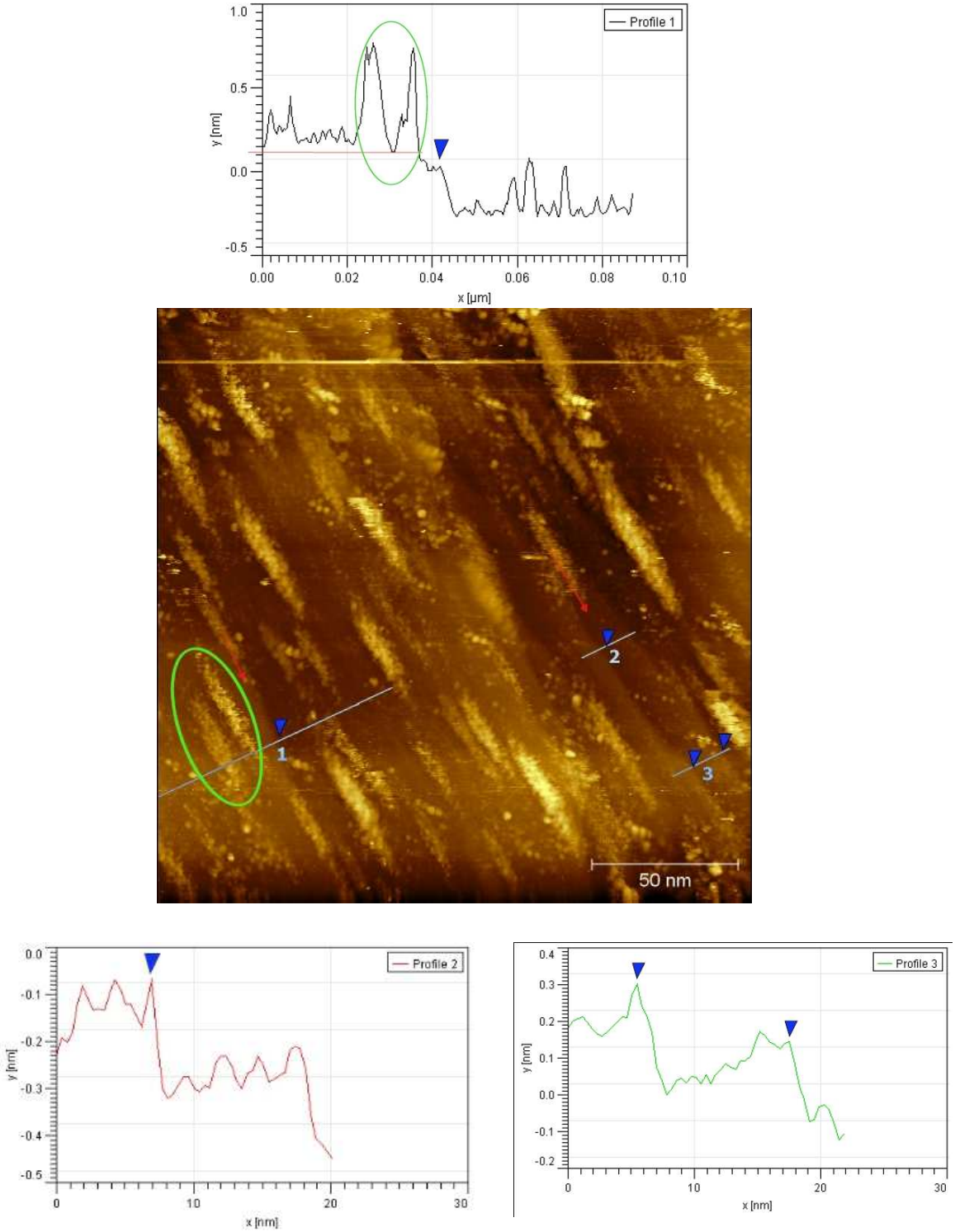



**Figure 74: Image STM après d'une surface Pt(111) après les mesures électrochimiques**

## III.3.2 Sur des surfaces Pt(100) préparées sous UHV

### *III.3.2.1 Angle de miscut*

Nous avions initialement commandé une surface de platine polycristalline chez Mateck GmbH. Après livraison, il est toutefois apparu que cette dernière était orientée selon

la direction [100] avec un angle de miscut de l'ordre de 3°. Finalement, nous avons poli la surface en suivant le protocole décrit dans I.3.1, sans chercher à réduire l'angle de miscut, puis nous l'avons utilisée comme un monocristal Pt(100) désorienté.

### *III.3.2.2 Caractérisation structurale (STM)*

Après préparation sous UHV, l'échantillon a été observé par STM à l'air. La Figure 75 montre des marches assez hautes, de l'ordre de 1 à 2 nm, sans doute à cause d'un mécanisme de regroupement de marches atomiques (step bunching) qui permet souvent d'accommoder plus efficacement le miscut. On note la présence de terrasses dont la largeur est de l'ordre de 20 nm et qui comportent en leur sein des terrasses de hauteur monoatomique (cf. profils 3, 4 et 7). La densité de marche totale est donc assez grande sur cette surface, comme attendu à cause de la valeur élevée de l'angle de miscut.

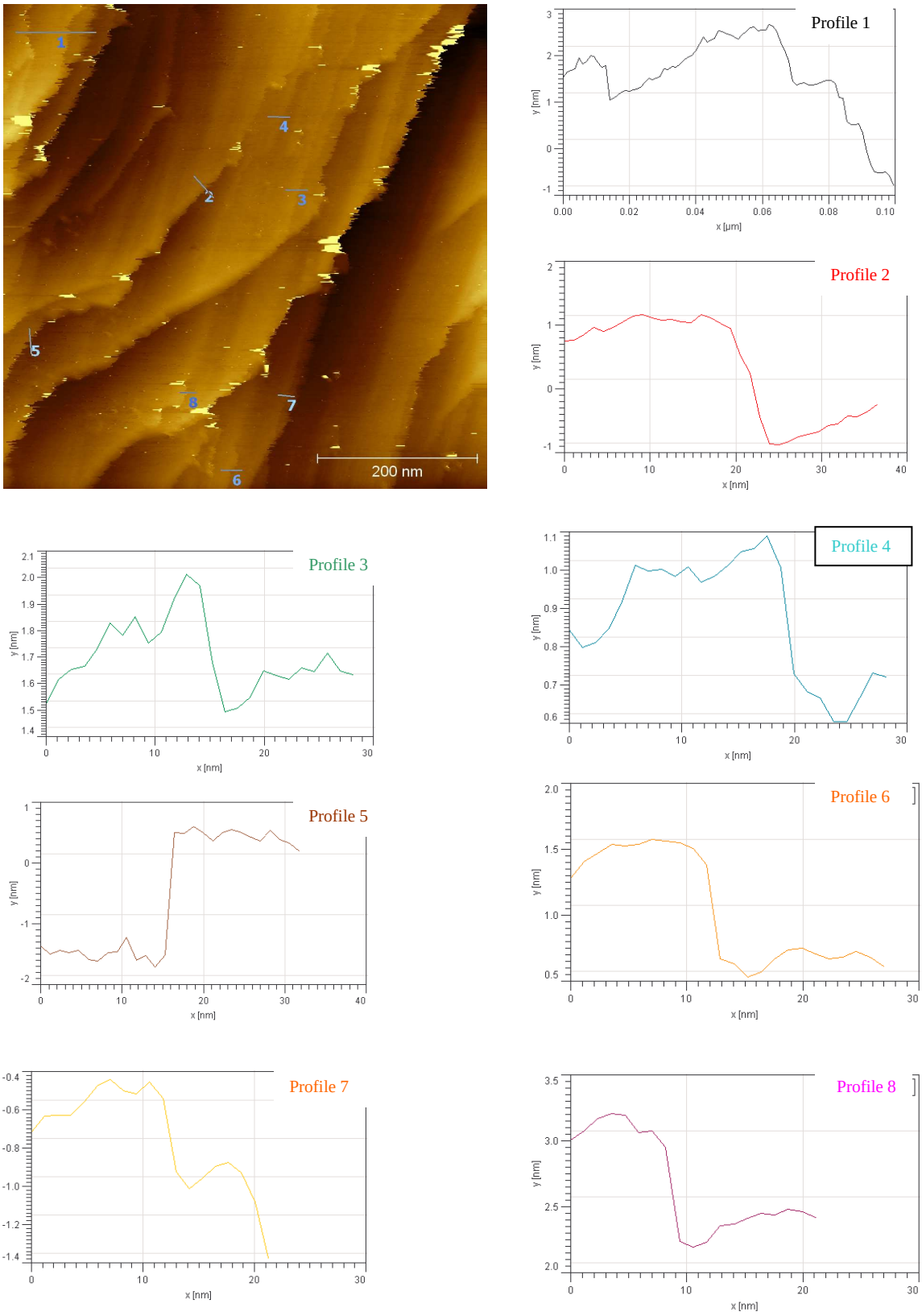



**Figure 75: Image STM (largeur 600 nm) de la surface Pt(100) vicinale. Les profils 1 à 8 montrent des marches de hauteurs très différentes.**

### *III.3.2.3 Voltampérogrammes d'une surface Pt(100) préparée sous UHV*

Deux types de voltampérogramme ont été reportés dans la littérature pour des surfaces Pt(100) dans $H_2SO_4$ [63]. Dans chacun d'entre eux, on distingue classiquement une région dite "hydrogène" entre $0,05 < E < 0,40$ V *vs.* ERH, une région dite de "double couche située entre $0,5 < E < 0,65$ V *vs.* ERH et une région de formation des oxydes/hydroxydes pour des potentiels supérieurs (Figure 76).

Les deux pics situés dans la région hydrogène correspondent aux processus couplés d'adsorption/désorption des protons et des anions de l'électrolyte respectivement sur les bords de marches et sur les terrasses [64]. De façon intéressante, le rapport des intensités de ces deux pics est très fortement dépendant des conditions de préparation de la surface. Lorsque la surface est préparée dans une flamme oxhydrique (méthode de Clavilier [24]) puis refroidie sous air à 200 ou 300°C (atmosphère oxydante), le pic situé à $E = 0,25$ V *vs.* ERH est le plus intense (Figure 76.a). Par contre, lorsque la surface est préparée dans une atmosphère d'argon enrichi à l'hydrogène (atmosphère réductrice), le pic situé à $E = 0,40$ V *vs.* ERH est le plus intense (Figure 76.b). Physiquement, on explique ces résultats en considérant que les atomes d'oxygène adsorbés provoquent l'apparition de défauts atomiques alors que les atomes d'hydrogène possèdent un effet de lissage atomique de la surface. La transformation du deuxième voltampérogramme vers le premier a été observée en effectuant quelques cycles de balayages vers les hauts potentiels $E > 1,00$ V *vs.* ERH par Wagner et Ross [23]. Il est également intéressant de noter que le premier type de voltampérogramme a été observé par Clavilier *et coll.* [65] sur une surface vicinale comportant une grande densité de marches et des petites terrasses (similaire à celle utilisée dans ce travail).

L'ensemble de ces résultats nous permet donc de conclure que, de façon similaire à ce qui a été vu précédemment pour le pic III sur Pt(111), l'intensité du pic situé à $E \sim 0,36$ V *vs.* ERH est liée à l'ordre à longue distance.

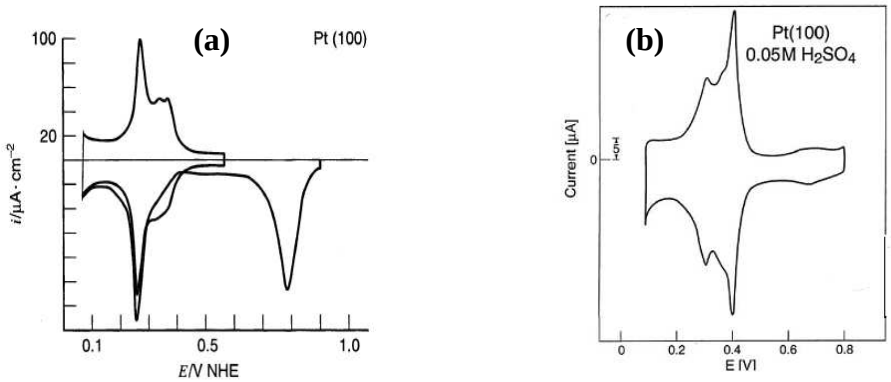



**Figure 76. Voltampérogrammes obtenus sur une surface vicinale Pt(100) dans $H_2SO_4$ 0,5 M à une vitesse $\nu_b = 50$ mV $s^{-1}$après refroidissement sous l'air seul d'après [14] (a) refroidissement dans une atmosphère d'argon enrichie en hydrogène (b) ($H_2SO_4$ 0,05 M à $\nu_b = 50$ mV $s^{-1}$) d'après [64].**

La Figure **77** présente le voltampérogramme d'une surface Pt(100) préparée sous UHV, caractérisée par XPS et LEED puis transférée dans $H_2SO_4$ 0,1 M. On note la présence des deux pics à $E = 0,26$ V et $E = 0,36$ V *vs.* ERH. Les positions de ces deux pics et le rapport

des intensités est en accord avec ceux obtenus par Clavilier *et coll.* pour des surfaces vicinales [65]. La coulométrie pour la région située à $E < 0{,}45$ V est de 182 µC cm$^{-2}$, inférieure à la valeur attendue (209 µC cm$^{-2}$), ce qui suggère que notre surface est légèrement contaminée lors du transfert de l'UHV vers le milieu électrolytique.

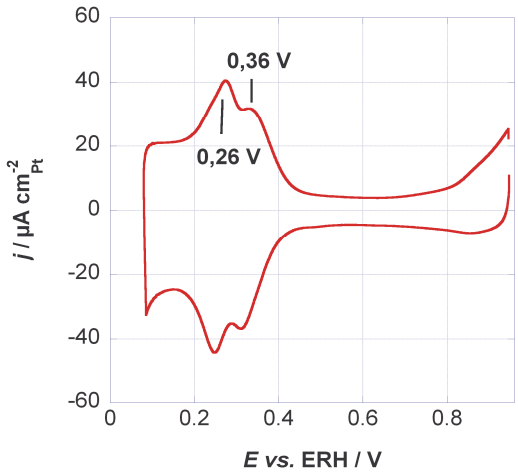



**Figure 77: Voltampérogramme d'une surface Pt(100) obtenu dans $H_2SO_4$ 0,1 M à une vitesse $v_b$=50 m V s$^{-1}$.**

### *III.3.2.4 Electrooxydation de CO sur Pt(100)*

La Figure 78 présente les deux premiers cycles d'une expérience de CO stripping enregistrés sur cette même surface. On note la présence d'un pré-pic à $E \sim 0{,}55$ V *vs.* ERH, et d'un pic principal à $E = 0{,}77$ V *vs.* ERH. La présence du premier peut être attribuée à la nucléation aisée des espèces oxygénées ($OH_{ads}$) sur des sites catalytiques de faible coordination, c'est-à-dire sur les bords de marche. On note également que la coulométrie dans la zone hydrogène augmente de 182 µC cm$^{-2}$ à 193 µC cm$^{-2}$ après l'expérience. Comme il a été expliqué précédemment, c'est probablement la conséquence de la désorption de contaminants assistée par la chimisorption de molécules de CO.

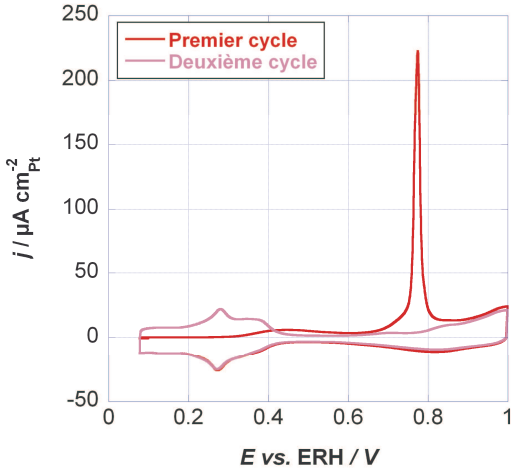



**Figure 78: Voltampérogramme d'électrooxydation d'une monocouche de CO préalablement adsorbée à la surface d'une électrode Pt(100) enregistré dans $H_2SO_4$ 0,1M à une vitesse $v_b$ = 20 mV s$^{-1}$. Pré-adsorption à E = 0,1 V *vs.* ERH (6 min) puis purge de la cellule électrochimique pendant 45 min.**

Un deuxième CO stripping a été enregistré dans les mêmes conditions que le premier. On note un renforcement de l'intensité du pic présent à $E$ = 0,36 V *vs.* ERH et, similairement à ce qui a été vu pour Pt(111), le voltampérogramme est maintenant proche des standards obtenus sur Pt(100).

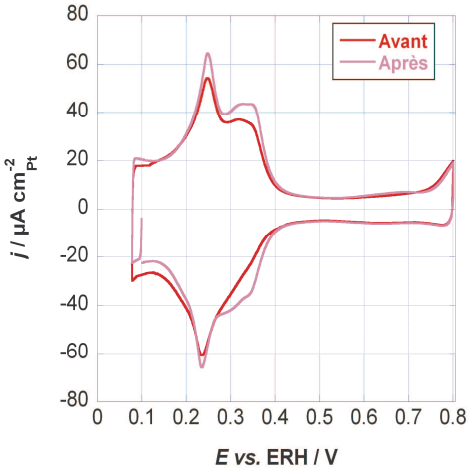



**Figure 79: Second voltampérogramme obtenu dans $H_2SO_4$ 0,1 M à une vitesse $v_b$ = 50 mV $s^{-1}$ après un CO stripping (courbe rouge) ou deux CO stripping (courbe rose). Pré-adsorption à $E$ = 0,1 V *vs.* ERH (6 min) puis purge de la cellule électrochimique pendant 45 min.**

### III.3.3 Sur des surfaces Pt(211) préparées sous UHV

Lors de sa reconstruction, la surface Pt/W(111) forme des nanopyramides orientées selon des directions cristallographiques <211>. Il est donc intéressant d'abord de reproduire le voltampérogramme classique de la surface Pt(211). La surface plane Pt(211) est une surface habituellement décrite en utilisant la notation de micro-facettes. La surface est en effet composée de micro-terrasses {111} de largeurs égales à trois rangées atomiques séparées par des marches monoatomiques orientées {100} : Pt(211) = Pt-3(111) x (100).

Le diagramme LEED de la surface Pt(211) préparée sous vide en alternant des cycles de bombardement/recuit est de type (1x1) sans aucune reconstruction apparente en accord avec les observations de Blakely *et coll.* [66]. La Figure 80 présente le voltampérogramme cyclique obtenu dans de l'acide sulfurique $H_2SO_4$ 0,1 M : on note la présence d'un pic intense et étroit entre 0,23 < $E$ < 0,28 V *vs.* ERH, ainsi qu'un large pic entre 0 et 0,17 V *vs.* ERH en bon accord avec ceux rapportés par Clavilier *et coll.* [67]. Le premier pic à été attribué à l'adsorption/désorption de l'hydrogène sur les marches (100) et le deuxième à l'adsorption désorption de l'hydrogène sur les terrasses (111).

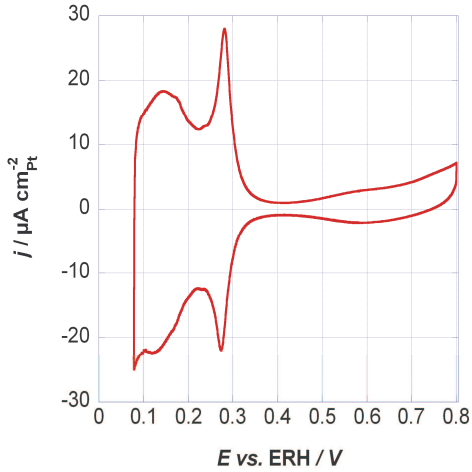



**Figure 80: Voltampérogramme d'une surface Pt(211) obtenu dans $H_2SO_4$ 0,1 M à une vitesse de balayage des potentiels $\nu_b$=50 mV $s^{-1}$.**

Les courbes d'électrooxydation de CO ont une allure comprise entre celles obtenues sur Pt(111) et Pt(100) avec un pré-pic à E = 0,55 V *vs.* ERH, suivi par un pic principal à *E* = 0,73 V. De façon analogue à ce qui a été fait déjà, il est possible d'améliorer la qualité du voltampérogramme grâce à l'électrooxydation de CO, comme le montre la Figure 81. La Figure 81.a montre les deux premiers cycles de CO stripping et la Figure 81.b montre seulement le deuxième cycle.

