



HAL
open science

Adsorption et dynamique femtoseconde de molécules de CO adsorbées sur des nanoparticules épitaxiées : sonde optique non linéaire, effet de taille et de support

Ahmed Ghalgaoui

► **To cite this version:**

Ahmed Ghalgaoui. Adsorption et dynamique femtoseconde de molécules de CO adsorbées sur des nanoparticules épitaxiées : sonde optique non linéaire, effet de taille et de support. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112014 . tel-00692450

HAL Id: tel-00692450

<https://theses.hal.science/tel-00692450>

Submitted on 30 Apr 2012

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.

Thèse présentée
pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY**

par

Ahmed Ghalgaoui

Sujet :

**Adsorption et dynamique femtoseconde de molécules de CO
adsorbées sur des nanoparticules épitaxiées : sonde optique non
linéaire, effets de taille et de support**

Soutenance prévue le Vendredi 25 Janvier 2012 devant la commission d'examen

Dr. Bernard Bourguignon
Dr. Yves Caudano
Pr. Pierre- François Brevet
Pr. Abderrahmane Tadjeddine
Pr. Bruno Palpant
Dr. Catherine Louis

Directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

*A mes parents
A ma femme
A tous mes proches
A tous mes amis*

La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : Rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi !

Albert Einstein

Remerciements

« Remercier » est un devoir en fin de thèse car sans le dévouement, la rigueur, les qualités scientifiques et l'aide morale de plusieurs personnes, je n'aurais pu mener à bout mes travaux de recherche. Je tiens donc à remercier toutes les personnes qui m'ont aidée de près ou de loin dans l'élaboration de cette thèse. Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance, ma confiance et mon amitié.

Ce travail a été réalisé au sein de l'Équipe de Recherche « Femtophysique Moléculaire aux interfaces » à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO) sous la direction du Dr. Bernard Bourguignon. Une partie de cette thèse est en collaboration avec le Pr. Claude Henry et Dr. Clemens Barth au CINAM de Marseille.

Je tiens à remercier :

Dr. Bernard Bourguignon pour m'avoir accueilli dans son équipe depuis Mars 2008, et m'avoir permis de découvrir et de comprendre une grande partie de la physique des surfaces. Vos qualités humaines, morales, professionnelles resteront toujours un exemple pour moi.

Pr. Claude Henry et Dr. Clemens Barth, pour les images STM et AFM

Dr. Yves Caudano et Pr. Pierre-François Brevet pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire. Je remercie également Pr. Abderrahmane Tadjeddine, Pr. Bruno Palpant, Dr. Catherine Louis pour avoir été acceptés de participer au jury en tant qu'examineurs.

Je voudrais également exprimer mes remerciements sincères à Aimeric Ouvrard qui a dirigé mon travail. A Serge Carrez, ses conseils et ses commentaires précieux m'ont permis de progresser dans la rédaction de mon manuscrit. En plus je voudrais exprimer de tout mon cœur mes remerciements à Pr. Henri Dubost, Emilie Bulard, Wanquan Zheng et Jijin Wang.

Je remercie bien évidemment ma famille : mes parents, ma femme, mes grands-parents mes frères et sœurs et tous mes proches. Merci tout simplement d'avoir été là « dans mon esprit » et de me donner jour après jour autant d'amour. Vous êtes toujours proches de moi malgré les longues distances qui nous séparent. Enfin je remercie tous mes amis.

Sommaire

1	L'épitaxie par jet d'atomes : principe et choix du support.....	15
1.1	Introduction.....	16
1.2	Dispositif expérimental.....	17
1.2.1	Système de pompage.....	17
1.2.2	Dégazage thermique.....	18
1.2.3	L'ensemble ultra-vide.....	19
1.3	Préparation et techniques d'analyse des monocristaux.....	22
1.3.1	Préparation des monocristaux.....	22
1.3.2	Techniques d'analyse.....	23
1.4	Dépôt par jet d'atomes : épitaxie par jet moléculaire.....	30
1.5	Structure de MgO/Ag(100).....	36
1.6	Réalisation expérimentale de la croissance.....	37
1.7	Conclusion.....	44
	<u>Bibliographie.....</u>	<u>45</u>
2	Étude expérimentale du système MgO/Ag(100) et réalisation de supports nanostructurés.....	47
2.1	Introduction.....	48
2.2	Préparation de Ag(100).....	49
2.3	Effet de la dose de MgO déposée sur Ag(100).....	52
2.3.1	Analyse de l'effet de la dose avec le LEED.....	52
2.3.2	Analyse de l'effet de la dose avec le STM.....	54
2.4	Effet de la température de croissance sur la qualité du film.....	55
2.4.1	Analyse de l'effet de la température avec le LEED.....	55
2.4.2	Analyse de l'effet de la température avec le STM.....	58
2.5	Caractérisation du film à 573 K en fonction de la dose de MgO.....	63
2.6	Discussion sur l'optimisation du film de MgO/Ag(100).....	65
2.7	Croissance et étude de nanoparticules de palladium sur MgO/Ag(100).....	66
2.7.1	Caractérisation des nanoparticules de Pd par AFM.....	67
2.7.2	Évaluation des paramètres déterminant la géométrie des particules.....	70
2.8	Conclusion.....	74
	<u>Bibliographie :.....</u>	<u>75</u>

3	Spectroscopie infrarouge femtoseconde par somme de fréquences (SFG) .	76
3.1	Introduction	77
3.2	Éléments d'optique non linéaire	78
3.2.1	Principe de l'optique non-linéaire	78
3.2.2	Propriété de symétrie du tenseur de susceptibilité d'ordre 2	80
3.3	Les différents processus optiques du second ordre	81
3.3.1	Génération de seconde harmonique (SHG), de somme de fréquence (SFG) et de différence de fréquence (DFG).....	81
3.3.2	Amplification paramétrique	83
3.4	La spectroscopie SFG résolue en temps à l'échelle femtoseconde ...	84
3.4.1	Principe de la SFG.....	84
3.4.2	Aspect temporel de la SFG femtoseconde	89
3.4.3	Particularités de la SFG femtoseconde.....	94
3.5	Mise en œuvre expérimentale	96
3.5.1	Chaîne laser femtoseconde.....	96
3.5.2	Amplification paramétrique optique	100
3.5.3	Dispositif expérimental de spectroscopie SFG	102
3.5.4	Détection des signaux.....	104
3.5.5	Mesure de référence	107
3.6	Traitement des données	110
3.6.1	Calibrage de la fréquence.....	110
3.6.2	Suppression des bandes d'absorption de la vapeur d'eau et normalisation	111
3.7	Conclusion	113
	Bibliographie:	116
4	La spectroscopie vibrationnelle SFG pour étudier l'interaction entre molécules et nanoparticules de palladium.....	116
4.1	Introduction	117
4.2	Adsorption de CO sur le palladium	117
4.2.1	Modes de vibration du CO adsorbé.....	117
4.2.2	Sites et phases d'adsorption connus de CO sur Pd	119
4.2.3	Cas des nanoparticules de Palladium	123
4.3	Étude de l'adsorption de CO sur des nanoparticules de Palladium par spectroscopie SFG	126

4.3.1	Spectroscopie SFG au voisinage de la saturation en CO pour une taille de nanoparticules	126
4.3.2	Spectres de CO de $\theta = 0$ ML à la quasi saturation en fonction de la taille des nanoparticules	132
4.4	Simulation des spectres SFG	138
4.4.1	Modèle d'interaction dipolaire	138
4.4.2	Résultats de la simulation.....	144
4.4.3	Discussion.....	146
4.5	Étude de la coadsorption de CO et O₂ à 300 K.....	149
4.5.1	Introduction	149
4.5.2	Co-adsorption de CO et O ₂ à température ambiante.....	151
4.5.3	Effet de taille des nanoparticules :	152
4.5.4	Observation de la surface dans les conditions catalytiques	154
4.6	Conclusion	154
	Bibliographi.....	160
5	L'excitation femtoseconde pour étudier le couplage électronique entre molécules adsorbées et nanoparticules métalliques	158
5.1	Introduction	159
5.2	Mécanisme d'excitation électronique des molécules adsorbées	160
5.2.1	Mécanisme d'excitation	160
5.2.2	Aspect quantitatif : modèle à deux températures	162
5.3	SFG pompe-sonde : problématique, état de l'art concernant les monocristaux, cas des nanoparticules.....	164
5.3.1	SFG pompe-sonde : que mesure-t-on ?	164
5.3.2	SFG pompe-sonde : problématique.....	166
5.3.3	Mode de calcul des spectres simulés.....	167
5.3.4	Résumé de la littérature sur les monocristaux.....	169
5.3.5	Différences entre nanoparticules sur couche d'oxyde et monocristaux.....	170
5.3.6	SFG pompe-sonde : problématique pour les nanoparticules épitaxiées sur couche d'oxyde	172
5.4	Résultats expérimentaux.....	174
5.4.1	Expériences pompe-sonde sur CO / Pd(111)	174
5.4.2	Expériences pompe-sonde sur CO adsorbé sur nanoparticule	178
5.5	Modélisation des propriétés optiques de la bicouche nanoparticules / oxyde..	182
5.6	Conclusion	188
	Bibliographie.....	188
	Conclusion générale	194
	Index des abréviations	194

Liste des figures..... 194

Introduction

Les énormes progrès enregistrés récemment dans le domaine des nanotechnologies concernent à la fois le développement d'outils de préparation d'échantillons complexes ainsi que leur caractérisation par des techniques de hautes performances. A l'intérieur des nanotechnologies, l'interaction molécule surface a une place centrale dans au moins deux domaines, l'un ancien, mais toujours en développement car il a été longtemps dominé par des approches empiriques : la catalyse hétérogène, et l'autre futuriste : l'électronique moléculaire. L'étude de l'interaction adsorbat-surface a originellement commencé sur les monocristaux. Depuis plus d'une décennie, les recherches en catalyse se sont orientées vers les nano-objets, principalement métalliques (mais pas uniquement). Le développement de catalyseurs modèles, réalisés pour la première fois par le groupe de Joachim Freund (Fritz Haber Institute der Max Planck Gesellschaft, Berlin), a permis l'utilisation des techniques d'analyse de surface comme le STM, l'AFM, l'XPS ou la SFG, pour étudier la catalyse. Un catalyseur industriel est constitué de nanoparticules dispersées dans un oxyde poreux dans lequel circulent à haute pression les gaz réactifs et les produits de réaction. Un catalyseur modèle est élaboré en ultravide. Il est constitué de nanoparticules métalliques déposées sur une couche mince d'oxyde, elle-même épitaxiée sur un substrat métallique, choisi pour son accord de maille avec l'oxyde : on élabore donc les particules catalytiques dans un plan et non pas en volume comme dans un catalyseur industriel, et on contrôle l'adsorption de gaz avec une précision très inférieure à la monocouche. Ce type de catalyseur, malgré sa complexité, peut être élaboré de manière reproductible. La **Figure 1** résume les différentes étapes de sa réalisation. Les catalyseurs modèles facilitent l'analyse détaillée de leur interaction avec les molécules adsorbées. Auparavant l'étude de la catalyse comportait d'un côté l'étude de l'adsorption de molécules réactives sur monocristal, et de l'autre des mesures cinétiques sur des catalyseurs modèles. Les études sur monocristal ont permis de découvrir les mécanismes réactionnels de l'oxydation de CO ou de la synthèse de l'ammoniac, et ont été couronnées par l'attribution du prix Nobel de chimie à Gerhard Ertl en 2007. Mais les monocristaux ne permettent pas l'étude des effets de taille et de forme qui peuvent jouer un grand rôle dans l'efficacité des catalyseurs industriels.