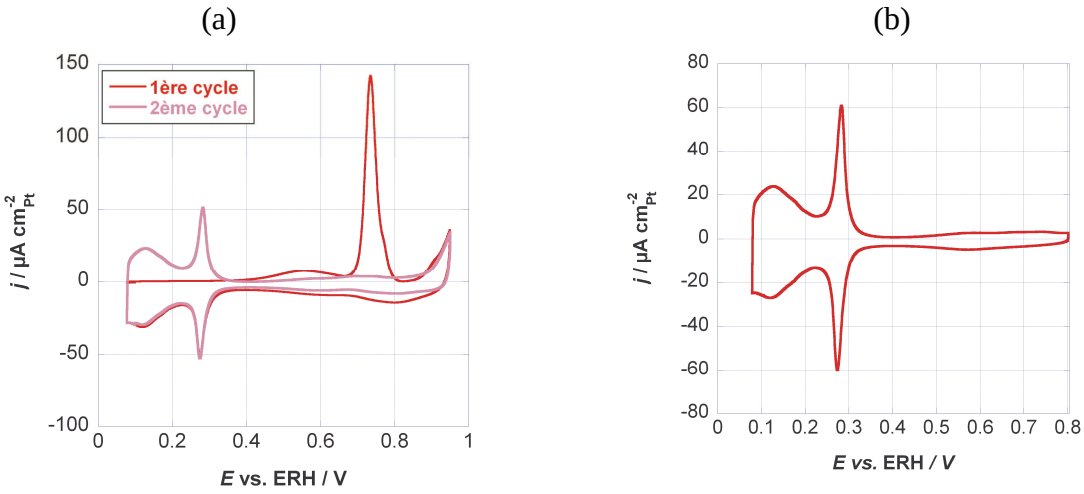



**Figure 81: Voltampérogrammes obtenus sur une surface Pt(211) dans $H_2SO_4$ 0,1 M à une vitesse $\nu_b$ = 20 mV $s^{-1}$. Deux premiers cycles (a) et le deuxième cycle seulement (b). Pré-adsorption à *E* = 0,1 V *vs.* ERH (6 min) puis purge de la cellule électrochimique pendant 45 min.**

## III.3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré que notre système de transfert permet d'élaborer des surfaces monocristallines sous ultra-haut vide puis de les transférer vers le

milieu électrolytique. Pour ce faire, nous avons reproduit les courbes voltampérométriques standard de Pt(111), Pt(100) et Pt(211).

A la lumière des observations électrochimiques, il est apparu qu'une légère contamination due à l'air ambiant peut affecter les propriétés électrocatalytiques des surfaces Pt(hkl). Elle résulte probablement de l'exposition des surfaces avec le petit volume d'air situé entre la vanne principale de la chambre de transfert et la cellule électrochimique. Il est possible de pomper ce volume d'air avant l'ouverture de la vanne, ce que nous ferons systématiquement par la suite pour les surfaces Pt/W(111). Il est intéressant de remarquer que les contaminants lors du transfert sont adsorbés de façon réversible : il est en effet possible de désempoisonner les sites catalytiques et d'obtenir les courbes standard d'électrosorption de $H_{upd}$ et OH/O après adsorption/électrooxydation d'une monocouche de CO ("CO stripping").

Ces trois surfaces ont été caractérisées par XPS avant et après les mesures électrochimiques. Nous avons montré que le retour vers l'UHV induit une lègère contamination par l'air ambiant (présence d'atomes de carbone et d'oxygène). De façon similaire, il est possible de limiter cette contamination en chimisorbant des molécules de CO dans le milieu électrolytique avant cette étape de retour.

De ce chapitre, nous avons tiré des enseignements qui seront appliqués pour traiter le cas plus complexe du système Pt/W(111).

# Chapitre IV. Préparation des films minces de Pt/W(111) sous UHV

Les films métalliques ultra-minces supportés par des substrats métalliques de nature différente possèdent des propriétés physiques et chimiques intéressantes dans de nombreux domaines comme le magnétisme, la catalyse ou plus généralement la science des surfaces. Par ailleurs, la morphologie de ces films déposés sur des substrats monocristallins est un vaste sujet d'études dans la littérature.

Dans la plupart des cas, le réarrangement structural des atomes se produit seulement dans le film et la structure du substrat est peu influencée. En 1990, Madey *et coll*. ont montré que l'interaction d'adatomes de Pt (ou Pd) avec certains substrats possédant une structure cubique centré, comme le W(111), provoque une restructuration de la surface qui entraine aussi les atomes du substrat. Dans le cas de Pt/W(111), la surface se restructure lorsqu'elle est chauffée pour former des pyramides nano ou microscopiques dont les facettes sont orientées dans des directions {211}.

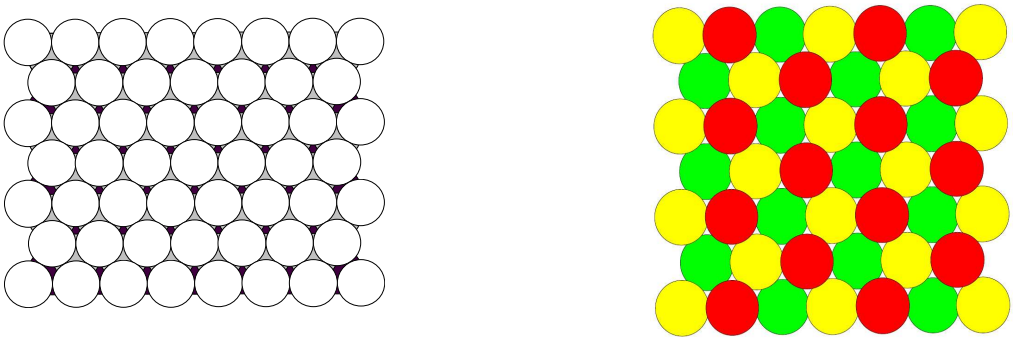
## IV.1 Partie bibliographique

Le facettage est un processus au cours duquel une surface initialement plane se transforme en une surface comportant des pans inclinés selon des directions cristallographiques différentes de celle de la surface initiale. Ce processus a été observé sur certaines surfaces de métaux réfractaires comme W(111) ou Mo(111), lorsque des métaux tels que Pt, Pd, Rh, Ir, ou Au sont déposés en couches ultra-minces et après un recuit à une température spécifique.

### IV.1.1 Définition des monocouches physiques et géométriques

Le recouvrement d'une surface monocristalline peut se définir par la densité d'atomes par unité de surface requise pour couvrir tous les atomes du substrat. Dans les réseaux cubiques à faces centrées (CFC), les faces de plus basse énergie sont les orientations (111) et (100) car leur compacité assure aux atomes un environnement le plus proche du volume. La définition d'une monocouche sur ces surfaces est simple. Comme le montre la Figure 82.a dans le cas de la surface (111) d'un matériau CFC, les atomes représentés en blanc forment une monocouche complète lorsqu'ils sont déposés selon l'arrangement hexagonal correspondant à un plan (111) supplémentaire déposé sur la couche atomique inférieure représentée en gris. Par contre, lorsque le substrat possède une structure cubique centré (CC) et une surface orientée selon la direction [111], comme les substrats W étudiés dans ce chapitre, la surface peut être considérée comme rugueuse à l'échelle atomique. En effet, comme le montre la Figure 82.b, les atomes situés dans les trois premières couches atomiques sont exposés à la surface.

Sur les surfaces W(111), on peut définir le taux de recouvrement de deux façons différentes : la première définition concerne la densité atomique nécessaire pour couvrir les atomes composant la première couche atomique du substrat (extrême surface, atomes rouges) soit $5{,}8 \times 10^{14}$ atomes $cm^{-2}$ pour W(111). On parle alors de "monocouche géométrique". La deuxième définition concerne la densité atomique nécessaire pour couvrir tous les atomes du substrat exposé (donc les trois premières couches atomiques), ce qui donne une densité de $1{,}7 \times 10^{15}$ atomes $cm^{-2}$. On parle alors de "monocouche physique".



(a) (b)

**Figure 82: Surface de platine orientée suivant un plan (111) (a) Surface de tungstène (111) comportant trois plans atomiques (la surface est dite "rugueuse" à l'échelle atomique) (b).**

De la même façon, pour une surface de tungstène orientée suivant un plan (211), les deux premières couches sont exposées à la surface. La monocouche géométrique vaut 8,1 x $10^{14}$ atomes $cm^{-2}$ et la monocouche physique 1,6 x $10^{15}$ atomes $cm^{-2}$.

### IV.1.2 Thermodynamique du facettage des surfaces (111)

Nous considérons une surface possédant une structure cubique centrée. L'énergie libre de surface $\gamma$ est définie par le travail de création de surface par unité de surface. Le facettage de la surface W(111) est dû à une anisotropie de l'énergie libre de surface. Pour la face (111), l'énergie libre est exprimé par $\gamma_{111}S$, où $\gamma_{111}$ est l'énergie libre par unité de surface d'une surface orientée suivant la direction [111] et S est l'aire du plan (111). Si la surface (111) devient thermodynamiquement instable lors de l'adsorption et si nous négligeons l'énergie des arrêtes et des coins, l'énergie libre de la surface après le facettage peut être exprimée par $\gamma_b \frac{S}{\cos\theta}$. Dans cette équation, $\gamma_b$ est l'énergie libre par unité de surface d'une surface orientée suivant la direction [b] et $\theta$ est l'angle entre les deux directions [b] et [111]. Donc la variation de l'énergie totale avant et après le facettage est exprimée par :

$$\Delta E = (\frac{\gamma_b}{\cos\theta} - \gamma_{111})S \qquad \text{Eq. (IV-1)}$$

Si on rapporte $\Delta E$ à l'aire d'une maille élémentaire, nous trouvons :

$$\Delta E = (\sigma_b \frac{A_{111}}{A_b \cos\theta} - \sigma_{111})N \qquad \text{Eq. (IV-2)}$$

Où N est la densité des atomes se trouvant dans la première couche géométrique (5,7 x $10^{14}$ atomes $cm^{-2}$) et $\sigma_b$ et $A_b$ sont respectivement l'énergie de surface par atome et l'aire d'une maille élémentaire de la surface orientée suivant la direction b.

L'équation (Eq. (IV-2)) peut être facilement obtenue à partir de l'équation (Eq. (IV-1)) en considérant que :

$$\gamma_{111} = N\sigma_{111} \; ; \; \gamma_b = N_b\sigma_b \; ; \; N = \frac{1}{A_{111}} \; ; \; N_b = \frac{1}{A_b} \; ; \qquad \text{Eq. (IV-3)}$$

Selon l'équation (Eq. (IV-3)), la transformation d'une surface plane vers une surface facettée est énergiquement favorable lorsque $\Delta E$ est négatif.

Si nous considérons une transformation d'une surface plane (111) vers une surface facettée suivant des faces {011} et {211}, l' Eq. (IV-2) devient :

$$\Delta E_{(111)\rightarrow(011)} = (3\sigma_{(011)} - \sigma_{111})N \qquad \text{Eq. (IV-4)}$$

$$\Delta E_{(111)\rightarrow(211)} = (\frac{3}{2}\sigma_{(011)} - \sigma_{111})N \qquad \text{Eq. (IV-5)}$$

Les équations Eq. (IV-4) et Eq. (IV-5) sont valables pour la surface de W(111) recouverte ou non par le platine. Dans le deuxième cas, quand le platine est adsorbé sur le tungstène, l'énergie de création de la surface vaut :

$$\sigma(Pt/W) = \sigma(W) + H(Pt/W) \qquad \text{Eq. (IV-6)}$$

Avec $\sigma(Pt/W)$ et $\sigma(W)$ l'énergie de création par atome du système Pt/W et du tungstène, respectivement. H (Pt/W) est l'enthalpie d'adsorption de platine sur le tungstène qui varie avec le taux de recouvrement en platine.

Ces variables ont été calculées par simulation DFT (Density Functional Theory) [68] pour le système Pd/W(111) en considérant l'approximation du pseudo potentiel à norme conservée [69]. Les résultats de simulation sont montrés dans la Figure 83 où le taux de recouvrement en Pd est donné en monocouches physiques. Ces résultats sont aussi valables pour le système Pt/W(111).

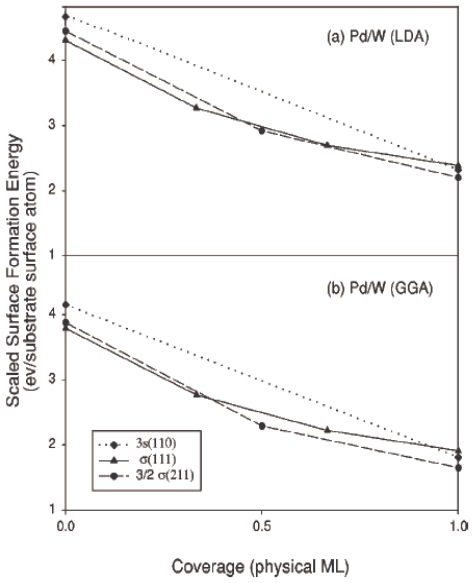



**Figure 83: Calcul par DFT de $\sigma_{111}, \frac{3}{2}\sigma_{211}, 3\sigma_{011}$ en fonction de $\theta_{Pd}$ [68].**

Dans la figure ci-dessus, lorsque $\theta_{Pd} = 0$, $\sigma_{111}$ est inferieur à $\frac{3}{2}\sigma_{211}$ et $3\sigma_{011}$. Pour cette raison, la surface W(111) est stable. Lorsque $\theta_{Pd}$ augmente, $\sigma$ diminue pour les trois orientations cristalline (111), (211) et (011) mais lorsque $\theta_{Pd}$ est égal à une monocouche physique, les deux termes $\frac{3}{2}\sigma_{211}$ et $3\sigma_{011}$ sont inférieurs au terme $\sigma_{111}$ et le système peut minimiser son énergie libre de surface par facettage de (111) vers {211} ou {011}. Dans la Figure 83, nous observons que le système gagne de l'énergie lorsque la surface facette vers l'orientation {211} et, dans une moindre mesure, vers l'orientation {011}. Ceci s'explique aisément car l'augmentation d'aire de la surface (111) lorsqu'elle facette vers une surface {211} est inférieure (+ 6%) à celle observée lorsque la surface évolue vers l'orientation {011} (+22%).

En pratique, le facettage des surfaces W(111) n'est pas observé à température ambiante car la mobilité atomique est insuffisante [9]. La variation d'énergie totale entre la surface plane et la surface facettée dépend aussi de l'énergie libre des arêtes ($E_E$) et des sommets ($E_a$) selon :

$$\Delta E = \Delta E_s + E_E + E_a = a(\Delta\gamma)l^2 + b\eta l + C \qquad \text{Eq. (IV-7)}$$

Où $\eta$ et C sont l'énergie libre des arêtes (par unité de longueur) et l'énergie libre des sommets de la pyramide, L est la longueur de la base de pyramide et A et b sont deux constantes géométriques.

En résolvant l'équation ci-dessus pour $\Delta E < 0$, nous pouvons calculer la longueur critique de pyramide.

$$l_c = \frac{-b\eta}{2a(\Delta\gamma)} \qquad \text{Eq. (IV-8)}$$

Dans la référence [70] des mesures par GISAXS ont permis de déterminer une longueur critique égale à 5,16 nm observée à $T = 715$ K. Au dessous de cette valeur $\Delta E > 0$ la formation des pyramides n'est plus favorable thermodynamiquement. Par ailleurs, la barrière d'activation du facettage vaut :

$$B = \frac{b^2}{4a}\frac{\eta^2}{(-\Delta\gamma)} + C \qquad \text{Eq. (IV-9)}$$

.

et peut être franchie par un recuit à une température supérieure à 442°C (715 K) selon Revenant *et coll.* [6, 7, 70] ou à 477°C (750 K) d'après les mesures en LEED effectuée par le groupe de Madey [7, 8, 71, 72].

### IV.1.3 Elaboration des pyramides Pt/W(111)

D'après le calcul effectué précédemment, chaque adsorbat permettant de minimiser l'énergie libre de surface de la surface W (111) peut induire le phénomène dit de facettage. On trouve parmi ces adsorbats des métaux comme Pt, Pd, Rh, Ir et Au [6, 9, 10, 71-80], mais aussi l'oxygène [71].

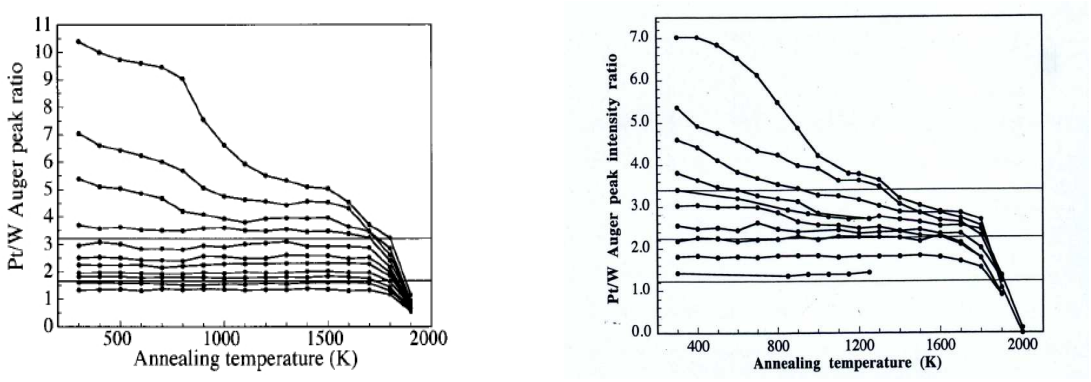
### IV.1.4 Caractérisation structurale des pyramides

La plupart des études sur le facettage ont été menées par le groupe de Madey. Le STM [68] et le LEED [10] ont permis d'établir la morphologie et la structure de la surface. La stabilité thermique du film déposé a été suivie par spectroscopie Auger. Des informations par LEEM [72, 73], SXPS [76, 81], GISAXS et GIXD ont été obtenues pendant l'étape de déstabilisation. Le LEEM a permis de mettre en évidence un mécanisme de nucléation/croissance avec des informations sur la cinétique. Le SXPS, GISAXS et GIXD [70] nous informent respectivement sur les propriétés électroniques, sur la croissance, sur la structure cristalline et sur la taille moyenne des pyramides sur toute la surface.

La stabilité thermique du film de platine déposé sur W(211) [76] et W(111) [10] a été étudiée par AES en fonction du taux de recouvrement et de la température de recuit. La Figure 84 montre l'évolution du rapport entre le signal Auger du platine et le signal Auger du tungstène en fonction de la température de recuit. Pour chaque point représenté sur la courbe, une quantité spécifique de platine est déposée. L'échantillon est ensuite recuit jusqu'à une certaine température pendant un temps fixe et le spectre Auger collecté à température ambiante.

Pour la surface Pt/W(211), le rapport Pt/W est constant pour un taux de recouvrement inferieur à 1 monocouche physique et des recuits jusqu'à 1400 K, ce qui a été interprété par les auteurs comme une évidence de la stabilité du film mince de Pt sur le substrat W(111). Par contre, lorsque le taux de recouvrement dépasse une monocouche physique, on observe que le rapport Pt/W diminue fortement. Certains auteurs ont avancé que cette diminution est due à la formation d'îlots. Ils ont considéré que les atomes de platine excédant une monocouche physique ont suffisamment de mobilité pour former des îlots 3D au dessus de la monocouche physique de Pt. Cette explication a été corroborée par la technique de diffusion d'ions de faible énergie (LEIS) qui a montré que l'intégralité de la surface est recouverte par des atomes

de Pt. La deuxième hypothèse, plus récente et dérivée des études en SXPS, suppose que la diminution du rapport Pt/W provient de la formation d'un alliage à des températures comprises entre 600 K et 1100 K. Le mécanisme de diffusion impliqué limiterait la formation de cet alliage aux toutes premières couches atomiques en surface.