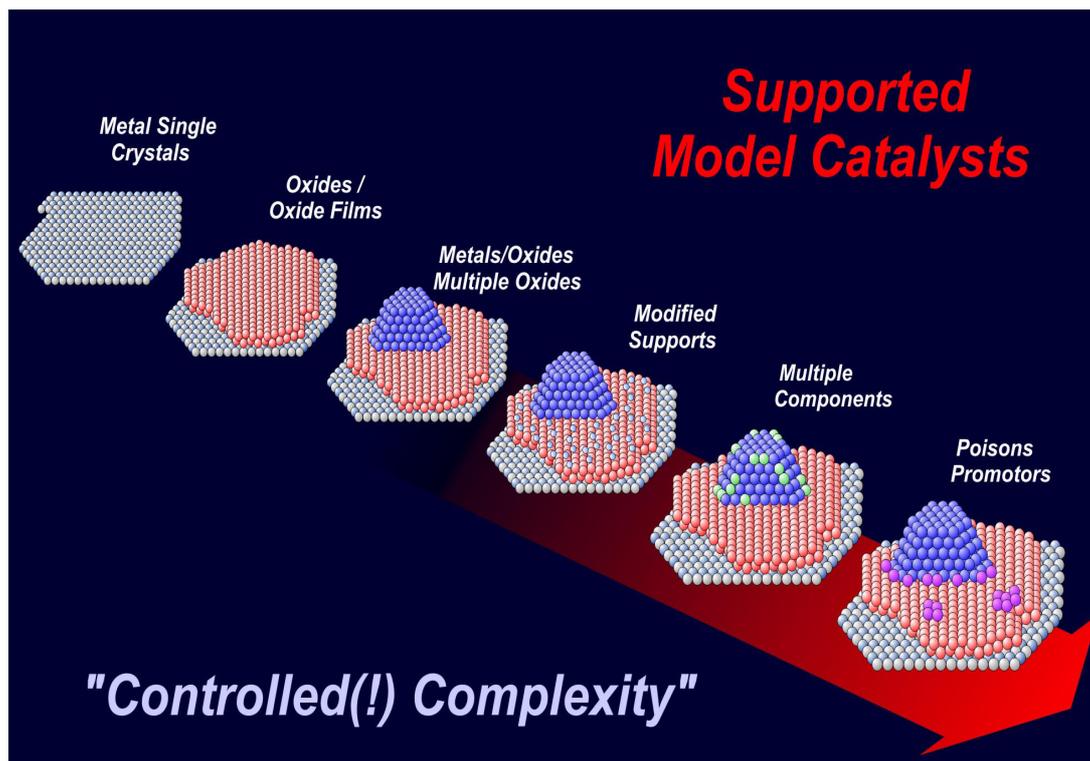


Figure 1 : représentation schématique de l'élaboration de catalyseurs modèle [1].

Plusieurs exemples montrent une corrélation entre la taille des particules, leurs propriétés électroniques, la chimisorption de molécules réactives, et l'activité catalytique. Le cas le plus spectaculaire est celui de l'or, métal quasiment inerte chimiquement à l'état macroscopique, dont on a découvert les propriétés catalytiques récemment quand il est à l'état de nanoparticules de taille inférieure à environ 3 nm. En général, les effets de taille se traduisent par une augmentation de la réactivité catalytique pour les particules de petite taille déposées sur différents supports. Cette augmentation, parfois spectaculaire (voir la **Figure 2**) peut être due à divers effets peu évidents a priori qui facilitent l'adsorption et la dissociation des réactifs, comme des changements de la densité d'états électroniques autour du niveau de Fermi sur les particules, l'apparition pour certaines tailles de sites d'adsorption particuliers, l'oxydation réversible sous la surface, etc. Chaque cas apparaît différent, et il est très difficile de dégager des tendances systématiques.

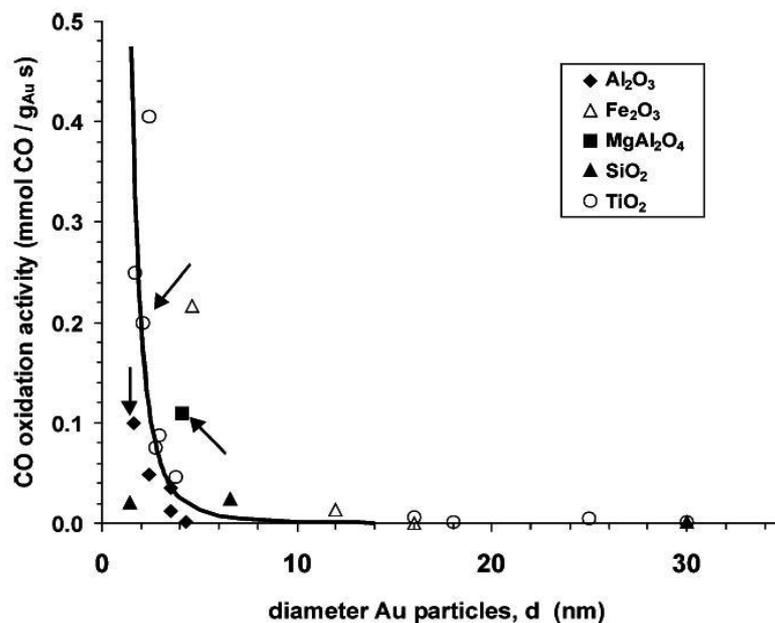


Figure 2 : variation de l'activité catalytique de nanoparticules d'or en fonction de leur taille sur différent supports [2].

Ce contexte de catalyse hétérogène a motivé ce travail de thèse : j'y étudie l'interaction de molécules de CO avec des nanoparticules de palladium. Pour comprendre l'interaction entre adsorbats et substrat et sa dynamique, nous utilisons la Spectroscopie de Somme de Fréquences visible + infrarouge (SFG). La SFG nous permet de sonder les molécules adsorbées dans une très large gamme de pression sous ultra-vide (en principe, jusqu'à la pression atmosphérique) tout en ayant accès à la dynamique aux temps courts du système : elle permet de franchir le « pressure gap » séparant les études en ultra-vide et les études sur catalyseurs réels, qui traditionnellement sont difficilement comparables à cause de la grande différence dans les conditions de pression et de température. L'objectif général de cette étude est donc de mettre en œuvre la technique de SFG pour comprendre le rôle de la forme et de la taille des nanoparticules sur la réactivité catalytique et sur le couplage entre nanoparticules et molécules. Elle comprend le développement et la mise au point d'une enceinte d'épitaxie par jets atomiques, et une étude spectroscopique et pompe-sonde des interactions entre CO et des nanoparticules de palladium. L'étude de la réaction catalytique proprement dite pourra être faite lors d'une prochaine thèse ...