(a) (b)

**Figure 84: Variation du rapport des intensités Auger pour Pt et W Pt/W en fonction de la température et différents taux de recouvrement en Pt pour Pt/W(211) (a) et Pt/W(111) (b)[82].**

Pour la surface Pt/W(111), le film est stable pour des taux de recouvrement inferieurs à 0,66 monocouche physique. Pour un taux de recouvrement supérieur, le rapport Pt/W diminue lorsque la température de recuit est comprise entre 700 K et 1200 K. Cette diminution est attribuée à la redistribution des atomes de platine sur une densité de sites plus importante quand les pyramides se forment.

La Figure 85 montre le diagramme de prédominance des phases observées en LEED en fonction du taux de recouvrement en Pt et de la température atteinte lors des recuits. Pour la surface W(111) de départ, le cliché LEED montre comme attendu des tâches réparties sur un réseau hexagonal. Les tâches sont très fines et intenses, ce qui indique un ordre atomique à longue distance et une surface sans contaminants. Lorsque le platine est déposé à température ambiante, l'hexagone persiste. Ceci indique une croissance pseudomorphique. Par contre, la qualité du diagramme se dégrade : les tâches deviennent moins claires et l'intensité diffuse augmente, ce que signifie que le film devient désordonné. Quand la surface est recuite entre 400 K et 700 K, les atomes ont suffisamment de mobilité pour diffuser et l'ordre à longue distance se rétablit. Sur la Figure 85, on observe que si $\theta_{Pt} \geq 1$ monocouche physique et si la surface est recuite à une température entre 715 K et 1200 K, la surface plane se transforme en une surface facettée et le LEED montre l'existence des trois faces équivalentes orientées suivant des directions [211]. Le cliché LEED montré à la Figure 86 est la superposition de trois clichés LEED d'une surface W(211), désorientés de 39° par rapport à la normale à la surface (deux fois l'angle d'inclination d'une face (211) par rapport à la surface (111)) et tournés de 120° entre eux. Si l'énergie du faisceau primaire varie, les trois tâches convergent ou s'écartent de la position centrale. La présence d'une tache centrale indique toutefois que dans le cas présent une partie de la surface reste plane.

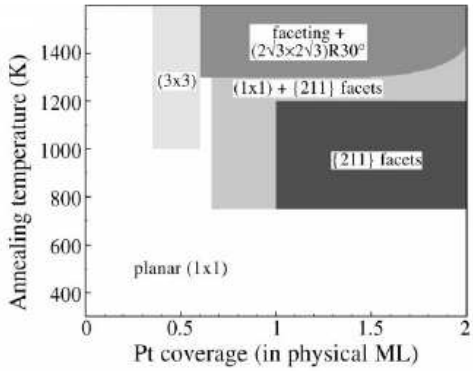



**Figure 85: Diagramme de prédominance obtenu par LEED, selon le taux de recouvrement Pt et la température de recuit. D'après [72].**

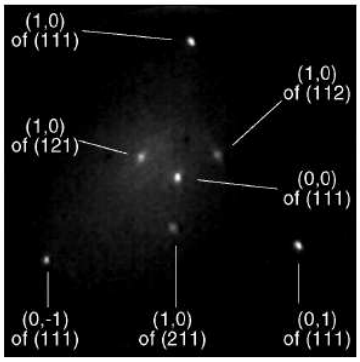



**Figure 86: Cliché LEED pour une surface facettée. D'après [72].**

Lorsque $0{,}7 < \theta_{Pt} < 1$ monocouche physique et pour une surface recuite entre 715 K et 1200 K, le LEED montre la superposition du diagramme d'une surface facettée et du diagramme d'une surface plane. Les pyramides sont présentes localement, lorsque le critère d'une monocouche physique est satisfaisant et des zones encore planes existent ailleurs. En plus de ces reconstructions, deux autres types de reconstructions $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ R30° et $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})$ ont été observées lorsque le taux de recouvrement est faible, entre 0,5 et 0,8 monocouche physique.

La technique d'imagerie LEEM (Low Energy Electron Microscopy) a été utilisée pour suivre l'évolution des surfaces lors des recuits. La Figure 87 montre une série d'images LEEM lors d'un dépôt effectué à 1050 K. Les zones en noir indiquent les régions où se sont formées les pyramides : elles ne participent plus à la diffraction dans les mêmes directions cristallographiques que la surface plane. Des signes de facettage apparaissent au bout de soixante minutes de dépôt de platine. Ensuite, la zone facettée commence à croître et couvre complètement la surface après quatre-vingt dix minutes. Il s'agit donc d'un mécanisme de nucléation/croissance. En comparant les observations en LEED et en LEEM, le taux de recouvrement à 60 minutes correspond à 0,7, soit environ 2/3 monocouche. A quatre-vingt dix minutes, il correspond à une monocouche physique. L'observation du début de la nucléation à $\theta_{Pt} \approx 0{,}7$ monocouche physique suggère que lorsque les deux premières monocouches géométriques sont déposées, la formation des pyramides suit la cinétique de nucléation/croissance de la troisième monocouche atomique nécessaire pour atteindre le critère d'une monocouche physique.

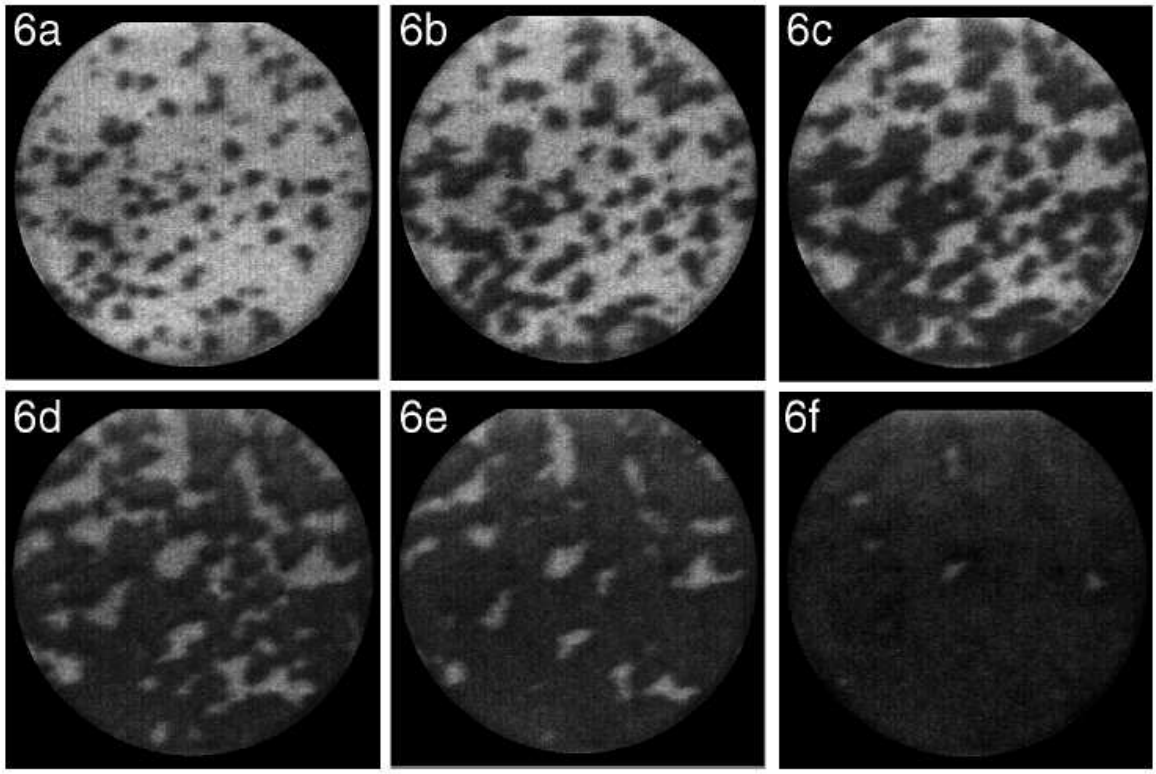



**Figure 87: Images LEEM (largeur 5 µm) lors d'un dépôt de platine effectué à un faible flux de 0,1 monocouche physique par minute sur la surface de tungstène à 1050 K. D'après[72].**

La Figure 88 montre une image STM d'une surface couverte par 1,1 monocouches physiques de platine et recuite à 1200 K pendant 1 min. La surface est totalement facettée et la taille des pyramides varie entre 20 nm et 50 nm.

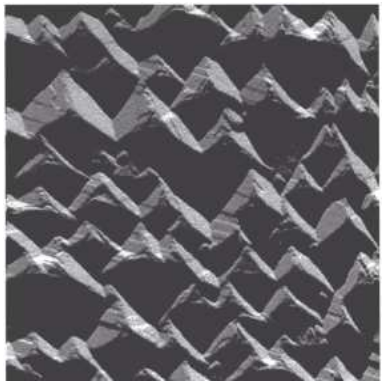


**Figure 88: Image STM (largeur 200 nm) d'une surface W(111) recouverte par 1,1 monocouche physique de Pt puis recuite à 1200 K pendant 1 mn. La taille de pyramides varie entre 20 nm et 50 nm. D'après [73].**

Lorsque la surface est couverte par une quantité de Pt comprise entre 0,7 et 1 monocouche physique, le STM montre une surface partiellement facettée (Figure 89). Les plus grosses pyramides se trouvent soit isolées, soit regroupées en amas de pyramides enchevêtrées sur plusieurs centaines de nanomètres. Quand les pyramides se trouvent en amas, des creux apparaissent tout autour des pyramides. Ces creux indiquent que les

pyramides ont été formées par un transport de masse à courte distance. En revanche, quand les pyramides se trouvent isolées dans une région plane, sans révéler de creux, il semble qu'un transport de masse à longue portée soit à l'origine de la formation des pyramides.

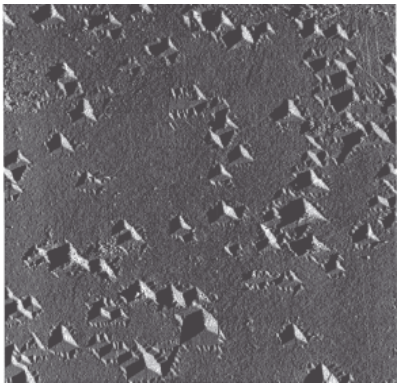


**Figure 89: Image STM (500 nm x 500 nm) d'une surface partiellement facettée W(111) couverte par 0,8 monocouche physique et recuite à 1200 K pendant 1 mn. D'après [73].**

Des essais pour étudier en STM l'étape initiale de facettage ont été tentés en recuisant le Pt/W(111) à 800 K, température proche de la température seuil à laquelle le facettage se produit. L'image STM de la Figure 90 révèle une surface où des petites pyramides coexistent avec des crêtes. Les faces de ces crêtes s'alignent selon une des directions suivantes : $[1\bar{1}0]$, $[10\bar{1}]$ et $[0\bar{1}1]$, mais les arrêtes de ces faces ne sont pas bien définies. Quand cette surface est recuite à 1000 K, les crêtes sont remplacées par des pyramides avec des faces orientées selon les directions <211>. D'après cette observation, il semble que les crêtes constituent la première étape du facettage. Ces essais peuvent expliquer pourquoi Pehlos *et coll.* ne détectent aucun signe de nucléation/croissance par LEEM [73]. En fait, si l'étape initiale de facettage comprend la transition d'une surface plane à une surface rugueuse/ micro facettée, le contraste différentiel entre les deux phases présentes sur la surface devient trop difficile à observer.

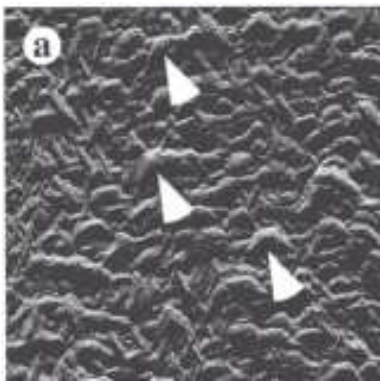



**Figure 90: Image STM (largeur 100 nm) d'une surface W(111) couverte par 1,2 monocouche physique de platine recuit à 800 K pendant 1 min. D'après [73].**

Le mécanisme de facettage de Pt/W(111) a été étudié par les techniques GIXD et GISAXS couplées [70]. Le GIXD donne des informations sur l'arrangement cristallin et le GISAXS est sensible à la morphologie et à la distribution spatiale des nanopyramides. En GIXD, au contraire des résultats obtenus par LEED, le dépôt de 1 monocouche physique de

platine sur une surface de W(111) n'a pas augmenté la rugosité de la surface. Ce désaccord entre les deux techniques peut s'expliquer par la vitesse de dépôt qui était différente dans les deux expériences ou bien parce que la température de dépôt était différente. Ces deux raisons peuvent modifier la mobilité des atomes de Pt sur la surface et par conséquent affecter l'ordre cristallin du film.

En GISAXS, le début du facettage se produit à 715 K et la taille moyenne d des pyramides est alors de 5 nm, avec une distance de séparation D approximative de 6 nm. Quand la température augmente, les clichés GISAXS révèlent des facettes {211} inclinés de 19,5° avec la surface. Pour toutes les températures étudiées, il a été observé que le rapport D/d était constant avec une valeur comprise entre 1,1 et 1,2, ce que indique que les pyramides sont toujours connectées les unes aux autres.

## IV.2 Déstabilisation des surfaces W(111)

### IV.2.1 Caractérisation physique du substrat

Les cycles de bombardements et recuits ont été répétés jusqu'à l'obtention d'un cliché LEED semblable à celui présenté dans la Figure 91. Les tâches sont fines et distribuées sur un réseau hexagonal avec toutefois quelques extinctions. L'extinction des ces tâches peut être attribué à la présence d'une contamination résiduelle d'oxygène que nous n'avons pas pu éliminer (taux de recouvrement environ 0,1 couche atomique) comme le montre le spectre XPS de la Figure 92.

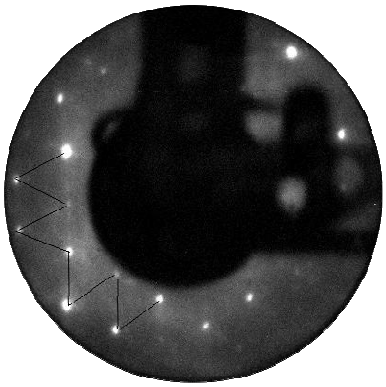


**Figure 91: Diagramme LEED à 222 eV d'une surface W(111).**

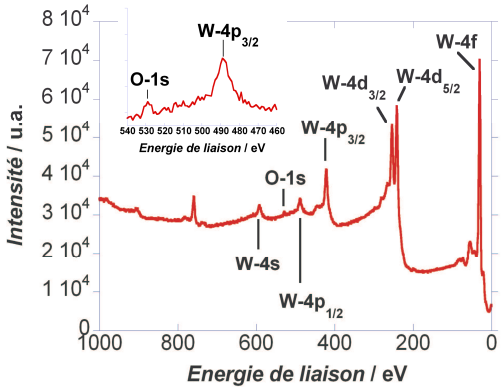
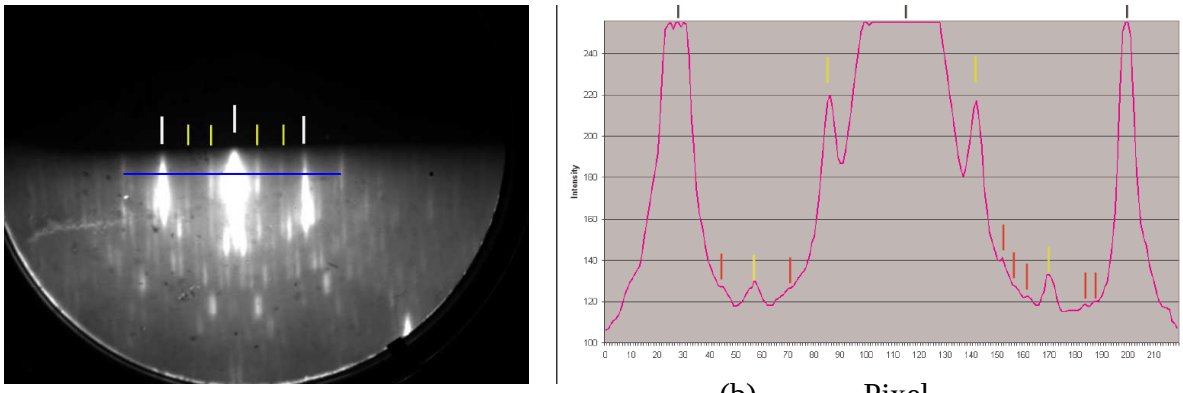



**Figure 92: XPS après de nombreux cycles bombardement/recuit. Le pic observé à 532 eV indique une contamination résiduelle par l'oxygène (O 1s).**

La présence d'oxygène sur la surface est aussi indirectement visible dans le diagramme RHEED, qui a montré la présence de bâtonnets de reconstruction entre les deux bâtonnets correspondant au substrat. Les bâtonnets des reconstructions sont représentés par les lignes jaunes tandis que les bâtonnets du substrat sont représentés par les lignes blanches (Figure 93.a). La Figure 93.a ne présente pas l'ensemble des bâtonnets de reconstruction: on observe en réalité une densité importante de ces derniers ce qui nous indique que les atomes d'oxygène sont séparés par de grandes distances dans l'espace direct. Ce résultat est en accord avec le faible taux de recouvrement trouvé par XPS. Le profil d'intensité des pixels extrait de la ligne bleue (*cf.* Figure 93.a) est présenté sur Figure 93.b, où on note la présence de bâtonnets supplémentaires, qui ne sont pas visibles dans la Figure 93.a).




(a) (b)

**Figure 93: Diagramme RHEED d'une surface W(111) préparée sous vide montrant des bâtonnets de reconstruction trouvés entre les bâtonnets de substrat (a). Profil d'intensité transversal selon la ligne bleue (b).**

### IV.2.2 Facettage sous oxygène

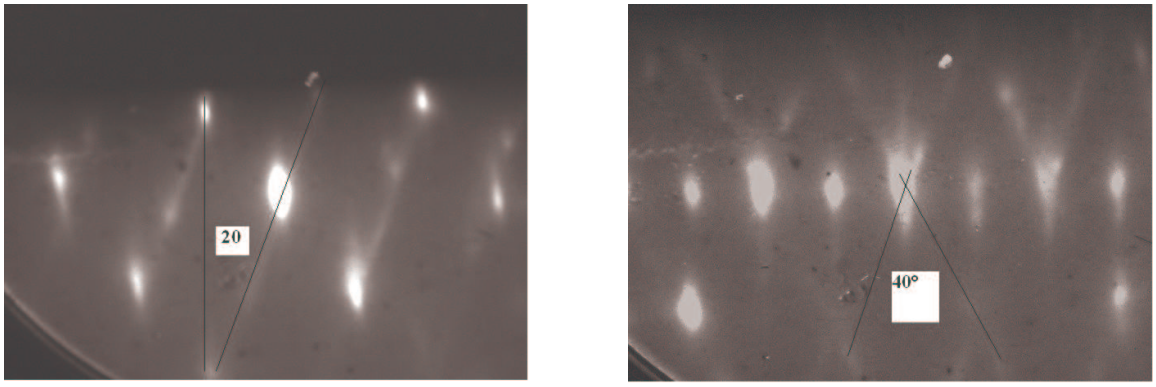
On sait depuis les années 1960 que l'oxygène adsorbé sur les surfaces W(111) provoque leur reconstruction avec des facettes orientées {211} à des températures comprises entre 500°C et 1500°C. Les facettes disparaissent si la surface est recuite au delà de 1500°C pendant quelques minutes [83]. Cette température de défacettage dépend bien entendu du taux de recouvrement de l'oxygène sur la surface. Tant que le taux de recouvrement de l'oxygène reste supérieur à la monocouche physique, la surface reste facettée [71, 84].

Tracy *et coll.* [85] ont utilisé le LEED pour suivre la cinétique de facettage à $P_{O2} = 0{,}5x10^{-6}$ Torr : ils observent l'apparition de facettes {211} à $T = 1300$°C ($t = 4$ min) puis l'apparition de facettes {110} à plus long terme. L'apparition de facettes {211} d'abord puis des facettes {110} a également été observé pour le système Pd/W(111). A contrario, Nien *et coll.* [83] ont montré par LEED/STM que la formation des nanopyramides orientées {110} se fait dans un premier temps à 1200 K puis elles se transforment en nanopyramides orientées {211} pour des températures supérieures à 1650°C.