Ma thèse comporte cinq chapitres : le premier chapitre présente notre ensemble d'ultra-vide, dont une enceinte d'évaporation par jet d'atomes, ainsi que les mécanismes et les paramètres permettant l'élaboration des couches minces et des nanoparticules métalliques. Le

second chapitre présente l'étude de la croissance du film de MgO/Ag(001) de la sub-monocouche à la coalescence, et son optimisation par une étude combinée LEED et STM en fonction de la dose de MgO et de la température du substrat d'argent. Ce chapitre décrit aussi la croissance des nanoparticules de palladium sur ce support optimisé. Les résultats de STM et AFM présentés dans le chapitre 2, ainsi dans le reste de ma thèse ont été réalisés en collaboration avec Pr. Claude Henry et Dr. Clemens Barth au CINAM de Marseille. Le troisième chapitre présente la technique de SFG, ses caractéristiques spectrales et temporelles en régime femtoseconde, ainsi que la mise en œuvre expérimentale et l'appareillage utilisé. Le chapitre quatre présente en première partie l'étude de l'adsorption de CO sur les nanoparticules de palladium en fonction de la pression de CO et de la taille des nanoparticules. En deuxième partie le modèle d'interaction dipolaire disponible dans la littérature pour rendre compte de la variation de la fréquence de vibration des molécules adsorbées est adapté au cas des nanoparticules, pour interpréter les résultats expérimentaux : il montre un effet de taille des nanoparticules sur l'interaction molécule-nanoparticule. Le dernier chapitre aborde l'étude de la dynamique résultant d'une excitation électronique intense des nanoparticules. La SFG pompe-sonde permet de suivre temporellement les processus de transfert d'énergie et de photodésorption. L'effet de la taille et de l'épaisseur de la couche d'oxyde sont observés sur la dynamique.

Références :

- [1] J. Libuda, « *Reaction Mechanisms Studied by Molecular Beam Methods* », *Nanocatalysis School, Les Houches Physics Center, May 28 to June 5, (2007)*
- [2] N. Lopez et al. *Journal of catalysis*. 232, 223 (2004)

1 L'épitaxie par jet d'atomes : principe et choix du support

1.1 Introduction

De nos jours, l'épithaxie par jet moléculaire (MBE pour molecular beam epitaxy en anglais) est une technique de croissance très répandue dans les laboratoires de recherche. Elle consiste à faire croître une couche d'atomes sur un support cristallin atomiquement propre avec une continuité de structure entre le substrat et la couche déposée. Ceci implique un accord de maille qui doit être réalisé à quelques pourcents près, faute de quoi les contraintes induites par la structure du support induisent des dislocations dans la couche épithaxiée. Les atomes qui constituent la couche mince proviennent en général de jets d'atomes effusifs produits dans un four (cellule de Knudsen). La gamme de vitesses de dépôt accessible par cette méthode est très vaste. En particulier elle permet de contrôler la croissance à l'échelle de la monocouche atomique. Dans ce travail nous nous intéressons à réaliser une double épithaxie. D'abord nous faisons croître une couche mince d'oxyde de 2 à 10 plans atomiques sur un métal. Puis la couche mince sert à son tour de support pour faire croître des nanoparticules métalliques. La qualité de la couche mince d'oxyde ou des nanoparticules formées dépend énormément des conditions de dépôt. La température du support et celle du four (qui détermine le flux d'atomes) permettent d'agir sur les processus élémentaires qui contrôlent la croissance : la diffusion, la nucléation et la croissance. Ces processus dépendent à leur tour des caractéristiques physiques, chimiques, et thermodynamiques du substrat et de la couche mince. En se basant sur des études antérieures [1-5] nous avons sélectionné le système MgO sur Ag(100) pour faire croître des nanoparticules de palladium. L'étude de la couche de MgO va être exposée dans le second chapitre. La réalisation des couches épithaxiées requiert l'utilisation d'une enceinte pompée sous ultravide. Cette enceinte a été équipée de cellules d'évaporation, d'un four (permettant de fixer la température du support), de vannes qui permettent l'entrée des gaz, d'un cache qui coupe le flux d'atomes évaporés et d'une microbalance pour mesurer le flux d'atomes avec une précision de l'ordre du centième d'Ångstrom. Dans ce chapitre je commencerai par présenter notre ensemble ultra-vide ainsi que l'enceinte d'évaporation par jet d'atomes, puis je détaillerai les mécanismes et les paramètres permettant l'élaboration des couches minces et des nanoparticules métalliques et, finalement, je présenterai les arguments sur lesquels nous nous sommes basés pour le choix de notre support.

1.2 Dispositif expérimental

1.2.1 Système de pompage

Afin d'obtenir le vide dans les enceintes on dispose de plusieurs types de pompes : primaire, turbo moléculaire, ionique, à sublimation de titane. Chacune s'applique à un domaine de pression où à des conditions de vide particulier.

Les pompes turbo moléculaires permettent d'obtenir une pression limite de 10^{-10} mbar. Des ailettes en rotation très rapide (56000 tours/mn) entraînent mécaniquement les molécules vers la pompe primaire avec une vitesse de pompage de 300 L/s et un taux de compression de l'ordre de 10^7 . Ce type de pompe est d'autant plus efficace que les molécules sont lourdes (en pratique le taux de compression de l'hydrogène peut poser des problèmes de rétro-diffusion). Nous utilisons une pompe primaire à spirale qui élimine totalement le risque de pollution de l'enceinte d'ultra vide par de l'huile. Cette pompe fonctionne par compression du gaz à pomper dans une spirale. Le vide limite de ce type de pompe est de l'ordre de 10^{-2} mbar, ce qui est un peu trop élevé et ne permet pas aux pompes turbomoléculaires d'atteindre 10^{-10} mbar. Nous avons donc inséré une seconde pompe turbo de plus petite vitesse de pompage (70 L/s) qui assure une pression en aval de la turbo installée sur l'enceinte de 10^{-5} mbar. C'est ainsi que nous obtenons la pression limite de 10^{-10} mbar.

Les pompes ioniques couvrent le domaine de pression de 10^{-5} à 10^{-11} mbar. Ces pompes fonctionnent sur le principe d'une décharge Penning dans des champs électriques et magnétiques parallèles. Des électrons tournent autour du champ magnétique. Ces électrons ionisent les atomes du gaz à pomper et les ions créés sont accélérées vers une cathode en titane sous 4,5 kV. Le pompage résulte de divers processus : adsorption sur la cathode de titane, craquage (désintégration de l'ion en plusieurs fragments capables de former des liaisons chimiques), implantation (c'est ce dernier processus qui permet de pomper les gaz rares He, Ar). Les vitesses de pompage obtenues sont de l'ordre de 500 L/s et constantes avec la pression. Les pompes ioniques ont deux inconvénients : elles ne fonctionnent qu'à basse pression (10^{-5} mbar) et elles finissent par se saturer et doivent être étuvées périodiquement.