Lors des premières expériences sur W(111), nous avons eu beaucoup de difficultés pour éliminer le carbone présent en tant qu'impureté. Nous avons donc essayé la technique classique de recuit sous pression partielle d'oxygène, qui permet parfois de créer en surface un composé oxydé du carbone suffisamment volatile pour être désorbé. Nous avons donc exploré différentes températures et différentes pressions partielles d'oxygène pour trouver le

bon régime, tout en suivant le processus en temps réel avec un spectromètre de masse. La structure et la propreté de la surface sont contrôlées de façon classique par LEED et Auger. Sur le spectromètre de masse, nous suivons l'évolution des signaux masse/charge m/Z = 28 et m/Z = 32 correspondant respectivement à la pression partielle de CO (on néglige la contribution de la molécule $N_2^+$) et de la pression partielle de l'oxygène (molécule $O_2^+$). L'oxygène est introduit lorsque la température de l'échantillon est proche de 2000°C. Une fois la hauteur du pic m/Z = 32 stabilisée à une valeur correspondant à une pression de $1x10^{-7}$ Torr environ et l'échantillon à une température $T \geq 2000$°C, nous suivons l'évolution du signal m/Z = 28. Dans un premier temps la hauteur du pic augmente puis, au bout de 2 mn environ, elle descend pour se stabiliser à une valeur beaucoup plus basse. Après un temps total de 2 mn 30 s, nous fermons la vanne d'introduction d'oxygène et attendons que la température soit proche de l'ambiante pour effectuer les observations LEED et Auger.

Le diagramme LEED montre la présence de trois tâches ayant une symétrie à 120°, ce qui indique que notre surface plane a subi une transformation et qu'elle est maintenant facettée. Le diagramme RHEED de la Figure 94 montre que l'angle entre les facettes et la surface initiale vaut environ 20°. Cet angle est très proche de l'angle théorique attendu entre la face (111) et les facettes {211}. Etonnamment, le spectre Auger de la Figure 95 ne permet pas de mettre en évidence la présence d'oxygène.




(a) (b)

**Figure 94: Diagramme RHEED pris à différents azimuths et montrant le facettage de la surface de W(111). Les bâtonnets obliques font un angle de 20° environ avec la verticale à la surface.**

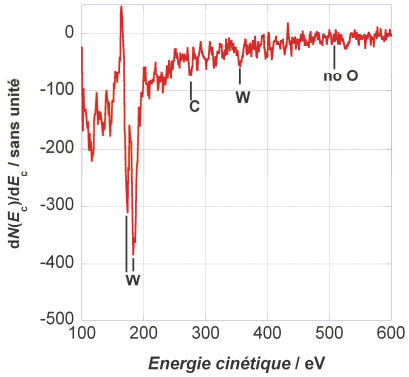



**Figure 95: Spectre Auger pris sur la surface facettée montrant l'absence d'oxygène.**

Notre pensons qu'à 2000°C et sous pression partielle d'oxygène, l'interaction des molécules $O_2$ avec la surface permet de former des composés carbonés volatiles. L'intensité de la masse 28 sur le spectromètre de masse augmente car la pression partielle de CO augmente (ou bien il s'agit d'une autre molécule dont la décomposition dans la cage d'ionisation du spectromètre produit la molécule $CO^{+)}$. Puis, lorsqu'une région de déplétion en carbone se forme sous la surface, l'oxygène peut alors s'adsorber. L'intensité du pic m/Z = 28 diminue par manque d'apport en carbone, nécessaire pour alimenter la réaction d'oxydation de surface. La pompe ionique du bâti fait alors diminuer la pression partielle de CO dans la chambre. Le facettage se produit lorsque le taux de recouvrement de la surface W(111) en oxygène est suffisant et lorsque la température de l'échantillon est proche de 2000°C ou bien lors du refroidissement. Il est probable que la désorption d'oxygène se produise après le facettage lors du refroidissement mais nous ne pouvons pas préciser à quelle température.

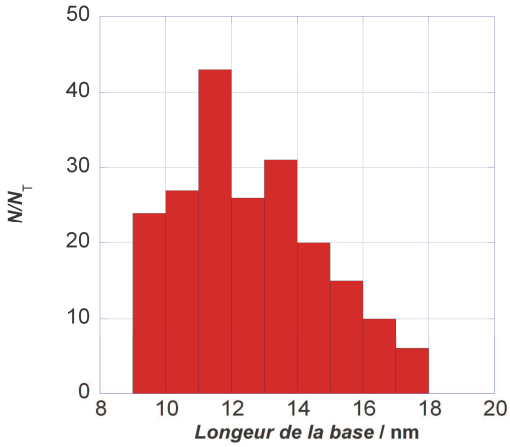
Avant d'étudier l'échantillon par STM sous air, nous déposons 2,2 monocouches physiques (6,25 Å) de platine sur la surface facettée afin d'éviter l'oxydation du tungstène à l'air. Le diagramme RHEED ne change pas pendant le dépôt, ce qui indique que le platine a été déposé de façon pseudomorphique. L'image STM montre une surface facettée recouverte de nanopyramides. Plusieurs images sont utilisées pour déterminer la distribution en taille des pyramides. Nous avons considéré que les bases des pyramides sont des triangles équilatéraux. Un histogramme est ensuite représenté (Figure 96.a) donnant la distribution en taille des pyramides grâce au comptage manuel d'environ 200 particules identifiées avec le logiciel Gwyddion. La taille moyenne des pyramides $\overline{d}$ a été évaluée par le comptage selon l'Eq. (IV-10):

$$\overline{d} = \frac{\sum_{i=1}^{n} n_i d_i}{\sum_{i=1}^{n} n_i} \qquad \text{Eq. (IV-10)}$$

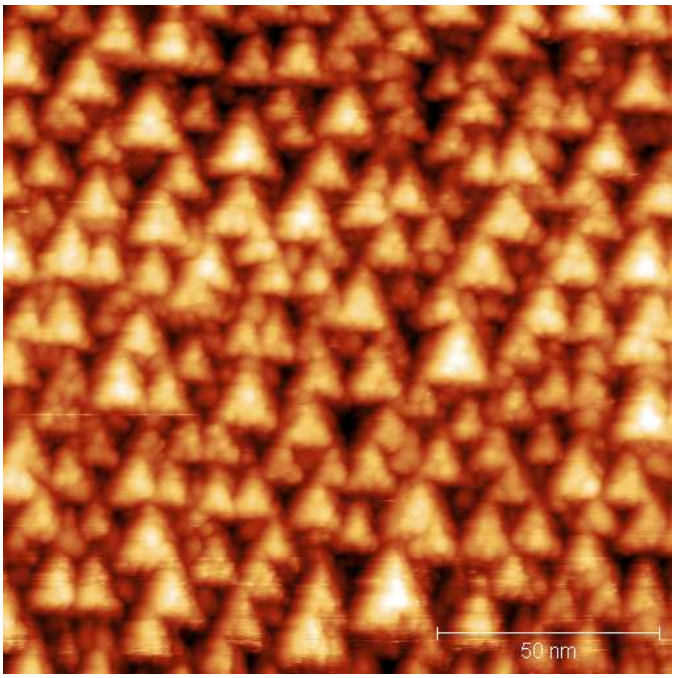
Où $n_i$ est le nombre de pyramides de taille $d_i$.

En effectuant l'analyse décrite ci-dessus sur 203 pyramides on a trouvé une taille moyenne des pyramides de 13 ± 2 nm.

En outre, nous avons confirmé le rapport 0,1 entre la hauteur des pyramides et leur base ainsi que l'angle de 20° d'orientation des faces des pyramides [70].




Taille moyenne : 13 nm.
Déviation standard : 2 nm.
Mesuré sur 203 objets.




(a) (b)

**Figure 96: Distribution de la taille des pyramides (a). Image STM (150 nm x 150 nm) d'une surface W(111) facettée sous oxygène ($P$ = 1x10$^{-7}$ Torr, $t$ = 90 sec, $T$ > 2000°C) et protégée par 2 monocouches physiques de Pt (b).**

### IV.2.3 Facettage induit par Pt

Dans ce qui suit, nous discutons la transformation structurale d'une surface W(111) sur laquelle ont été déposées 1,1 monocouches physiques de Pt (2,8 Å) puis chauffée à 850°C pendant vingt minutes. Le rapport des signaux Auger Pt sur W a baissé de 1,85 à 1,38 après le recuit, ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans la littérature. Le diagramme LEED montre à la place du diagramme de W(111) un diagramme maintenant constitué de triplets de tâches sur chaque position équivalente du réseau réciproque. La Figure 97 montre un exemple de cet éclatement en 3 tâches à 120°. Les taches s'écartent les unes des autres quand l'énergie des électrons incidents augmente.

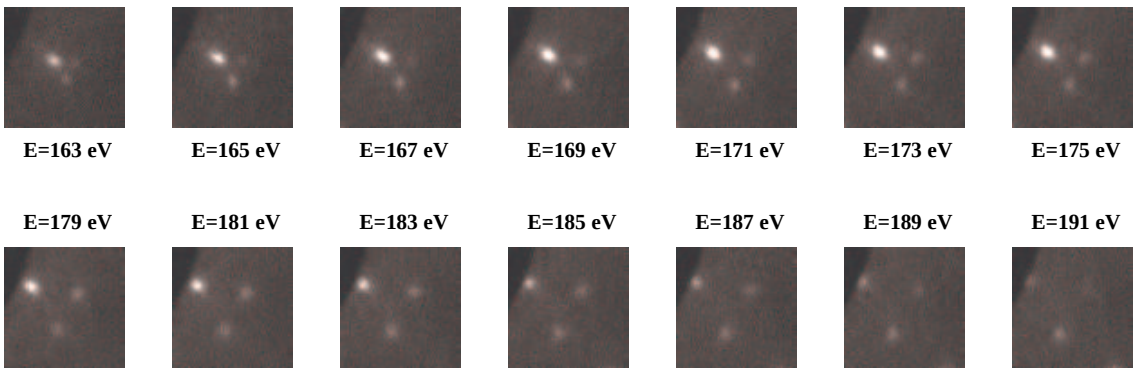
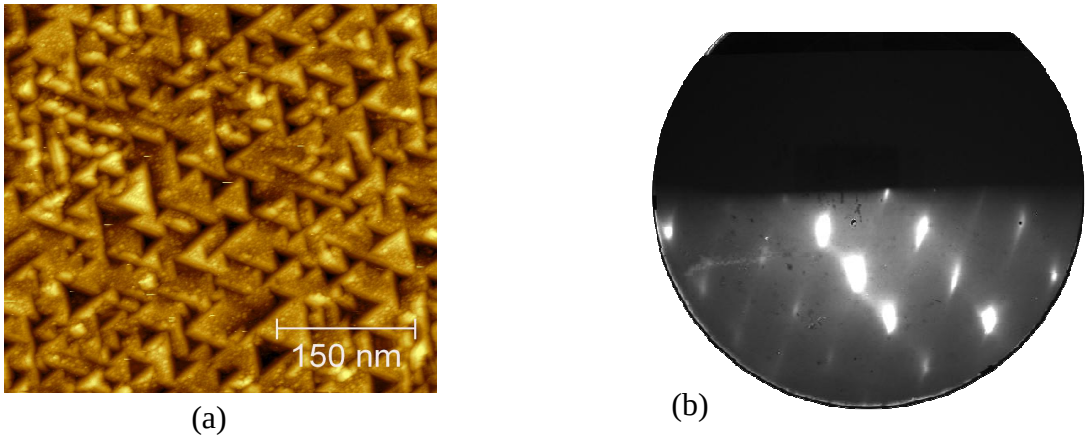



**Figure 97: Ecartement respectif de triplets de taches LEED lorsque l'énergie des électrons incidents augmente, typique d'une surface facettée.**

Le diagramme RHEED présente des bâtonnets obliques, séparés d'un angle de 19° en accord avec l'angle théorique entre les facettes et la surface initiale. L'image STM pour cette surface est présentée sur la Figure 98.a. Sur cette image, nous voyons des formes triangulaires avec une taille moyenne de 40 nm (analyse effectuée sur 261 triangles). Les 3 facettes de ces pyramides ne sont pas résolues par le STM, probablement dû à une qualité insuffisante de la pointe tunnel.




(a) (b)

**Figure 98: Image STM (450 nm x 450 nm) d'une surface facettée (a) et son diagramme RHEED correspond (b).**

## IV.3 Electrocatalyse sur des surfaces Pt/W(111) planes

Dans ce qui suit, nous présenterons les courbes voltampérométriques obtenues sur les surfaces Pt/W(111) élaborées en milieu UHV. En premier lieu, nous nous intéresserons à la stabilité des surfaces Pt/W(111) en milieu électrolytique, condition *sine qua non* pour effectuer des mesures d'électrocatalyse. Cette stabilité est assurée par le recouvrement physique des atomes de W par Pt. En conséquence, nous avons étudié l'effet du nombre de monocouches de Pt déposées sur le substrat W(111) sur la stabilité des surfaces mais aussi sur leurs propriétés de chimisorption (les adsorbats considérés sont H, CO et OH). Enfin, des premiers tests avec des surfaces nanostructurées ont été entrepris, nous les présenterons en fin de chapitre.

### IV.3.1 Stabilité des surfaces Pt/W(111) en milieu électrolytique

Les surfaces Pt/W(111) préparées sous UHV ont été transférées vers le milieu électrolytique en utilisant le protocole décrit dans le chapitre II. Elles sont mises en contact avec la solution électrolytique (0,1 M $H_2SO_4$) préalablement désaérée tout en maintenant le potentiel de l'électrode de travail à $E$ = 0,1 V *vs.* ERH. Cette procédure est couramment utilisée pour effectuer des mesures d'électrocatalyse sur des monocristaux, le contrôle du potentiel assurant l'absence de reconstruction liée à la formation d'oxy/hydroxydes de surface.

La Figure 99.a présente le voltampérogramme d'une surface W(111) couverte par 2,2 monocouches physiques de platine (dénoté $Pt_{2,2MC}$/W(111) dans ce qui suit). Dans la zone d'adsorption/ désorption de $H_{upd}$ (0,05 < $E$ < 0,40 V *vs.* ERH), on constate que les pics caractéristiques sont remplacés par un pic de courant centré vers $E$ = 0,30 V *vs.* ERH lors du balayage vers les potentiels positifs et par une vague mal définie lors du balayage vers les potentiels négatifs.

Comparer ce type de voltampérogramme avec ceux obtenus dans la littérature est difficile puisque c'est la première fois que de telles surfaces sont testées en électrocatalyse. Nous avons donc cherché des points de ressemblance avec des surfaces "chimiquement proches". Dans ce qui suit, nous nous intéresserons particulièrement aux travaux de Jayaraman *et coll.* [86] sur des surfaces Pt/$WO_3$. Les auteurs ont électrodéposé de façon simultanée des sels tungsténiques et platiniques en milieu acide et, en faisant varier le rapport des concentrations de ces deux sels, ont obtenu des surfaces de $WO_3$ recouvertes à des degrés variables par des îlots de Pt (allant de 0 à 100 %).

De façon intéressante, la forme du voltampérogramme de la Figure 99.a est extrêmement proche de celui d'une surface Pt/$WO_3$ présentant un taux de recouvrement en Pt déterminé par XPS proche de 0,91 (Figure 99.b). Dans les voltammogrammes de Jayaraman *et coll.* et Micoud *et coll.* [87, 88], ce sont les phénomènes d'insertion/désinsertion des protons au sein de $WO_3$ qui donnent naissance à ces deux pics/vagues dans la zone de potentiel $0,05 < E < 0,4$ V vs. ERH :

$$WO_3 + yH^+ + ye^- \leftrightarrow H_yWO_3 \qquad \text{Eq. (IV-11)}$$

Cette ressemblance entre nos courbes et celles d'autres travaux sur Pt/$WO_3$ pourrait indiquer que, malgré le taux de recouvrement de 2,2 monocouches physiques visé par EJM, les dépôts de Pt/W(111) ne sont pas totalement couvrants. Si tel est le cas, le diagramme de Pourbaix (Figure 41) nous indique que tout atome de tungstène exposé à l'électrolyte acide à des potentiels supérieurs à -0,10 V *vs.* ERH est instantanément oxydé en $WO_3$.

La Figure 99.c présente le voltampérogramme enregistré sur $Pt_{2,2MC}$/W(111) après trois CO stripping successifs. A titre de comparaison, nous présentons sur la Figure 99.d un voltampérogramme obtenu par Jayaraman *et coll.* [86] sur une surface Pt/$WO_3$ avec un taux de recouvrement en Pt déterminé par XPS inférieur à 10 %. Si l'on maintient le parallèle, la similitude des voltampérogrammes de la surface $Pt_{2,2MC}$/W(111) et de ceux de Jayaraman indique que le taux de recouvrement physique en Pt de la surface Pt/W(111) a diminué par rapport à l'expérience précédente. Ceci laisser supposer que la surface $Pt_{2,2MC}$/W(111) élaborée sous ultra-haut vide n'est pas stable en milieu électrolytique.

Afin d'en savoir plus, nous avons enregistré les spectres XPS de nos surfaces avant et après les mesures électrochimiques mentionnées ci-dessus (Figure 100.a). Les positions des transitions $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ pour la surface W(111) sont situées à 30,7 eV et 32,7 eV, en accord avec les valeurs théoriques attendues pour l'élément tungstène sous sa forme métallique [89]. Après les mesures électrochimiques (balayages en potentiels entre 0,05 et 0,95 V et trois CO stripping), on note que les positions des transitions $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ sont situées à 35,4 et 37,6 eV, c'est à dire décalées de près de 5 eV par rapport aux valeurs observées sur le tungstène métallique. Ce décalage en énergie nous indique que l'élément tungstène est à l'état oxydé après les mesures électrochimiques. Les mêmes observations ont été faites après le dépôt de 1,1 monocouche physique de Pt sur W(111) mais les phénomènes de corrosion du substrat s'en trouvent amplifiés. A contrario, il est intéressant de noter que les voltampérogrammes (Figure 101.a) et les spectres XPS (Figure 101.b) indiquent que les surfaces planes Pt/W(111) sont stables en milieu électrolytique lorsque le taux de recouvrement excède 3,3 monocouches physiques.