Le sublimateur de titane permet de déposer du titane sur les parois de l'enceinte à partir d'un filament de titane (**Figure 1.1**) qui est chauffé par effet Joule à 1300°C. Le titane est évaporé périodiquement à un rythme très variable suivant les conditions : de quelques dizaines de minutes dans les quelques heures qui suivent un étuvage à une semaine environ dans les conditions normales, et avant chaque bombardement ionique de l'échantillon (pendant lequel on admet 10^{-5} mbar d'Argon dans l'enceinte). Nous déposons le titane sur le bas de l'enceinte UHV de caractérisation (un baffle évite que le titane puisse se déposer sur les instruments installés en haut de l'enceinte). Ceci procure une vitesse de pompage très grande car la conductance vers le film de titane est très élevée. Toutes les molécules (H_2 , H_2O , CO , N_2 , CO_2) sont alors efficacement et définitivement adsorbées. On réadsorbe du titane dès que le film montre des signes de saturation. Un second sublimateur de titane est installé dans l'enceinte d'évaporation.



***Figure 1.1** : Photo de l'élément essentiel de la pompe à sublimation à savoir le filament de titane chauffé par effet Joules jusqu'à 1300°C.*

1.2.2 Dégazage thermique

Les surfaces des matériaux utilisés pour la construction des chambres à vide (acier inoxydable 316 L), et de leurs accessoires (tantale, molybdène, inox, céramique, cuivre, aluminium...) sont toujours couvertes d'une couche de molécules adsorbées. Après une exposition à l'air cette couche contient de grandes quantités de gaz et notamment beaucoup d'eau. A température ambiante, le vide est limité par le dégazage qui a deux causes : la diffusion plus au moins importante de l'hydrogène en provenance du matériau, et la désorption des molécules faiblement liées aux parois qui est largement dominante après une

remise à l'air de l'enceinte. Pour limiter cette désorption et atteindre un vide limite de 10^{-11} mbar, il est nécessaire d'étuver l'enceinte à une température supérieure à 90°C pendant environ 24 heures. H_2 , H_2O (majoritairement), CO et CO_2 sont présents dans une enceinte non-étuvée, ainsi que d'autres gaz et graisses suivant l'historique d'utilisation de la chambre à vide et son système de pompage. H_2O est très fortement réduit et H_2 est largement majoritaire dans une enceinte propre et étuvée. Le taux de dégazage des parois (bilan des molécules qui quittent la surface et qui viennent s'y coller) dépend de la température et de la pression. Typiquement, à la température ambiante et après 100 h de pompage, le taux de dégazage net typique d'un système à vide tout métal est de l'ordre de 10^{-11} Torr.L.s $^{-1}$.cm $^{-2}$ pour un système non-étuvé et de l'ordre de 10^{-13} Torr.L.s $^{-1}$.cm $^{-2}$ pour un système étuvé. Des rubans chauffants extérieurs à l'enceinte et une lampe de 1000 W sous vide, sont utilisées pour l'étuvage. La température est ajustée suivant les endroits de 90°C à 200°C , certains accessoires (hublot CaF_2 , vannes,...) ne supportant pas une température trop élevée.

1.2.3 L'ensemble ultra-vide

Nous disposons de plusieurs enceintes à vide. Une vue schématique de l'ensemble est présentée sur la **Figure 1.2.a** ainsi que des détails de l'enceinte principale sur deux photos (**Figure 1.2.b** et **1.2.c**). Cet ensemble permet de fabriquer des échantillons par croissance épitaxiale, de les nettoyer (par bombardement ionique de Ar^+), de les recuire, d'analyser leur surface par diffraction d'électrons lents (LEED) et par spectroscopie d'électrons Auger (AES), de les étudier optiquement, dans des conditions de température et de pression connues et contrôlées. Des lignes de gaz permettent d'acheminer dans les chambres d'analyse les gaz nécessaires pour des expériences d'oxydation, d'adsorption, de désorption ou de catalyse. Des cannes de transfert permettent de déplacer l'échantillon d'un endroit à l'autre :

- Enceinte principale pour nettoyage et caractérisation LEED et Auger
- Enceinte d'évaporation pour épitaxie
- Enceintes SHG et SFG pour expériences d'adsorption-désorption sondées optiquement
- Enceinte « CLIO » pour nettoyage
- Garage d'échantillon pour stockage
- Valise UHV