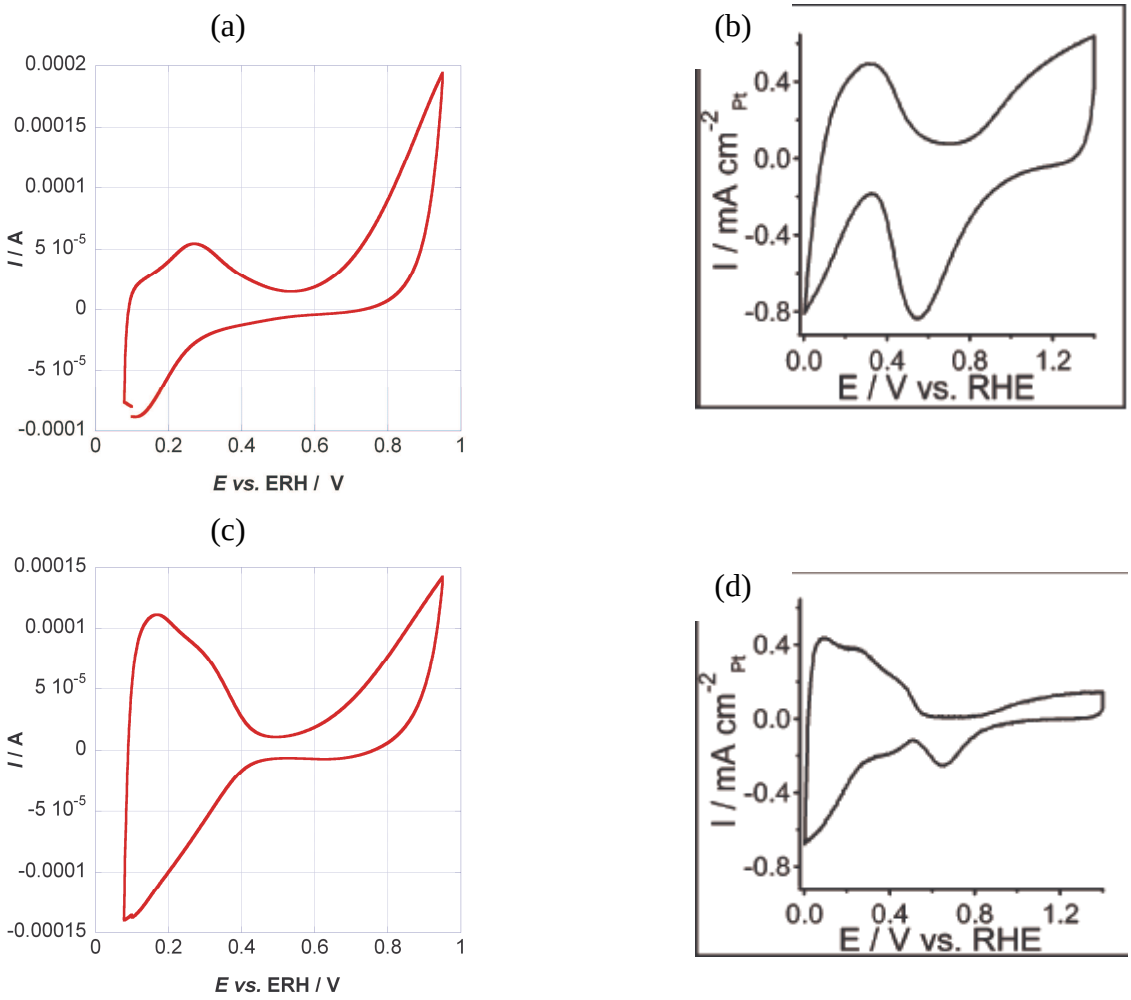



**Figure 99: Voltampérogramme initial (a) et après trois CO stripping (c) enregistrés sur une surface de W(111) recouverte par 2,2 monocouches physiques de platine dans $H_2SO_4$ 0,1 M à une vitesse $v_b$ = 50 mV $s^{-1}$. Voltampérogrammes obtenus par Jayaraman *et coll.* [86] sur des surfaces de Pt/$WO_3$ présentant un taux de recouvrement de 91 % (b) et de moins de 10% (d) dans le même milieu électrolytique.**

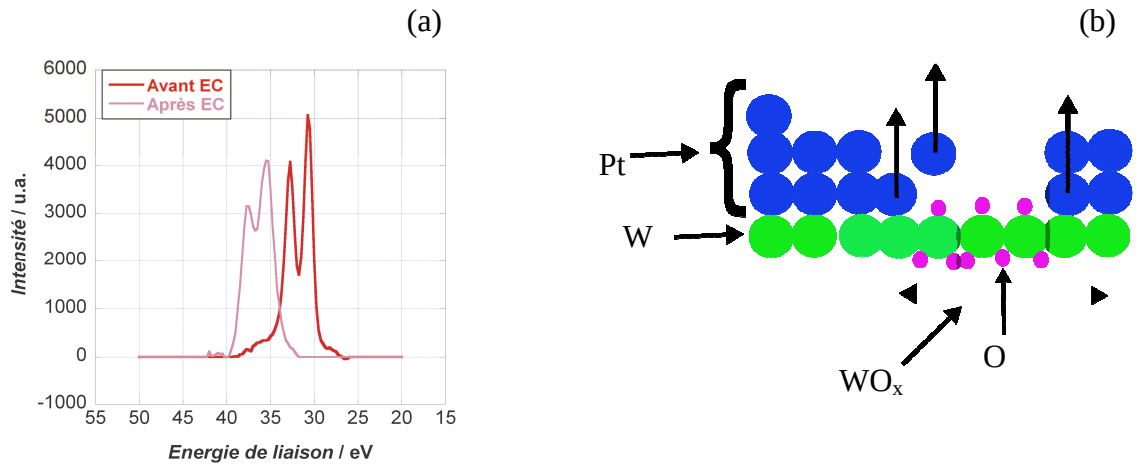



**Figure 100: Spectres XPS montrant les transitions $W4f_{7/2}$ et $W4f_{5/2}$ avant et après les mesures électrochimiques (a). Schéma expliquant le mécanisme de déstabilisation des surfaces Pt/W(111) par électrooxydation des atomes de tungstène du substrat (b).**

Ces observations nous indiquent donc que le dépôt de Pt sur W(111) ne s'effectue pas selon un mode de croissance de type Franck-Van-der-Merwe parfait mais qu'il existe un certain nombre de défauts "d'empilement" des atomes de Pt sur les atomes de W du substrat. Pour des taux de recouvrement inférieurs à 3,3 monocouches physiques, l'exposition d'atomes de tungstène du substrat au milieu acide conduit à la formation d'oxydes de tungstène ($WO_3$) et déstabilise la structure des dépôts Pt/W(111) au cours des mesures électrochimiques. Lorsque le nombre de monocouches physiques excède 3,3 monocouches (trois surfaces $Pt_{3,3MC}$/W(111) ont été testées avec succès), les surfaces sont stables et des expériences d'électrocatalyse peuvent être menées à l'échelle de la journée. Cette conclusion revêt une importance pratique puisqu'elle restreint l'usage des surfaces Pt/W(111) en électrocatalyse, ce qui était un des buts de cette thèse.

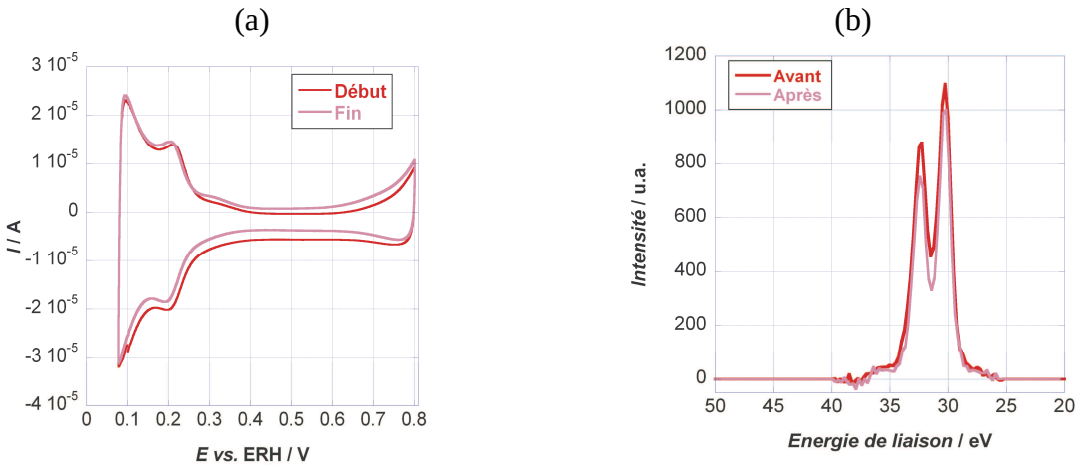



**Figure 101: Voltampérogrammes obtenus sur une surface de W(111) recouverte par 5,5 monocouches physiques de platine avant/après deux CO stripping dans $H_2SO_4$ 0,1 M à une vitesse $\nu_b$ = 50 mV $s^{-1}$ (a). Spectres XPS présentant les transitions $4f_{7/2}$ et 4 $f_{5/2}$ du tungstène avant et après exposition au milieu électrolytique.**

### IV.3.2 Effet de contrainte sur l'adsorption et l'activation électrochimique de sondes moléculaires simples comme H et OH

La bibliographie récente montre des développements théoriques importants sur les liens structure - activité catalytique à l'échelle atomique. L'exemple le plus marquant est très certainement la théorie de la bande d proposée par Hammer et Nørskov en 1995 [90]. Cette théorie relie le taux de remplissage de la bande de valence et la réactivité d'une surface catalytique. Pour les métaux nobles et leurs alliages, Hammer et Nørskov [90-95] ont montré que les liaisons chimiques entre les surfaces métalliques et les adsorbats sont régies par les orbitales s et p du métal mais que ces interactions sont relativement constantes. En conséquence, c'est le couplage entre les orbitales d du métal et les orbitales liantes et anti-liantes des adsorbats qui détermine la force de leur interaction avec ces métaux [94, 96-98].

Nous présentons maintenant deux exemples illustrant la théorie de Hammer et Nørskov pour les platinoïdes. En premier lieu, nous citons le travail de Pallasana *et coll* qui ont montré que l'énergie de chimisorption des atomes d'hydrogène $\delta E_{chem}$ dépend de la position du centre de la bande d $\varepsilon_d$ [90, 99] comme suit :

$$\delta E_{chem} = \frac{V^2}{(\Delta\varepsilon)^2}\delta\varepsilon_d \qquad \text{Eq. (IV-12)}$$

Avec $V^2$ la matrice qui décrit le couplage de la bande d des atomes de la surface et $\Delta\varepsilon = |\varepsilon_d - \varepsilon_a|$ la différence absolue entre $\varepsilon_d$ et $\varepsilon_a$ (la position de l'orbitale 1s des atomes d'hydrogène mesurée par rapport au niveau de Fermi).

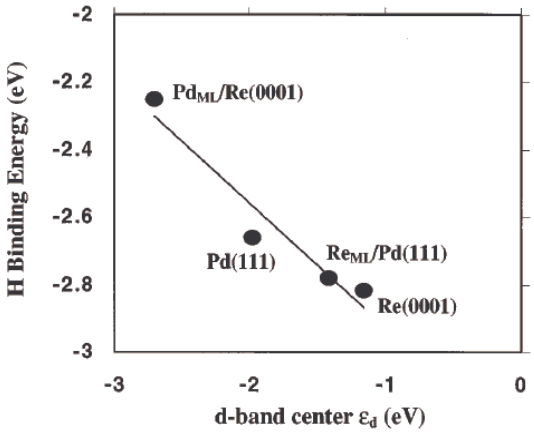



**Figure 102: Variation de l'énergie de liaison d'un atome d'hydrogène en fonction de la position du centre de la bande d sur des platinoïdes. D'après [99].**

Cet effet est aisément compréhensible en considérant le schéma de la Figure 103. Si l'élément catalytique considéré possède plus de la moitié de sa bande d remplie (c'est-à-dire pour la plupart des éléments situés sur la partie droite de la classification périodique comme le sont les métaux catalytiques), une tension sur la bande d (par exemple induite par l'introduction d'un atome de petite taille dans un réseau cristallin constitué d'atomes de taille plus importante) provoque un décalage de son centre vers les fortes énergies et il en résulte une augmentation des énergies de chimisorption de petites molécules comme H, OH et CO [93, 94]. Dans le cas contraire, l'élargissement des orbitales d provoque un décalage de $\varepsilon_d$ vers les faibles énergies et un affaiblissement de ces mêmes énergies de chimisorption. Ici, il est intéressant de noter que la théorie de Hammer et Nørskov permet également de comprendre pourquoi un abaissement local du nombre de coordination des atomes de surface (par exemple les marches sur une surface monocristalline ou les atomes de coins et d'arête sur une nanoparticule) provoque un décalage du centre $\varepsilon_d$ vers les fortes énergies et une augmentation des énergies de liaisons des adsorbats.

Le second exemple concerne l'adsorption/désorption des atomes $H_{upd}$ sur des surfaces Pt/Ru(0001). Il est bien établi en électrocatalyse [100-103] que les atomes d'hydrogène s'adsorbent sur platine selon l'isotherme de Temkin (répulsions entre les atomes de $H_{upd}$) et que l'énergie d'adsorption dépend du potentiel de l'électrode de travail.

$$H^+ + e^- \leftrightarrows H_{ads} \qquad \text{Eq. (IV-13)}$$

Expérimentalement, Hoster *et coll.* [103] ont montré qu'en comprimant un film de Pt sur une surface Ru(0001), on provoque une diminution de l'énergie d'adsorption de $H_{ads}$, ce qui se traduit sur les voltampérogrammes par un décalage de la "zone hydrogène" vers les

faibles potentiels (l'activation électrochimique nécessite plus d'énergie). Le même raisonnement explique pourquoi on observe un décalage de la zone de formation/réduction des oxydes de surface à partir des molécules d'eau vers les hauts potentiels en comprimant les atomes de Pt.

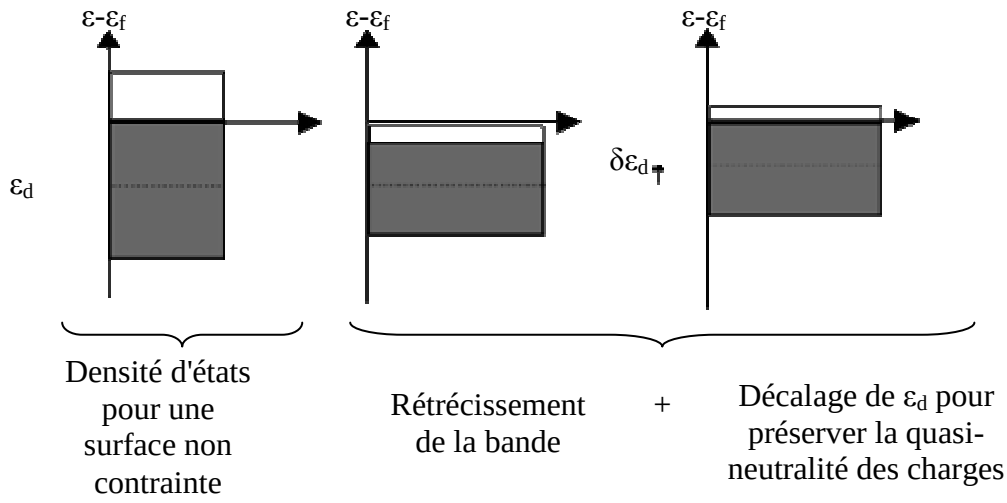



**Figure 103: Variation de la densité électronique de la bande d sous l'effet d'une déformation en tension. La forme de la bande est ici assimilée à une boite rigide. Adapté à partir de [104].**

Dans le cas des surfaces Pt/W(111), les atomes de Pt disposés sur une surface W(111) sont de plus grande taille que les atomes du substrat (rayon de Wigner-Seitz *cf.* [93]). Ceci génère une compression du paramètre de maille des atomes de Pt par le substrat W(111), engendre un élargissement de leur bande d et un affaiblissement des énergies de chimisorption. En parallèle, la présence des atomes de W(111) sous-jacents modifie les propriétés électroniques des atomes de Pt (effet ligand) et change leurs propriétés de chimisorption de manière similaire [105, 106]. De façon intéressante, on s'attend à ce que l'effet de compression et l'effet ligand des atomes de Pt par le substrat W(111) diminue avec le nombre de monocouches physiques déposées.

Sur la Figure 104, nous présentons les CO stripping enregistrés sur trois surfaces W(111) recouvertes respectivement par 2,2, 3,3 et 5,5 monocouches physiques de platine. Nous rappelons que l'électrooxydation d'une monocouche de CO en milieu électrolytique procède par la formation d'espèces hydroxyles ($OH_{ads}$) à partir de la dissociation des molécules d'eau pour donner $CO_2$ (Section III.3.1.2). La Figure 104 montre très clairement que, lorsque le nombre de monocouches physiques de Pt diminue, le potentiel auquel sont générées les premières espèces $OH_{ads}$ et le potentiel du pic principal sont décalés vers les potentiels positifs. On note aussi, de façon intéressante, que la forme du pic d'électrooxydation de CO change pour passer d'un pic étroit et symétrique à un pic asymétrique et dont la largeur à mi-hauteur augmente de façon conséquente. Ces observations confirment les prédictions théoriques selon lesquelles un film en compression chimisorbe les adsorbats de façon moins prononcée que le matériau massif.

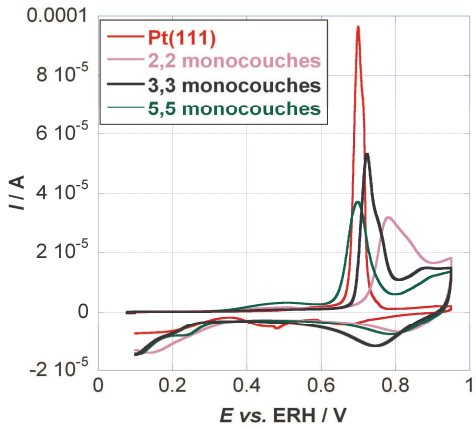



**Figure 104: Voltampérogramme d'électrooxydation d'une monocouche de CO préalablement adsorbée à la surface d'une électrode W(111) recouverte par 2,2, 3,3 et 5,5 monocouches physiques de platine. $H_2SO_4$ 0,1 M - $v_b$ = 20 mV $s^{-1}$. Pré-adsorption à *E* = 0,1 V *vs.* ERH (6 min) puis purge de la cellule électrochimique pendant 45 min.**

Dans la zone d'adsorption/désorption des atomes d'hydrogène (0,05 < E < 0,40 V *vs.* ERH), les mesures sont aussi en accord avec la théorie (Figure 104, balayage vers les potentiels négatifs). On note en effet un affaiblissement de l'intensité des pics d'adsorption/désorption de $H_{upd}$ sur Pt et un décalage de l'ensemble de la région hydrogène vers les potentiels négatifs. Un désaccord apparaît toutefois pour la surface comportant 2,2 monocouches physiques de platine sur laquelle le courant de réduction débute à un potentiel proche de 0,40 *vs.* ERH. Cependant, ainsi qu'il a été mentionné préalablement, nous pensons que ce courant est ici essentiellement dû à l'insertion de protons dans l'oxyde de tungstène qui se crée car le recouvrement des atomes de tungstène par le Pt est incomplet. Cette hypothèse est justifiée puisqu'un fort courant de désinsertion des protons a été noté sur cette même surface en fin d'expérience (Figure 105). Dans cette expérience, après l'enregistrement de la courbe de début (en rouge), trois cycles de CO stripping aux conditions normale ont été faits : pré-adsorption à $E_{ads}$= 0,1 V *vs.* ERH (6 min), puis purge de la cellule électrochimique pendant (45 min). Finalement, la courbe de fin a été obtenue (Figure 105 en rose). Elle révèle essentiellement le courant d'insertion/désinsertion des protons dans l'oxyde de tungstène.

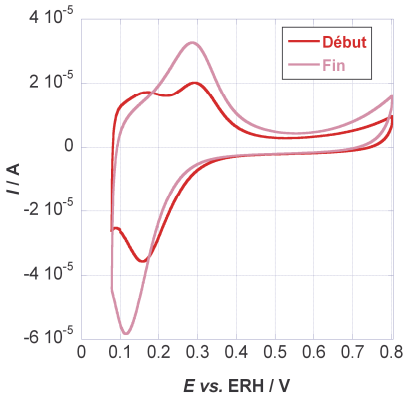



**Figure 105: Voltampérogramme d'une surface $Pt_{2,2MC}$/W(111) enregistré dans $H_2SO_4$ 0,1 M - $v_b$ = 50 mV $s^{-1}$ avant et après 3 cycles de CO stripping.**

## IV.4 Electrocatalyse sur des surfaces facettées Pt/W(111)

Nous avons vu dans la section IV.1.4 que la formation de nanopyramides de Pt/W(111) nécessite le dépôt d'au moins 1,1 monocouche physique de Pt sur W(111). Toutefois, les résultats obtenus dans la section précédente nous ont montré que les surfaces Pt/W(111) ne sont pas stables en milieu électrolytique si le taux de recouvrement physique des atomes de Pt par W est inférieur à 3,3 monocouches physiques. Ce manque de stabilité vient probablement du fait que certains atomes de tungstène ne sont pas "recouverts" par des atomes de platine et sont donc susceptibles de s'oxyder. De fait, des premiers essais pratiqués sur des surfaces $Pt_{1,1MC}$/W(111) et $Pt_{2,2MC}$/W(111) facettées ont montré que ces surfaces étaient instantanément oxydées en milieu électrolytique.

Toutefois, conduire des expériences en milieu électrolytique sur des nanopyramides Pt/W(111) était un des buts de cette thèse. Afin de mener à bien cette dernière partie, nous avons donc adopté une stratégie différente dans laquelle :

* Etape 1. La surface des monocristaux W(111) est recouverte de 1,1 monocouche physique de Pt, condition nécessaire pour leur facettage.
* Etape 2. Nous activons la reconstruction du substrat grâce à la température.
* Etape 3. Nous les recouvrons de 2,2 monocouches physiques de Pt supplémentaires de façon à leur assurer une stabilité en milieu électrolytique.

La Figure 106 présente le spectre XPS de cette surface facettée et le spectre d'une surface plane équivalente, donc recouverte par 3,3 monocouches physiques de platine. Les acquisitions XPS sont faites après les mesures électrochimiques (deux CO stripping). Bien que le nombre d'atomes de Pt en surface soit équivalent dans les deux cas, on constate aisément que la surface facettée est corrodée et que la surface plane ne l'est pas. Ceci nous indique qu'à taux de recouvrement en Pt équivalent il existe une influence de la morphologie des surfaces sur leur stabilité, les nanopyramides étant moins stables que les surfaces planes.

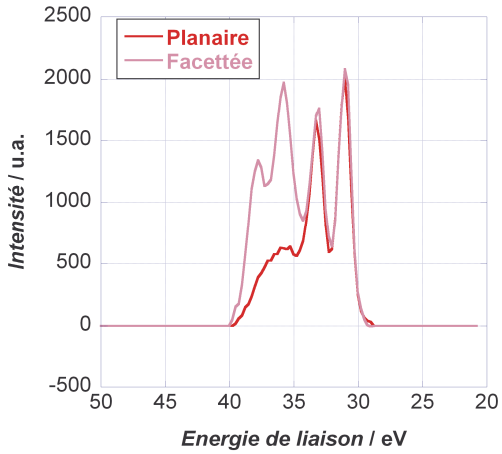



**Figure 106: Spectre XPS présentant les transitions $W4f_{7/2}$ et $W4f_{5/2}$ obtenues sur une surface plane $Pt_{3,3MC}$ (rouge) et sur une surface $Pt_{3,3MC}$ facettée selon le protocole de Madey *et coll.* puis recouverte par 2,2 monocouches supplémentaires (rose). Les spectres ont été obtenus après les mesures électrochimiques (deux CO stripping) dans $H_2SO_4$ 0,1 M.**

Une raison possible à ce phénomène est peut être l'accumulation préférentielle d'atomes de Pt dans certaines zones de la surface dans le cas des pyramides. Il est fort possible en effet

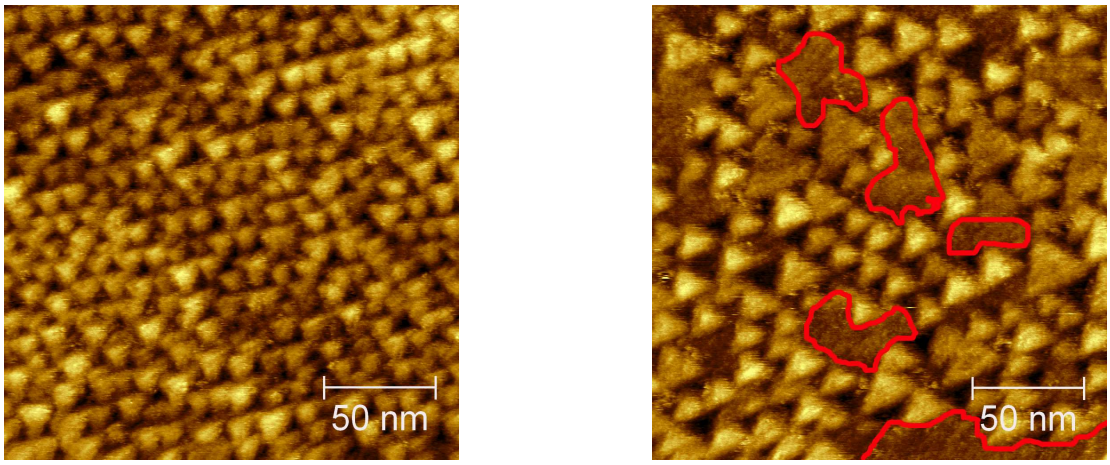
que les atomes aux sommets et aux arêtes des pyramides soient moins recouverts que les atomes situés à la base. On peut supposer aussi que le facettage des surfaces modifie le taux de recouvrement dans certaines parties de la surface W(111).

Afin d'obtenir quelques informations sur la déstructuration des surfaces en conditions électrochimiques, deux surfaces $Pt_{3,3MC}$ facettées ont été imagées par STM pour comparer la topographie avant et après le passage en milieu électrolytique. Ne disposant pas d'un STM sous vide, il nous a été impossible d'obtenir des informations topographiques sur la même surface. Nous avons donc élaboré deux surfaces $Pt_{3,3MC}$/W(111) strictement dans les mêmes conditions expérimentales : dépôt de 1,1 monocouche, déstabilisation en température, recouvrement par 2,2 monocouches physiques de Pt supplémentaires. Une de ces surfaces a été testée en milieu électrolytique (cf. ci-dessus), puis sa topographie a été examinée en STM à l'air. La seconde surface a été examinée en STM juste après son élaboration.

La Figure 107 présente deux images STM de la surface $Pt_{3,3MC}$ juste après élaboration, prises sur deux endroits séparés de quelques microns l'un de l'autre. Dans l'image de gauche (Figure **107**.a), nous remarquons que la surface est facettée de façon homogène. Dans l'image de droite (Figure 107.b), la densité des pyramides semble moins dense et il existe des régions (marquées en rouge), où la surface reste plane. La taille moyenne des pyramides sur ces deux images est de 12 ± 2 nm et de 15 ± 3 nm, respectivement.

En de multiples endroits, distants de plusieurs mm sur tout l'échantillon, nous avons enregistré des images STM semblables à l'image de la Figure 107.a et très peu de zones semblables à l'image de la Figure 107.b. On en conclue que la topographie est très homogène sur tout l'échantillon et que seuls quelques rares endroits présentent un recouvrement de pyramides incomplet tel que présenté en Figure 107.b

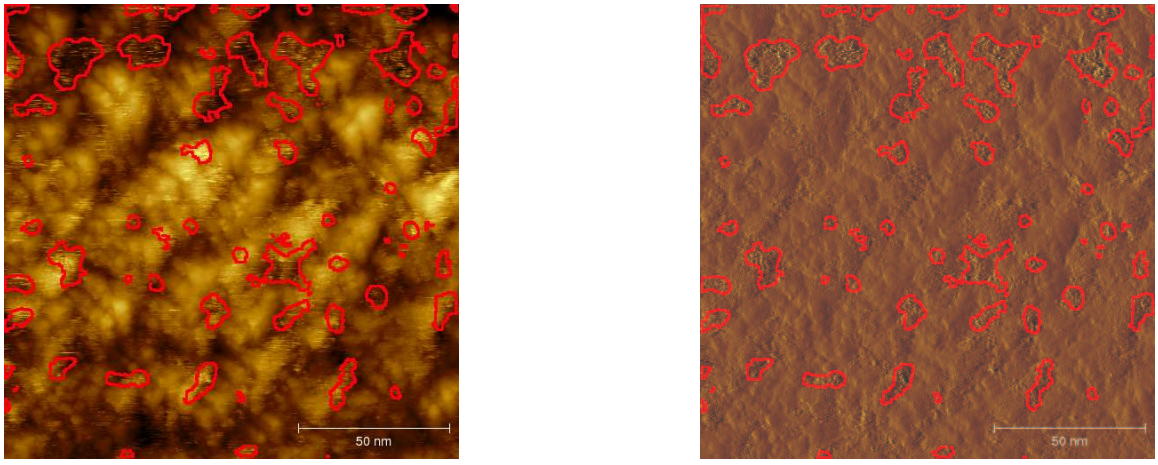
Ces deux images nous montrent que la surface $Pt_{3,3MC}$/W(111) n'est pas facettée de façon homogène mais qu'il existe de subtiles variations de la morphologie à l'échelle micrométrique. Ceci provient probablement du fait que le dépôt de 1,1 monocouche physique de Pt/W(111) (étape 1 du dépôt) se fait de façon inhomogène sur le substrat W(111). En conséquence certaines zones de l'échantillon sont déstabilisées et conduisent à la formation de nanopyramides et d'autres pas. En d'autres termes, la marge de 0,1 monocouche que nous prenons pour assurer qu'au moins 1 monocouche physique soit déposée partout ne suffit pas à compenser les fluctuations statistiques de l'épaisseur effective déposée. La taille des pyramides étant légèrement supérieure dans les zones où le facettage est incomplet, il est également possible que l'étape de facettage se passe de façon hétérogène sur la surface du substrat W(111).




(a) (b)

**Figure 107: Images STM (200 nm x 200 nm) d'une surface $Pt_{3,3MC}$/W(111) facettée. On note que l'échantillon n'est pas facetté de façon homogène : l'essentiel de la surface est totalement facetté (a) mais dans certaines régions plus rares le facettage est incomplet (b).**

La Figure 108 présente les images STM enregistrées sur la surface $Pt_{3,3MC}$/W(111) en mode hauteur (Figure 108.a) et en mode courant (Figure 108.b). L'image topographique indique que la structure pyramidale est maintenue après les mesures électrochimiques, même si la structure des pyramides est très dégradée. Les zones marquées en rouge dans l'image STM en mode courant indiquent la présence de bruit électronique, que l'on peut raisonnablement expliquer par la présence locale d'oxyde de tungstène ($WO_3$) qui perturbe le transfert d'électrons entre la pointe et l'échantillon. La projection des ces zones sur l'image topographique indiquerait que les zones oxydées sont principalement situées entre les facettes. Nous en concluons que c'est l'inhomogénéité du facettage, déjà remarqué précédemment, qui explique la corrosion préférentielle en électrochimie.




(a) (b)

**Figure 108: Images STM (200 nm x 200 nm) en mode topographique (a) et en mode courant (b) d'une surface $Pt_{3,3MC}$/W(111) après les mesures électrochimiques.**

## IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons élaboré et caractérisé des surfaces Pt/W(111) sous UHV. Nous avons montré que la préparation peut s'effectuer soit par dépôt de Pt sur une surface de tungstène déjà facettée après le recuit d'une surface W(111) sous pression partielle d'oxygène, soit par déstabilisation en température d'une surface Pt/W(111). Par manque de temps, les mesures électrochimiques ont été faites sur le deuxième type de préparation seulement.

L'étude des surfaces planaires Pt/W(111) en électrocatalyse nous a montré qu'un taux de recouvrement minimal de 2,2 monocouches physiques de Pt est nécessaire pour assurer la stabilité des surfaces en milieu électrolytique. Au dessous de ce taux de recouvrement, des atomes de tungstène sont exposés à l'électrolyte acide, entrainant la formation de $WO_3$ et la dégradation des structures Pt/W(111) élaborées sous UHV. Au dessus de ce taux de recouvrement, l'activité électrocatalytique des surfaces Pt/W(111) planes peut être mesurée. Comme prévu par la théorie de Hammer et Nørskov, la compression des atomes de Pt sur le réseau cristallin W(111) engendre un abaissement des énergies de chimisorption des petits adsorbats comme $H_{upd}$ et OH/O. Ceci se manifeste en électrochimie par un décalage de la zone d'adsorption/désorption d'hydrogène vers les potentiels négatifs et de la zone de formation des oxydes et hydroxydes de surface vers les potentiels positifs lorsque le nombre de monocouches physiques de Pt sur W(111) est faible. Un effet électronique des atomes de W sur les atomes de Pt opère également mais agit de façon similaire. Lorsque l'épaisseur du film de Pt/W(111) augmente, le film mince relaxe à sa position d'équilibre et l'effet électronique diminue, engendrant des propriétés électrocatalytiques comparables à celles du Pt massif.

Nous avons également tenté d'effectuer des mesures électrochimiques sur des surfaces Pt/W(111) facettées, élaborées de façon séquentielle : dépôt de 1,1 monocouche physique de Pt sur W(111), puis facettage et dépôt de 2,2 monocouches physiques de Pt sur W(111) facetté. Malheureusement, ces structures ne sont pas stables en milieu électrolytique. Nous expliquons qu'une oxydation locale se produit sur les hétérogénèités spatiales du facettage. Les études STM semblent indiquer que le taux de recouvrement physique en Pt est insuffisant à la base des nanopyramides.

# Conclusions & perspectives

Dans ce travail, nous avons développé et réalisé une chambre de transfert portative permettant de préparer des surfaces en UHV puis de les transférer rapidement vers un autre bâti UHV ou vers un milieu électrolytique.

Nous avons développé une cellule électrochimique réalisée en KeLF®, matériau chimiquement propre et résistant aux acides pour les mesures électrocatalytiques. La chambre de transfert et la cellule électrochimique ont été conçues de façon à ce que la partie supérieure de la cellule électrochimique, munie d'un joint en Kalrez®, vienne précisément au contact de la surface stockée dans la chambre de transfert et qu'une légère pression sur ces deux pièces assure l'étanchéité nécessaire lors des mesures électrochimiques. L'ensemble chambre de transfert et cellule est novateur et - à notre connaissance - unique en électrocatalyse. Il assure l'exposition de la surface d'intérêt au milieu électrolytique sans contact avec les bords, ce qui est différent de la méthode du "dipping" classiquement utilisée où la surface d'intérêt est amenée au contact de l'électrolyte puis remontée de quelques millimètres par rapport à la surface du liquide de façon à former un ménisque.

Nous avons démontré la fiabilité et la propreté des transferts avec des surfaces monocristallines de Pt, pour lesquelles les courbes voltampérométriques standard, bien établies dans la littérature, ont été reproduites. Nous avons tiré profit de la force des liaisons Pt-CO en montrant que la chimisorption des molécules de CO en phase gazeuse ou en phase liquide permet de protéger les surfaces lorsque nous les transférons de l'UHV vers le milieu liquide ou inversement. L'étape de retour vers l'UHV permet d'analyser chimiquement les éventuels polluants adsorbés à la surface lors du transfert (atomes de carbone et d'oxygène en faibles quantités). Le transfert des surfaces monocristallines de l'UHV vers le milieu électrolytique demeure extrêmement exigeant du point de vue expérimental et comporte quelques points faibles : purge rapide de l'électrolyte, pollution de la surface par de petits volumes d'air ambiant lors de l'introduction de la cellule électrochimique. Il conviendra d'améliorer ces points.

Nous avons élaboré des surfaces Pt/W(111) selon les protocoles de Madey *et coll.* et nous les avons caractérisées par des méthodes physiques (STM, LEED, RHEED, XPS) et électrochimiques (voltampérométrie cyclique). Les surfaces Pt/W(111) planaires souffrent d'un manque de stabilité en milieu électrochimique lorsque le taux de recouvrement en Pt est inférieur ou égal à 2,2 monocouches physiques, ce qui nous indique que le dépôt de Pt sur W(111) s'effectue selon un mode Franck-Van-Der-Merwe imparfait. Les surfaces Pt/W(111) facettées ne sont pas stables non plus et nous l'expliquons par l'hétérogénéité de la couverture en atomes de Pt, en particulier sur les nanopyramides ou entre celles-ci. Une étude comparative en STM avant et après les mesures électrochimiques semble indiquer que le taux de recouvrement en Pt est inférieur à la valeur minimale théorique au pied des nanopyramides et conduit à l'électrooxydation locale et à la déstructuration des surfaces.

L'activité électrocatalytique des surfaces planaires Pt/W(111) a été évaluée pour différents taux de recouvrement : 2,2, 3,3 et 5,5 monocouches physiques de Pt sur W(111). Les atomes de Pt disposés sur une surface W(111) sont de plus grande taille que les atomes du substrat (depôt en compression), ce qui génère un élargissement de la bande d et un affaiblissement des énergies de chimisorption de petits adsorbats comme $H_{upd}$ et $O/OH_{ads}$. En parallèle, la présence des atomes de W(111) sous-jacents modifie les propriétés électroniques des atomes de Pt (effet ligand) et change leurs propriétés de chimisorption de manière similaire. Ceci se traduit sur les voltampérogrammes par un décalage de la zone d'adsorption-désorption d'hydrogène/d'oxygène vers les potentiels négatifs/positifs, respectivement.

L'activité électrocatalytique des surfaces Pt/W(111) pour l'électrooxydation du CO est fortement dépendante du nombre de monocouches physiques déposées sur les substrats W(111) et diminue avec le nombre de monocouches physiques de Pt déposées, en accord avec la relaxation plastique attendue des contraintes épitaxiales.

Les surfaces Pt/W(111) facettées sont des surfaces bien définies structuralement et constituent à priori des objets modèles pour étudier les propriétés électroniques et chimiques à l'échelle nanométrique. La taille des nanopyramides est modulable entre quelques nanomètres et plusieurs dizaines de nanomètres en variant la température et la durée de recuit, ce que nous avons vérifié mais que nous n'avons pas présenté dans ce travail. Pour ces raisons, nous pensions que ces surfaces constitueraient des objets d'étude idéaux pour comprendre le rôle joué par les atomes de faible coordinence sur ces matériaux modèles. Toutefois, leur manque de stabilité en milieu électrolytique s'est révélé un frein à leur utilisation en électrocatalyse.

Les perspectives d'étude sont toutefois assez faciles à dresser. En premier lieu, il semble préférable d'éviter de déposer des films ultra-minces de Pt sur un substrat trop réactif vis-à-vis de l'électrolyte. A moins d'utiliser une technique plus "couvrante" comme l'ALMBE (Atomic Layer Molecular Beam Epitaxy) ou bien d'avoir l'assurance que le dépôt s'effectue par avancée de bords de marches (pour chaque plan atomique déposé les adatomes s'incorporent aux bords de marches existantes sans qu'il y ait nucléation de nouvelles terrasses), il est probable que le dépôt MBE n'assure pas de façon uniforme un taux de couverture égal à 1 monoplan atomique lorsqu'on dépose exactement une monocouche. A cause des fluctuations statistiques du flux moléculaire et du mode de croissance par nucléation de terrasses, certaines régions du substrat auront un taux de couverture égal à 0 et d'autres auront un taux de couverture égal à 2 ou même 3 plans atomiques (on appelle parfois cela le "multilayer growth mode"). Dès lors, si une faible partie de la surface est non recouverte d'adatomes de Pt et que cette partie s'oxyde pour former $WO_3$, elle peut faire apparaître dans les voltampérogrammes des courants très importants. C'est ce qui s'est produit dans notre cas où l'électrooxydation de W sur de petites zones de la surface a suffi à produire des courants d'insertion/désinsertion de $H^+$ dans $WO_3$ bien plus importants que les courants d'adsorption/désorption de $H^+$ sur les atomes de Pt couvrant le reste de la surface.

En 2004, Madey *et coll.* [107] ont montré qu'exposer à l'oxygène une surface Ir(210) génère la formation de nanopyramides d'iridium (Ir) comportant deux faces (311) et (110). L'étape de facettage peut être menée par chauffage du substrat à T > 600 K puis refroidissement dans une atmosphère d'azote enrichie à l'oxygène ou bien par des balayages en potentiel rapides en milieu électrolytique[108]. Les nano-facettes sont par ailleurs stables en milieu électrolytique, ce qui rend le système extrêment prometteur.

# Annexes

## Annexe A Calibration du quartz par réflectivité

La réflectométrie des rayons X (ou XRR : *X–Ray Reflectometry*) est une technique analytique permettant la caractérisation des surfaces et des couches minces en utilisant la réflexion totale externe des rayons X. Cette méthode présente également l'avantage d'être non destructive. Elle permet de déterminer les rugosités des interfaces entre les différentes couches empilées, ainsi que les épaisseurs de ces couches comprises entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres, avec une précision souvent inférieure à 1%. En pratique, la surface de l'échantillon est irradiée par un faisceau de rayons X parallèles et monochromatiques et la variation de l'intensité réfléchie est enregistrée en fonction de l'angle d'attaque de la surface (jusqu'à 5° environ en $2\theta$). Le domaine d'étude du balayage angulaire $\theta$–$2\theta$ est limité dans sa partie inférieure par l'angle critique $\theta_c$ de la réflexion totale qui dépend de l'indice de réfraction de l'échantillon (légèrement inférieur à 1 pour les rayons X). Au delà de $\theta_c$, l'intensité chute rapidement tout en oscillant (franges de Kiessig). Ces oscillations résultent du phénomène d'interférence entre les ondes réfléchies par les différents dioptres (air–couche et couche–substrat). Les positions angulaires des franges d'interférence de différents ordres sont fonction de l'épaisseur de la couche. A partir des spectres de réflexion des rayons X, il est possible d'obtenir des informations quantitatives, telles que l'épaisseur et la densité des couches étudiées ainsi que sur la rugosité de la surface ou des interfaces entre les différentes couches. Dans le cadre de ce travail, la réflectométrie des rayons X a été utilisée pour déterminer l'épaisseur des couches de Pt déposées par EJM sur un substrat de $SiO_2$. Nous avons comparé la valeur déterminée à la valeur mesurée par la microbalance à quartz présente dans le bâti UHV.