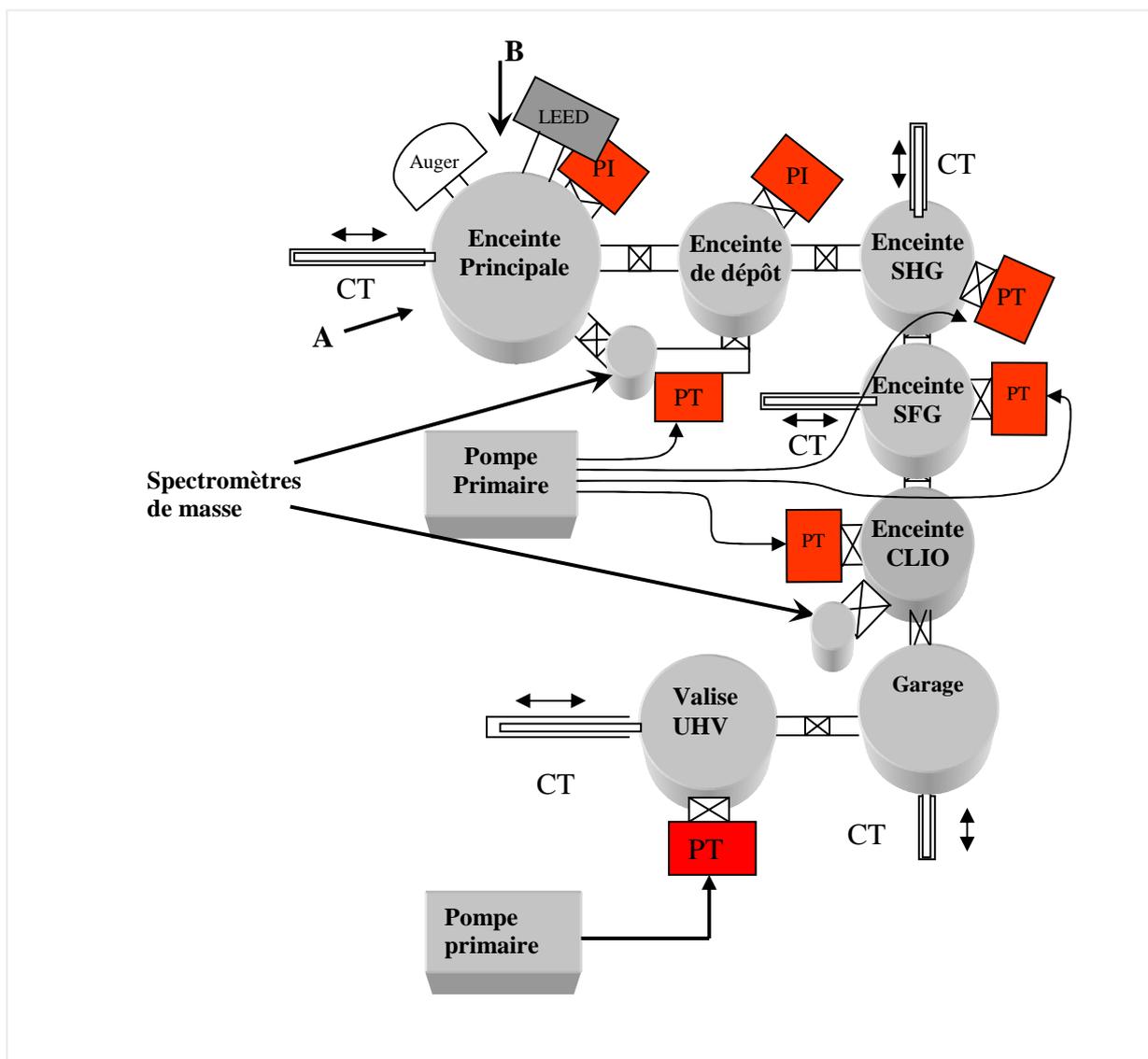


Figure 1.2a : Schéma de l'ensemble ultraviolette en place au laboratoire. PI : Pompe Ionique, PT : Pompe Turbo et CT : Canne de Transfert. Les flèches A et B indiquent la direction de prise de vue des photos qui suivent.

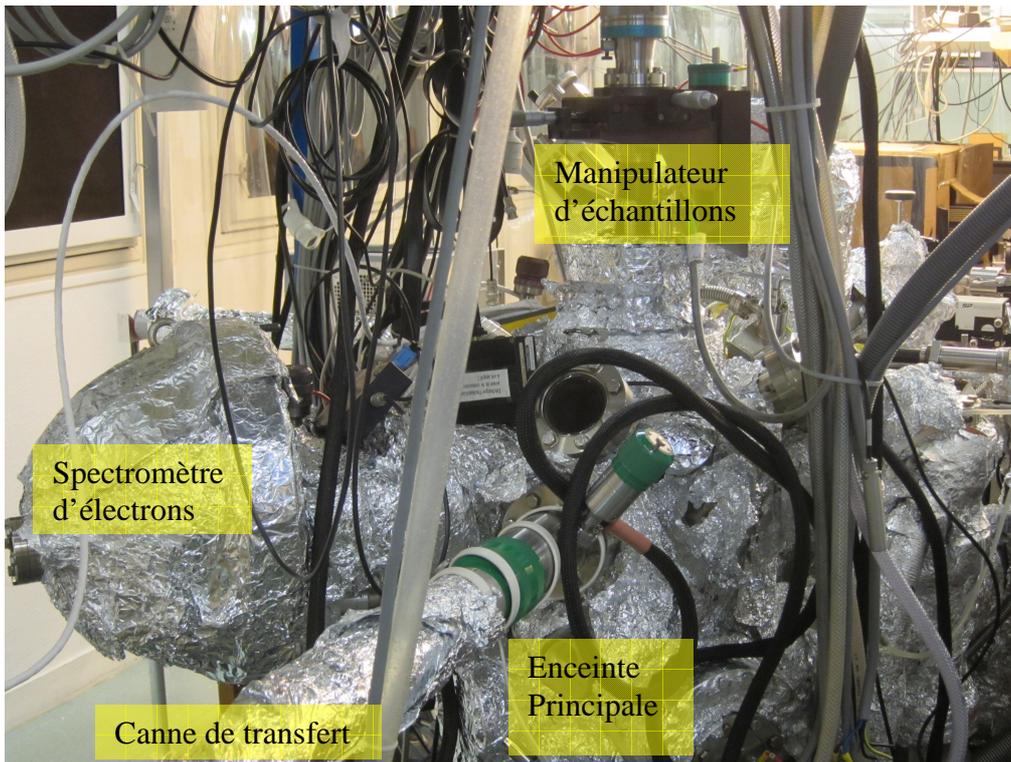


Figure 1.2.b : Photographie de l'enceinte « principale » prise selon la direction A.