## Annexe B Calcul de la coulométrie d'adsorption/désorption de $H_{upd}$ sur les surfaces de platine (111), (100) et (211)

### B.1 Densité d'atomes dans les plans Pt(111), Pt(100) et Pt(211)

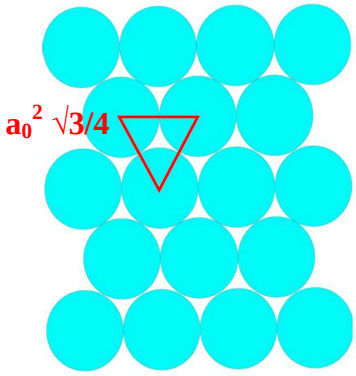



**Figure 109: Représentation de la face (111) d'un cristal de platine avec un modèle de sphères dures.**

Selon la Figure 109, nous avons dans le plan (111) un atome de platine pour une surface $a_0^2 \frac{\sqrt{3}}{4}$ avec $a_0$ le paramètre de maille du platine ($a_0$ = 3,9210 Å). La densité atomique résultante vaut donc :

$$\Gamma_{(111)} = \frac{4}{a_0^2 \sqrt{3}} = 1{,}505 \times 10^{15} \text{ atomes cm}^{-2}$$

De façon similaire et d'après la Figure 110, la densité atomique dans le plan (100) vaut $\Gamma_{(100)} = \frac{2}{a_0^2} = 1{,}303 \times 10^{15}$ atomes cm$^{-2}$.

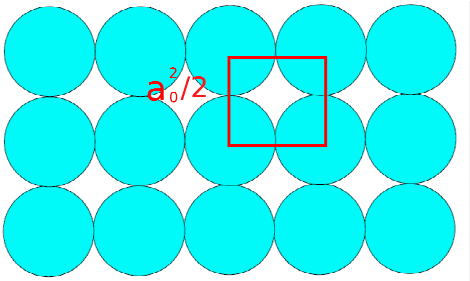



**Figure 110: Représentation de la face (100) d'un cristal de platine avec un modèle de sphères dures.**

La surface de Pt(211) = 3 [(111) x (100)] est composée de terrasses (111) de largeur tri-atomique séparées par des marches monoatomiques d'orientation (100). Un schéma de la surface est montré dans la Figure 111.

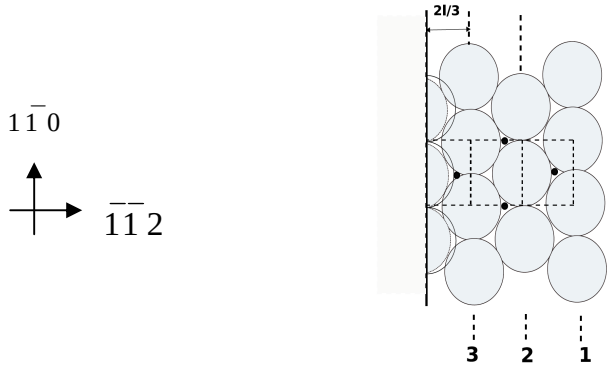



**Figure 111: Schéma d'une surface Pt(211) composée de terrasses (111) composé de terrasses (111) de largeur triatomiques séparées par des marches monoatomiques d'orientation (100). D'après la référence [109].**

La maille élémentaire est composée de (n-1) atomes de platine sur la terrasse (111) et d'une marche d'orientation (100). La surface de la maille vaut :

$$S = (n-1/3)a_0^{\,2}\sqrt{3}/2 \qquad \text{Eq. (0-1)}$$

Où $a_0$ est le paramètre de maille du platine, *l* est la distance interatomique selon la direction $[\bar{1}\bar{1}2]$ et n est le nombre d'atomes sur une terrasse. Les deux sont reliés l'un à l'autre par : $l = \frac{a_0\sqrt{3}}{2}$.

En considérant que l'adsorption/ désorption d'un atome d'hydrogène requiert l'échange d'un électron par atome de platine, on déduit la contribution des marches ($Q_s$) et des terrasses ($Q_t$) :

$$Q_t = (n-1)e/S = (2e/\sqrt{3}a_0^{\,2}) - (4e/3\sqrt{3}a_0^{\,2})/(n-1/3) \qquad \text{Eq. (0-2)}$$

L'expression de $Q_t$ peut être simplifiée comme suit :

$$Q_t = Q_{(111)} - 2Q_s/3 \qquad \text{Eq. (0-3)}$$

En considérant :

$$Q_{(111)} = (2e/\sqrt{3}a_0^{\,2}) = 241\ \mu C\ cm^{-2} \qquad \text{Eq. (0-4)}$$

Donc la charge totale $Q_{(hkl)}$ est égale à la somme de la charge sur les terrasses et de la charge sur les marches :

$$Q_{hkl} = Q_{(111)} + Q_S/3 \qquad \text{Eq. (0-5)}$$

Cette expression donne une densité de charges de 271 µC $cm^{-2}$ pour la surface de Pt(211) avece = 1,602 x $10^{-19}$ C.

$$Q_s = e/S = (2e/\sqrt{3}a_0^{\,2})/(n-1/3) \qquad \text{Eq. (0-6)}$$

## Annexe C Aspects théoriques sur la mesure de miscut

Afin de nous orienter dans l'espace, nous définissons au préalable :

- les matrices de rotation d'un vecteur d'un angle $\theta$ autour des axes x, y, z.
- le repère du laboratoire.
- le repère du cristal, par rapport à son réseau cristallin et par rapport à sa surface.

Les matrices de rotation dans l'espace d'un vecteur par un angle $\theta$ autour des axes x, y, z sont définies comme suit :

$$\Re_x^\theta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ 0 & \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. (0-7)}$$

$$\Re_y^\theta = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & 0 & \sin(\theta) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\theta) & 0 & \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. (0-8)}$$

$$\Re_z^\theta = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{Eq. (0-9)}$$

Nous définissons le repère orthonormé du laboratoire (x,y,z) comme :
- L'axe x est aligné avec l'axe de rotation ω qui définit l'angle d'incidence du faisceau de rayon X, mesuré par rapport à la surface.
- L'axe y est aligné avec le faisceau incident à ω = 0. Cet axe est l'axe de rotation du cercle χ qui définit l'angle de tilt de l'échantillon.
- L'axe z est aligné dans le plan de diffraction et perpendiculaire aux deux autres. Cet axe coïncide avec l'axe de rotation φ qui permet la rotation de l'échantillon autour de sa normale.

On précise ici que les berceaux $\chi_1$ et $\chi_2$ sont portés par l'axe φ.

Les trois axes (x ,y, z) et les trois cercles de rotation correspondant (ω, χ, φ) sont présentés sur la Figure 112.

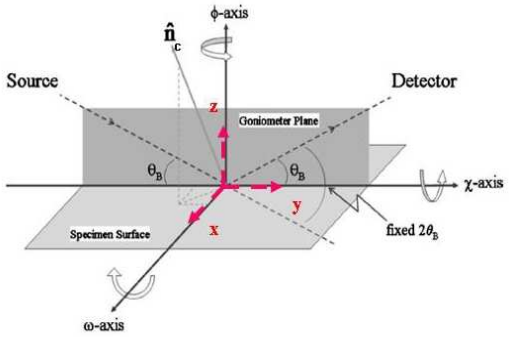



**Figure 112 : Répresentation schématique des trois cercles du diffractometre (ω,χ,$\phi$), du référentiel de laboratoire (x,y,z) et de l'orientation des plan cristallins orientés selon $\vec{n}_c$. En position de Bragg, $\vec{n}_c$ doit coïncider avec l'axe z [18].**

Lors du montage de l'échantillon, la normale à la surface physique $\overrightarrow{n_s}$ est alignée une première fois avec l'axe z au moyen d'un faisceau laser. A cause de la présence d'un angle de miscut, la normale aux plans atomiques $\overrightarrow{n_c}$ est désorientée par rapport à z comme l'indique la Figure 112. L'échantillon n'est pas en position de Bragg, même si le détecteur est à l'angle 2θ correct. Nous définissons un autre repère orthonormé nommé «repère du cristal » qui est défini avec son axe z ($z_c$) parallèle à $\overrightarrow{n_c}$. Les deux autres axes perpendiculaires $x_c$, $y_c$ sont donc parallèles au plan cristallographique correspondant (cf. Figure 113).

De la même façon, on peut définir trois repères supplémentaires $V_\omega$, $V\varphi$ et $V\chi_1$ attachés respectivement aux axes ω, φ, $\chi_1$. La transformation d'un repère vers l'autre est réalisée par l'utilisation successive des transformations matricielles suivantes :

$V_{lab} \xrightarrow{\Omega} V_\omega \xrightarrow{\Phi} V_\phi \xrightarrow{X_1} V\chi_1 \xrightarrow{X_2} V_c$ avec :

$$\Omega = \Re_x^\omega = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\omega) & -\sin(\omega) \\ 0 & \sin(\omega) & \cos(\omega) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. (0-10)}$$

$$\Phi = \Re_z^\varphi = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & -\sin(\varphi) & 0 \\ \sin(\varphi) & \cos(\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{Eq. (0-11)}$$

$$X_1 = \Re_y^{\chi_1} = \begin{pmatrix} \cos(\chi_1) & 0 & \sin(\chi_1) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\chi_1) & 0 & \cos(\chi_1) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. 0-12)}$$

$$X_2 = \Re_x^{\chi_2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\chi_2) & -\sin(\chi_2) \\ 0 & \sin(\chi_2) & \cos(\chi_2) \end{pmatrix} \qquad \text{Eq. (0-13)}$$

Et $V_{lab}, V_\omega, V_\phi, V\chi_1, V_c$ sont les coordonnées dans les différents repères.

Pour avoir un faisceau diffracté quelle que soit la valeur de φ, nous avons besoin d'aligner la normale $\overrightarrow{n_c}$ avec l'axe z. Comme indiqué sur la Figure 113 si on dénote $m_1$ la projection de l'angle de miscut dans le plan perpendiculaire au plan de diffraction à φ = 0, les deux vecteurs unitaires $x_s$ et $x_c$ sont réliés par : $x_s = M_1 x_c$ avec $x_c = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $M_1 = \Re_y^{\chi_1}$ pour la valeur $\chi_1 = m_1$. Le même raisonnement peut être appliqué pour l'angle de miscut $m_2$ dans la direction parallèle au faisceau incident. Les deux vecteurs unitaires dans cette direction sont reliés par la relation $y_s = M_2 y_c$ avec $y_c = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $M_2 = \Re_x^{\chi_2}$ pour la valeur $\chi_2 = m_2$. Les valeurs de $m_1$ et $m_2$ sont donc simplement données par les relations $x_s.x_c = \cos(m_1)$ et $y_s.y_c = \cos(m_2)$. Si maintenant on considère que les coordonnées xc et yc dépendent de φ, c'est-à-dire que les berceaux $\chi_1$et $\chi_2$ sont tournés de φ, les équations $x_s.x_c = \cos(m'_1)$ **et** $y_s.y_c = \cos(m'_2)$ sont toujours valables, mais $x_s$ et $x_c$ sont réliés par : $x_s = M_2 M_1 x_c(\varphi)$ avec $x_c(\varphi) = \Phi x_c = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) \\ -\sin(\varphi) \\ 0 \end{pmatrix}$.

De même, $y_s$ et $y_c$ sont reliés par : $y_s = M_1 M_2 y_c(\varphi)$ avec $y_c(\varphi) = \Phi y_c = \begin{pmatrix} -\sin(\varphi) \\ \cos(\varphi) \\ 0 \end{pmatrix}$.

En combinant les équations précédentes, on trouve que :

$$\cos(m_1') = \cos(m_1)\cos^2(\varphi) - \sin(\varphi)\cos(\varphi\sin(m_1)\sin(m_2) - \sin^2(\varphi)\cos(m_2)$$

$$\cos(m_2') = \cos(m_2)\sin^2(\varphi) - \sin(\varphi)\cos(\varphi)\sin(m_1)\sin(m_2) - \sin^2(\varphi)\cos(m_1)$$

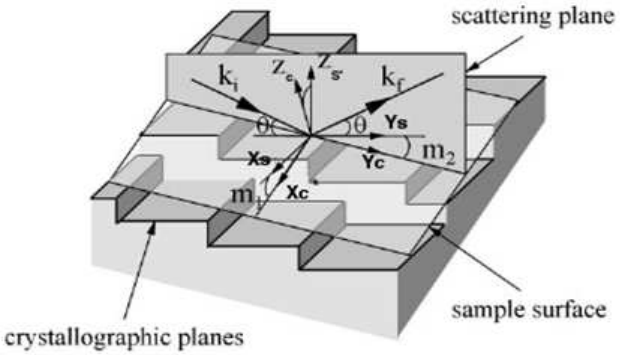



**Figure 113: Schéma du système ($x_c$, $y_c$, $z_c$) attaché aux plans atomiques du cristal et du système ($x_s$,$y_s$,$z_s$) attaché à la surface physique de l'échantillon. La projection de l'angle de tilt entre la surface et les plans cristallographiques dans la direction du faiseau incident est l'angle $m_2$ entre $y_s$ et $y_c$. La projection de l'angle de tilt dans la direction perpendiculaire au faisceau incident est $m_1$, l'angle entre $x_c$ et $x_s$. [17]**

## Annexe D Préparation des pointes STM

La réalisation des pointes utilisées en STM se fait en dissolvant un fil métallique par voie électrochimique (électrooxydation). Lorsque l'attaque du fil est complète, la partie inférieure tombe et la pointe STM est formée. Il faut alors arrêter très rapidement la réaction électrolytique pour éviter de l'émousser. Le boitier de contrôle électronique permettant de réaliser cette coupure de manière automatique est tiré du schéma électrique de la référence [110].

Les pointes utilisées dans ce travail sont en tungstène (diamètre 0,2 mm) et la solution électrolytique est NaOH 2M. Pendant la réaction électrochimique, ce fil joue le rôle d'une anode sur laquelle prend place la réaction électrochimique suivante :

$$W(s) + z\ OH^- \rightarrow W(OH)_z + z\ e^- \qquad \text{Eq. (0-14)}$$

Sur la cathode (un anneau en or dans le premier montage, un cylindre d'inox dans le deuxième), l'électroréduction de l'eau aura lieu selon la réaction suivante :

$$2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ OH^- + H_2 \qquad \text{Eq. (0-15)}$$

Nous avons utilisé tout d'abord un anneau d'or contenant un film de NaOH (Figure 114.a). Toutefois, avec ce type de cathode, le film d'électrolyte se rompt aisément, ce qui nous a obligés à le former plusieurs fois pendant la préparation d'une seule pointe. Nous avons donc remplacé l'anneau d'or par un cylindre en inox plongé dans le bécher rempli d'électrolyte. Avec cette configuration plus classique, l'amortissement des vibrations de la surface du liquide est très important. Nous utilisons un empilement de silent blocs.

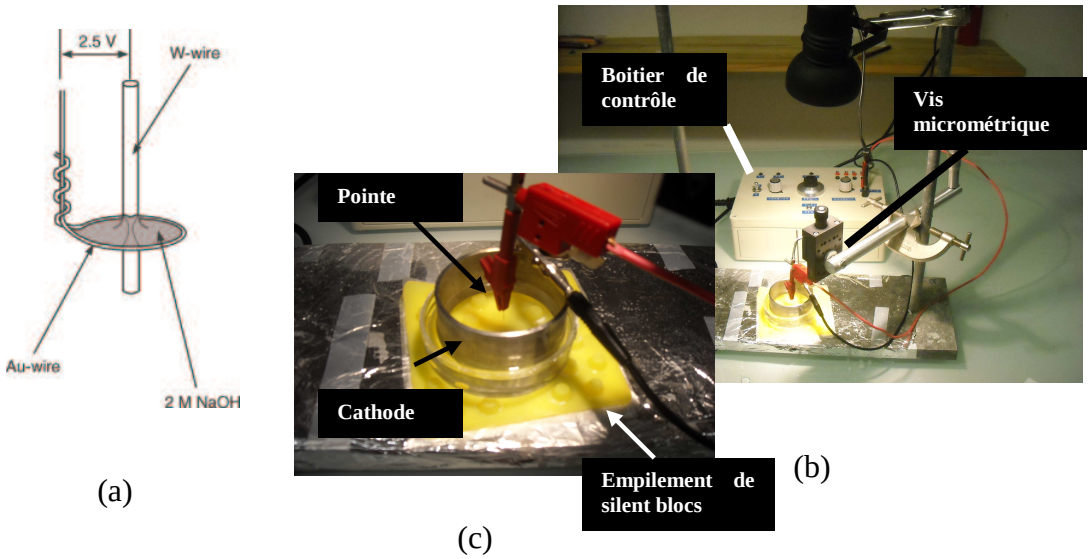



**Figure 114: Schéma du principe de préparation des pointes en tungstène avec la méthode de l'anneau (a) et du bécher classique (b). Zoom avant sur la zone de la pointe et la cathode (c).**

La tension continue appliquée entre les deux électrodes est proche de 14 V. Il est apparu que les meilleures pointes sont obtenues lorsque la hauteur du fil plongée dans NaOH est de 1,5

mm. Le temps de fabrication d'une pointe est de 15 minutes environ. Un contrôle optique est effectué sur chaque pointe mais la résolution effective sera estimée lors de l'imagerie STM. Il est important de préparer un jeu de pointes pour comparer les images obtenues avec différentes pointes pour éliminer les artefacts de convolution avec la forme de l'apex de la pointe.

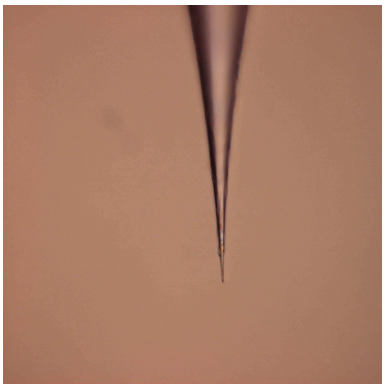


**Figure 115: Image optique d'une pointe obtenue à z = 1,5 mm. Grossissement x 1000.**

La Figure 116 présente deux images MEB-FEG d'une pointe obtenue selon cette méthode.

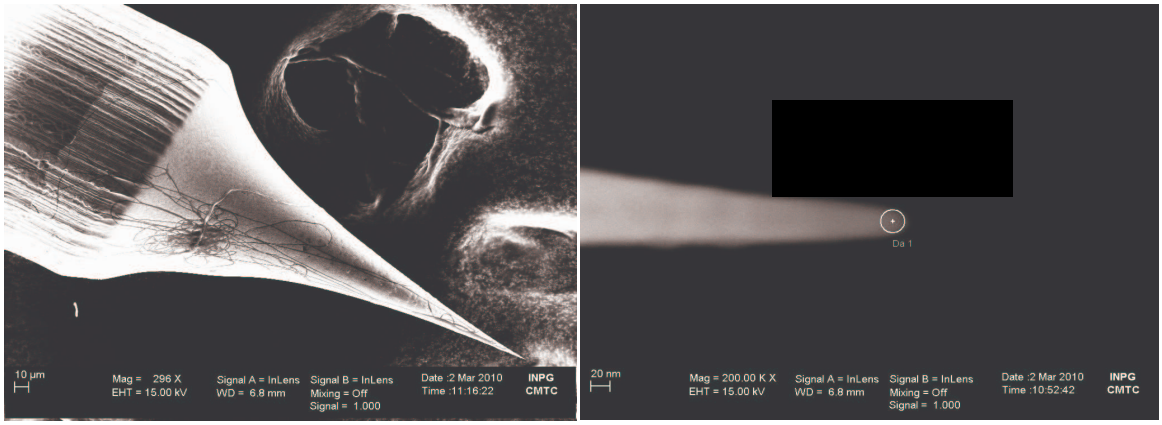



**Figure 116: Images MEB-FEG de la pointe présentée dans la Figure 115. Le rayon de courbure est ici trop important et le fil a été contaminé par des micro-fibres flottant sur le liquide dont nous ne connaissons pas la provenance (déflocage du plafond ?).**

# Références bibliographiques

1. Haruta, M., *Size and support-dependency in the catalysis of gold.* Catalysis Today, 1997. **36**(1): p. 153-166.
2. Dongsheng, G.L., Gongxuan, *Size effect of gold nanoparticles on the electrocatalytic oxidation of carbon monoxide in alkaline solution.* Journal of Nanoparticle Research, 2007. **9**(6): p. 1145-1151.
3. Boudart, M., Advances in catalysis, 1969. **20**: p. 153.
4. Maillard, F., S. Pronkin, and E.R. Savinova, *Size effects in electrocatalysis of fuel cells reactions on supported metal nanoparticles*, in *Fuel Cell Catalysis: a Surface Science Approach*, M.T.M. Koper, Editor. 2009, John Wiley & Sons, Inc.: New York. p. 507-566.
5. Maillard, F., S. Pronkin, and E.R. Savinova, *Influence of size on the electrocatalytic activities of supported metal nanoparticles in fuel cells related reactions*, in *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*, W. Vielstich, H.A. Gasteiger, and H. Yokokawa, Editors. 2009, John Wiley & Sons, Inc.: New York. p. 91-111.
6. Song, K.J., et al., *Faceting induced by an ultrathin metal-film - Pt on W(111).* Surface Science, 1990. **227**(1-2): p. L79-L85.
7. Madey, T.E., et al., *The stability of ultrathin metal films on W(110) and W(111).* Surface Science, 1991. **247**(2-3): p. 175-187.
8. Song, K.J., C.Z. Dong, and T.E. Madey, *Faceting of W(111) induced by ultrathin Pd films.* Langmuir, 1991. **7**(12): p. 3019-3026.
9. Che, J.G., et al., *Faceting induced by ultrathin metal films: A first principles study.* Physical Review Letters, 1997. **79**(21): p. 4230.
10. Dong, C.Z., et al., *Platinum-induced morphology and reactivity changes on W(111).* Journal of Chemical Physics, 1993. **99**(11): p. 9172-9181.
11. Dusciac, D., *Couches organiques ultra minces greffées sur Si (111) pour la microélectronique*, in *Sciences des Matériaux*. 2008, Ecole Polytechnique, : Palaiseau. p. 147.
12. Andrieu, S. and P. Müller, *Les surfaces solides: concepts et méthodes*, ed. CNRS. 2005: EDP sciences. 511.
13. Faure, R., *Réalisation, caractérisation physique et comportement électrochimique de faces monocristallines de platine d'orientation (100), (110) et (111).* 1982, Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG): Grenoble. p. 135.
14. Bard, A.J., *Electrochemical methods* 1980, New York: Wiley.
15. Baret, B., *Composites nanotubes de carbone-nanoparticules de platine enrobées pour électrode de pile à combustible*. 2009, Université de Versailles: Saint-Quentin-en-Yvelines. p. 187.
16. Biologic, S., Instruments, *Potentiostat stability mystery explained*. 2010.
17. Boulle, A., et al., *Miscut angles measurement and prescise sample positioning with a four circle diffractometer*. Appl. Surf. Sci, 2001. **180**: p. 323-327.
18. Doucette, L.D., M. Pereira da Cunha, and R.J. Lad, *Precise orientation of single crystals by a simple x-ray diffraction rocking curve method.* Review Of Scientific Instruments, 2005. **76**: p. 036106.
19. Ibach, H., *Physics of surfaces and interfaces*. 2006, Berlin: Springer. 652.
20. Matthews, J.W. and A.E. Blakeslee, *Defects in epitaxial mulilayers. 1. Misfit dislocations.* J. Crystal Growth, 1974. **27**: p. 118-125.
21. Freund, L.B. and S. Suresh, *Thin films materials: stress, defect formation and surface evolution*. 2006, Cambridge: Cambridge. 750.
22. Lu, C.-S. and O. Lewis, *Investigation of film-thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load.* Journal of Applied Physics, 1972. **43**(11): p. 4385-4390.

23. Wagner, F.T. and P.N. Ross, *LEED analysis of electrode surfaces: Structural effects of potentiodynamic cycling on Pt single crystals.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1983. **150**(1-2): p. 141-164.
24. Clavilier, J., et al., *Preparation of mono-crystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110) planes.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1980. **107**(1): p. 205-209.
25. Aberdam, D., et al., *Structural changes of a Pt(111) electrode induced by electrosorption of oxygen in acidic solutions - a coupled voltammetry, LEED and AES study.* Surface Science, 1986. **171**(2): p. 303-330.
26. Sun, S.G., et al., *Electrochemical, Auger-electron spectroscopy and low-energy-electron diffraction studies of the stability of the Au(210) electrode surface in the presence of adsorbed pyridine.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1993. **349**(1-2): p. 211-222.
27. Wieckowski, A., *Methanol oxidation catalysis on well defined platinum/ruthenium electrodes: Ultrahigh vacuum surface science and electrochemistry approach.*, in *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment and Applications*. 1999, Marcel Dekker: New York. p. 937-954.
28. Kelber, J. and G. Seshadri, *Adsorbate-catalyzed anodic dissolution and oxidation at surfaces in aqueous solutions.* Surface and Interface Analysis, 2001. **31**(6): p. 431-441.
29. Ross, P.N., *Hydrogen chemisorption on Pt single-crystal surfaces in acidic solutions.* Surface Science, 1981. **102**(2-3): p. 463-485.
30. Attard, G.A., R. Price, and A. Alakl, *Palladium adsorption on Pt(111) - a combined electrochemical and ultra-high-vacuum study.* Electrochimica Acta, 1994. **39**(11-12): p. 1525-1530.
31. Reniers, F., *The development of a transfer mechanism between UHV and electrochemistry environments.* Journal of Physics D-Applied Physics, 2002. **35**(21): p. R169-R188.
32. Hoster, H., et al., *Pt-Ru model catalysts for anodic methanol oxidation: Influence of structure and composition on the reactivity.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2001. **3**(3): p. 337-346.
33. Park, S., et al., *Infrared reflection-absorption properties of platinum nanoparticle films on metal electrode substrates: control of anomalous optical effects.* Electrochemistry Communications, 2001. **3**(9): p. 509-513.
34. Pettinger, B., et al., *Surface enhanced Raman spectroscopy: Towards single molecular spectroscopy.* Electrochemistry (Jpn), 2000. **68**(12): p. 942-949.
35. Leung, L.W.H., T.W. Gregg, and D.W. Goodman, *A new combined ultrahigh-vacuum and electrochemical apparatus.* Review of Scientific Instruments, 1991. **62**(7): p. 1857-1858.
36. Kibler, L.A., et al., *In-situ STM characterisation of the surface morphology of platinum single crystal electrodes as a function of their preparation.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2000. **484**(1): p. 73-82.
37. Sibert, E., *Electrosorptions sur surface Pt(111), influence des anions*. 2000, Institut National Polytechnique de Grenoble: Grenoble. p. 195.
38. Inkaew, P.B.S., *Electrochemistry of carbon monoxide on platinum single crystal surfaces*, in *Chemistry* 2008, Texas Technical University Texas. p. 190.
39. Clavilier, J., et al., J. Chim. Phys. , 1991. **88**: p. 1291.
40. Conway, B.E., in *Progress in surface science*, S. Davison, Editor. 1984, Pergamon Press. p. 1-138.

41. Wagner, F.T. and P.N. Ross, *Long-range structural effects in the anomalous voltammetry on ultra-high vacuum prepared Pt (111).* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1988. **250**(2): p. 301-320.
42. Jaaf-Golze, K.A., D.M. Kolb, and D. Scherson, *On the voltammetry of curves of Pt (111) in aqueous solutions.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1986. **200**(1-2): p. 353-362.
43. Faguy, P.W., et al., *A study of bisulfate adsorption on Pt(111) single crystal electrodes using in situ Fourier transform infrared spectroscopy.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1990. **289**(1-2): p. 245-262.
44. Nart, F.C., T. Iwasita, and M. Weber, *Vibrational spectroscopy of adsorbed sulfate on Pt(111).* Electrochimica Acta, 1994. **39**(7): p. 961-968.
45. Shingaya, Y. and M. Ito, *Anion adsorption on clean or copper modified Pt(111) and Rh(111) electrode surfaces studied by in-situ infrared reflection-absorption spectroscopy.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994. **372**(1-2): p. 283-288.
46. Funtikov, A.M., U. Stimming, and R. Vogel, *Anion adsorption from sulfuric acid solutions on Pt(111) single crystal electrodes.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997. **428**(1-2): p. 147-153.
47. Shingaya, Y., et al., *Infrared spectroscopic study of electric double layers on Pt(111) under electrode reactions in a sulfuric acid solution.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996. **409**(1-2): p. 103-108.
48. Yeager, E., et al., *Hydrogen adsorption on single crystal platinum.* Journal of The Electrochemical Society, 1978. **125**(2): p. 348-349.
49. Ross, J.P.N., *The effect of anions on hydrogen chemisorption and oxide formation on Pt in aqueous acids.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1977. **76**(1): p. 139-145.
50. Hubbard, A.T., R.M. Ishikawa, and J. Katekaru, *Study of platinum electrodes by means of electrochemistry and low-energy electron diffraction: Part II. Comparison of the electrochemical activity of Pt(100) and Pt(111) surfaces.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1978. **86**(2): p. 271-288.
51. Villegas, I. and M.J. Weaver, *Carbon-monoxide adlayer structures on platinum (111) electrodes - A synergy between in-situ scanning-tunneling-microscopy and infrared-spectroscopy.* Journal of Chemical Physics, 1994. **101**(2): p. 1648-1660.
52. Markovic, N.M., et al., *Electrooxidation of CO and $H_2$/CO mixtures on Pt(111) in acid solutions.* Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(3): p. 487-495.
53. López-Cudero, A., A. Cuesta, and C. Gutiérrez, *Potential dependence of the saturation CO coverage of Pt electrodes: The origin of the pre-peak in CO-stripping voltammograms. Part 1: Pt(111).* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005. **579**(1): p. 1-12.
54. Lebedeva, N.P., et al., *Role of crystalline defects in electrocatalysis: Mechanism and kinetics of CO adlayer oxidation on stepped platinum electrodes.* Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(50): p. 12938-12947.
55. Lebedeva, N.P., et al., *Role of crystalline defects in electrocatalysis: CO adsorption and oxidation on stepped platinum electrodes as studied by in situ infrared spectroscopy.* Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(38): p. 9863-9872.
56. Lebedeva, N.P., et al., *CO oxidation on stepped Pt[n(111) x (111)] electrodes.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2000. **487**(1): p. 37-44.
57. Stuhlmann, C., *Properties of bimetallic electrodes: Spectroscopic characterization and electrocatalysis*, in *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment and Applications*. 1999, Marcel Dekker: New York. p. 805-820.

58. Strmcnik, D.S., et al., *Unique activity of platinum adislands in the CO electrooxidation reaction.* Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(46): p. 15332-15339.
59. Guilminot, E., et al., *Membrane and active layer degradation upon PEMFC steady-state operation - I. Platinum dissolution and redistribution within the MEA.* Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(11): p. B1106-B1114.
60. Iojoiu, C., et al., *Membrane and active layer degradation following PEMFC steady-state operation - II. Influence of $Pt^{z+}$ on membrane properties.* Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(11): p. B1115-B1120.
61. Shao-Horn, Y., et al., *Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells.* Topics in Catalysis, 2007. **46**(3-4): p. 285-305.
62. Guilminot, E., et al., *Detection of $Pt^{z+}$ ions and Pt nanoparticles inside the membrane of a used PEMFC.* Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(1): p. B96-B105.
63. Rodes, A., et al., *Electrochemical behaviour of Pt(100) in various acidic media: Part I. On a new voltammetric profile of Pt(100) in perchloric acid and effects of surface defects.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1991. **305**(1): p. 115-129.
64. Markovic, N.M. and P.N. Ross, *Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts.* Surface Science Reports, 2002. **45**(4-6): p. 121-229.
65. Clavilier, J., et al., *Electrochemical adsorption behaviour of platinum stepped surfaces in sulphuric acid solutions.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1986. **205**(1-2): p. 267-277.
66. Blakely, D.W. and G.A. Somorjai, *The stability and structure of high miller index platinum crystal surfaces in vacuum and in the presence of adsorbed carbon and oxygen.* Surface Science, 1977. **65**(2): p. 419-442.
67. Clavilier, J., K. El Achi, and A. Rodes, *In situ probing of step and terrace sites on Pt(S)-[n(111) × (111)] electrodes.* Chemical Physics, 1990. **141**(1): p. 1-14.
68. Nien, C.H., et al., *Coexistence of {011} facets with {112} facets on W(111) induced by ultrathin films of Pd.* Physical Review B, 1999. **59**(15): p. 10335-10340.
69. Bachelet, G.B. and M. Schlüter, *Relativistic norm-conserving pseudopotentials.* Physical Review B, 1982. **25**(4): p. 2103.
70. Revenant, C., et al., *Structural and morphological evolution of Co on faceted Pt/W(111) surface upon thermal annealing.* Surface Science, 2007. **601**: p. 3431-3449.
71. Szczepkowicz, A., et al., *A comparison of adsorbate-induced faceting on flat and curved crystal surfaces.* Surface Science, 2005. **599**(1-3): p. 55-68.
72. Pelhos, K., et al., *LEEM investigation of the faceting of the Pt covered W(111) surface.* Surface Science, 1999. **432**: p. 115-124.
73. Pelhos, K., et al., *Nucleation and growth during faceting of the platinum-covered W(111) surface.* Surface Review and Letters, 1999. **6**(5): p. 767-774.
74. Madey, T.E., et al., *Nanoscale surface chemistry over faceted substrates: structure, reactivity and nanotemplates.* Chemical Society Reviews, 2008. **37**(10): p. 2310-2327.
75. Antczak, G., R. Blaszczyszyn, and T.E. Madey, *Pt-induced faceting of W field emitter tips.* Progress in Surface Science, 2003. **74**(1-8): p. 81-95.
76. Pelhos, K., et al., *Structural changes of the W(211) surface induced by ultrathin films of Ph, Pt, and Pd.* Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(18): p. 3708-3717.
77. Madey, T.E., et al., *Faceting induced by ultrathin metal films: structure, electronic properties and reactivity.* Surface Science, 1999. **438**(1-3): p. 191-206.
78. Nien, C.H. and T.E. Madey, *Surface reconstructions and morphological modifications: restructuring of W(111) induced by sulfur overlayers.* Surface Science, 1999. **435**: p. 254-260.

79. Madey, T.E., et al., *Faceting induced by ultrathin metal films on W(111) and Mo(111): Structure, reactivity, and electronic properties.* Surface Review and Letters, 1996. **3**(2): p. 1315-1328.
80. Madey, T.E., et al., *Morphological instabilities induced by ultrathin films on W(111).* Surface Science, 1993. **287**: p. 826-830.
81. Tao, H.S., et al., *Faceting of W(111) induced by Pd and Pt adlayers - A photoemission study.* Surface Science, 1996. **357**(1-3): p. 55-59.
82. Pelhos, K., *Morphological transformations of tungsten surfaces as induced by ultra thin metallic films* in *Physics and Astronomy*. 1999, Rutgers university: New Jersey p. 186.
83. Nien, C.H., *Atomic-resolution studies of overlayer-induced restructing on W(111) surfaces*, in *Physics and Astronomy*. 1999, Rutgers University: Rutgers. p. 265.
84. Taylor, N.J., *A low energy electron diffraction study of the structural effect of oxygen on the (111) face of a tungsten crystal.* Surface Science, 1964. **2**: p. 554-552.
85. Tracy, J.C. and J.M. Blakely, *A study of facetting of tungsten single crystal surfaces.* Surface Science, 1969. **13**(2): p. 313-336.
86. Jayaraman, S., et al., *Synthesis and Characterization of Pt-$WO_3$ as methanol oxidation catalysts for fuel cells.* J. Phys. Chem. B, 2005. **109**: p. 22958-22966.
87. Micoud, F., et al., *The role of the support in $CO_{ads}$ monolayer electrooxidation on Pt nanoparticles: Pt/$WO_x$ vs. Pt/C.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(5): p. 1182-1193.
88. Micoud, F., et al., *Unique CO-tolerance of Pt-WOx materials.* Electrochemistry Communications, 2009. **11**(3): p. 651-654.
89. Wagner, C.D., et al., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 1st ed, ed. G.E. Muilenberg. 1979, Eden Prairie, MN, U. S. A.: Perkin-Elmer Corp. (Physical Electronics).
90. Hammer, B. and J.K. Norskov, *Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces.* Surface Science, 1995. **343**(3): p. 211-220.
91. Hammer, B. and J.K. Norskov, *Why gold Is the noblest of all the metals.* Nature, 1995. **376**(6537): p. 238-240.
92. Hammer, B., Y. Morikawa, and J.K. Norskov, *CO chemisorption at metal surfaces and overlayers.* Physical Review Letters, 1996. **76**(12): p. 2141-2144.
93. Ruban, A., et al., *Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997. **115**(3): p. 421-429.
94. Mavrikakis, M., B. Hammer, and J.K. Norskov, *Effect of strain on the reactivity of metal surfaces.* Physical Review Letters, 1998. **81**(13): p. 2819-2822.
95. Hammer, B. and J.K. Norskov, *Theoretical surface science and catalysis - Calculations and concepts*, in *Advances in Catalysis*. 2000. p. 71-129.
96. Rodrigues, J.A. and D.W. Goodman, *The nature of the metal-metal bond in bimetallic surfaces.* Science, 1992. **257**(5072): p. 897-903.
97. Kampshoff, E., E. Hahn, and K. Kern, *Correlation between surface stress and the vibrational shift of CO chemisorbed on Cu surfaces.* Physical Review Letters, 1994. **73**(5): p. 704.
98. Larsen, J.H. and I. Chorkendorff, *Increased dissociation probability of $CH_4$ on Co/Cu(111).* Surface Science, 1998. **405**(1): p. 62-73.
99. Pallassana, V., et al., *Theoretical analysis of hydrogen chemisorption on Pd(111), Re(0001) and Pd-ML/Re(0001), Re-ML/Pd(111) pseudomorphic overlayers.* Physical Review B, 1999. **60**(8): p. 6146-6154.
100. Jerkiewicz, G., *Hydrogen sorption at/in electrodes.* Progress in Surface Science, 1998. **57**(2): p. 137-186.

101. Koper, M.T.M. and J.J. Lukkien, *Modeling the butterfly: the voltammetry of (√3×√3)R30° and p(2×2) overlayers on (111) electrodes* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2000. **485**(2): p. 161-165.
102. Koper, M., *Introductory Lecture Electrocatalysis: Theory and experiment at the interface.* Faraday Discussions, 2008. **140**: p. 11-24.
103. Hoster, H.E., O.B. Alves, and M.T.M. Koper, *Tuning adsorption via strain and vertical ligand effects.* Chemphyschem, 2010. **11**(7): p. 1518-1524.
104. Sautet, P., *Stress, strain and chemical reactivity: a theoretical analysis*, in *Stress and Strain in Epitaxy: Theoretical Concepts, Measurements and Applications*, M. Hanbucken and J.-P. Deville, Editors. 2001, Elsevier:
Amsterdam. p. 322.
105. Kitchin, J.R., et al., *Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces.* Physical Review Letters, 2004. **93**(15).
106. Bligaard, T. and J.K. Nørskov, *Ligand effects in heterogeneous catalysis and electrochemistry*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(18): p. 5512-5516.
107. Madey, T.E., K. Pelhos, and W. Chen, *Oxygen-induced nano-faceting of Ir(210).* Surface Science, 2004. **549**: p. 1-23.
108. Kaghazchi, P., et al., *Bridging the gap between nanoparticles and single crystal surfaces.* Faraday Discussions, 2009. **140**: p. 69-80.
109. Rodes, A., et al., *Hydrogen probing of step and terrace sites on Pt(S)-[n(111) × (100)]*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1990. **284**(1): p. 245-253.
110. Chen, Y., W. Xu, and J. Huang, *A simple new technique for preparing STM tips.* J. Phys. E, 1989. **22**: p. 455.