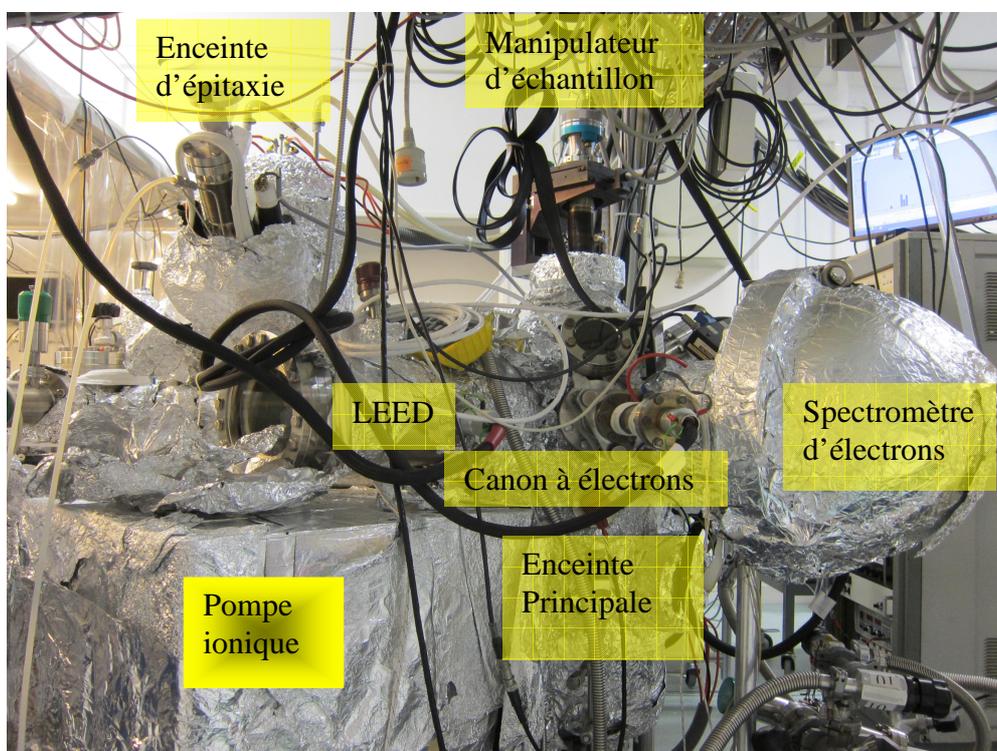


Figure 1.2.c : Photographie de l'enceinte « principale » prise selon la direction B.

1.3 Préparation et techniques d'analyse des monocristaux

1.3.1 Préparation des monocristaux

Les échantillons métalliques étudiés étant très réactifs, ils ne peuvent pas être conservés parfaitement propres d'un jour à l'autre même à la pression de base de 10^{-10} mbar. Il est nécessaire de réaliser une préparation spécifique chaque jour. Pour cela, deux étapes sont à respecter.

La première étape est le bombardement ionique de la surface pour le nettoyage à proprement parler. La technique de bombardement ionique permet d'éroder plusieurs couches d'atomes et d'éliminer ainsi les impuretés qui y sont contenues (carbone, soufre, oxygène pour un métal). Elle consiste à utiliser un canon à ions Ar^+ pouvant accélérer les ions jusqu'à plusieurs milliers d'eV. L'argon de haute pureté est acheminé par une vanne de fuite à une pression de quelques 10^{-6} mbar suivant l'échantillon à nettoyer. Il est important pour cela de s'assurer de la pureté de la ligne d'argon pour éviter de polluer la surface. Une mesure de la pression partielle des contaminants contenus dans la bouteille d'argon est effectuée en réalisant une entrée d'argon dans l'enceinte. Les purges de la ligne de gaz permettent de garantir un rapport 10000 entre la pression partielle de l'argon et celles des autres espèces comme H_2O , CO ou H_2 . Cette mesure est faite avec un spectromètre de masse à quadrupôle. Pendant le nettoyage, un ampèremètre nous permet de mesurer le courant d'ions qui est de l'ordre de quelques dizaines de μA à travers l'échantillon. La mesure de ce courant permet d'optimiser la pression de l'argon. Le temps de bombardement, la tension d'accélération et la température de l'échantillon sont variables selon les échantillons. Le chauffage de l'échantillon pendant le bombardement a pour but d'éviter l'implantation d'argon dans le monocristal.

La deuxième étape est un recuit à haute température qui est nécessaire pour reconstruire la surface. En effet, en chauffant la surface entre 400°C et 1100°C , selon le substrat, on donne suffisamment de mobilité aux atomes de la surface pour se déplacer et permettre de reconstruire une surface plane et ordonnée, le bombardement ayant laissé une surface rugueuse. Afin de s'assurer de la réussite de ces étapes, nous disposons de deux moyens de caractérisation de la surface, la diffraction d'électrons de faible énergie (LEED)

pour sonder la structure et la spectroscopie d'électrons Auger (AES) pour sonder la propriété chimique (voir **Tableau 1.1**).

Type d'échantillon	Température de recuit de l'échantillon	Bombardement ionique		
		Durée	Tension	Courant mesuré
Ag	500 °C	30 min	700 eV	30 μ A
Pd	800°C	30 min	1,1 keV	30 μ A
Ni ₃ Al	850 °C	30 min	1,5 keV	10 μ A

Tableau 1.1 : Paramètres de préparation des monocristaux.

1.3.2 Techniques d'analyse

1.3.2.1 LEED

La technique du LEED (Low Energy Electron Diffraction) permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline de l'échantillon, grâce à la diffraction d'électrons « lents » sur sa surface. On envoie un faisceau d'électrons monochromatiques de vecteur d'onde k_0 sur l'échantillon. Ces électrons sont diffractés suivant les directions du réseau réciproque et permettent l'observation directe de celui-ci par l'intermédiaire d'un écran phosphorescent. En pratique les électrons sont émis grâce à un canon à électrons dont l'énergie est typiquement de quelques dizaines à centaines d'eV. La longueur d'onde des électrons $\lambda = h/p$ varie entre 0.55 Å à 500 eV et 3.86 Å à 10 eV. Elle est donc bien adaptée à la diffraction par la surface d'un solide, dont le paramètre de maille est typiquement de 2 à 5 Å. Dans cette gamme d'énergie, la profondeur de pénétration des électrons dans la matière est de l'ordre du nanomètre [6]. Les électrons détectés viennent donc des tout premiers plans du solide. Le LEED a ainsi une bonne sensibilité pour observer les éventuelles sur-structures de la surface. Un dispositif à trois grilles (**Figure 1.3.a**) rejette les électrons diffusés inélastiquement, dont l'énergie est inférieure à l'énergie incidente. Ces électrons, émis dans des directions non caractéristiques du réseau réciproque, brouilleraient la figure de diffraction. La **Figure 1.3.b** montre une vue de l'écran du LEED accessible à l'utilisateur.

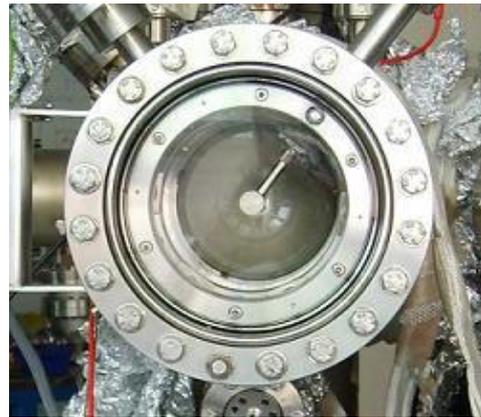
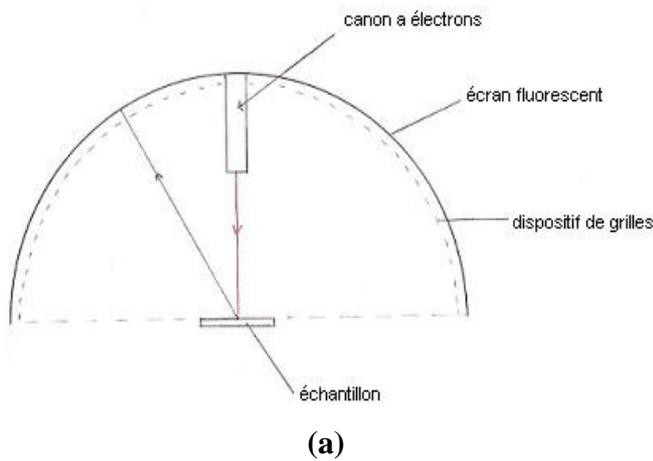


Figure 1.3 : Principe du LEED : (a) schéma de principe. Dans notre cas l'angle de collection des électrons est à peu près de 115° (au lieu de 180° sur la figure). (b) Vue arrière de l'écran réel ; le cylindre métallique au centre est le canon à électrons.

Nous utilisons le LEED après chaque préparation d'échantillon pour vérifier sa qualité cristalline (finesse des spots, contraste de l'image). De plus, pour caractériser nos couches minces d'oxydes de MgO sur Ag(100) nous l'avons utilisé de façon « spectroscopique » en mesurant l'intensité des spots du LEED en fonction de l'énergie des électrons incidents dans la gamme 80-220 eV.

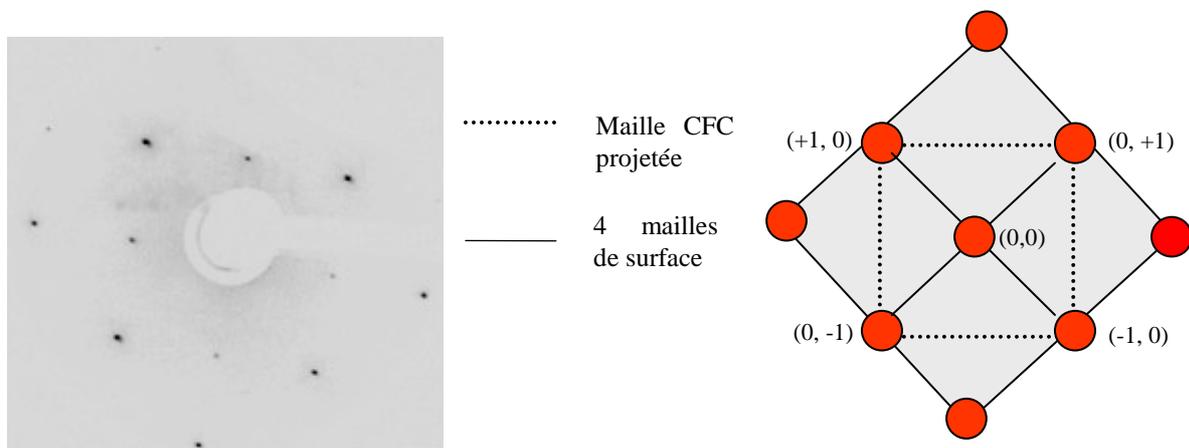


Figure 1.4 : Image LEED de la surface Ag(100). L'argent a une structure cubique à faces centrées ce qui donne dans son plan (100) des atomes répartis sur un carré. On remarque sur la photo que les spots de la figure de diffraction sont sur une maille légèrement distordue. Ceci est dû au fait que la normale à l'échantillon ne coïncide pas exactement avec la direction incidente des électrons. Il en résulte que l'intensité des spots équivalents $((+1, 0), (0, +1), (0, -1), (-1, 0))$ n'est pas strictement constante. En pratique on mesure l'intensité des quatre spots $(1, 0)$, et on utilise la moyenne des quatre spots.

Pour mesurer les intensités des spots, des images de l'écran fluorescent du LEED sont enregistrées avec un appareil numérique (ISO 400, 6 secondes de temps d'exposition). La **Figure 1.4** montre un exemple de motif LEED d'une surface d'Ag(100) propre. On observe des pics fins régulièrement espacés dans un réseau carré caractéristique d'une surface (100) bien ordonnée d'un substrat cubique à faces centrées.

1.3.2.2 Spectroscopie d'électrons Auger (AES)

La spectroscopie Auger est une technique d'analyse de surface qui permet de faire l'analyse élémentaire de sa composition chimique. Comme dans le cas du LEED, on utilise un faisceau d'électrons pour obtenir la réponse de la surface, mais cette fois l'énergie incidente est plus élevée (typiquement 1 à 2 keV) et l'information est obtenue en mesurant le spectre des électrons secondaires émis dans la gamme de zéro à l'énergie incidente (ces électrons sont rejetés en LEED). Le spectre comporte un fond continu résultant d'électrons émis à la suite de processus multiples, sur lequel se superposent les transitions Auger, dont l'énergie est caractéristique des atomes qui les ont émis. Comme en LEED, la faible longueur de pénétration des électrons garantit que les électrons Auger viennent des premiers plans atomiques. Toutefois une analyse quantitative des intensités (lors d'une croissance par exemple) doit prendre en compte le fait que les électrons Auger ne viennent pas exclusivement de la surface. De plus la longueur de pénétration varie significativement avec l'énergie des électrons. Les transitions Auger correspondent à des réarrangements électroniques consécutifs à la désexcitation d'un trou créé par un électron incident. Comme on peut le voir sur la **Figure 1.5.a**, après l'éjection d'un électron d'une couche profonde (A), le trou va être rempli par un électron provenant d'une couche supérieure (B). Cette transition va libérer de l'énergie, qui peut donner soit une émission de fluorescence (**Figure 1.5.b**), soit l'émission d'un électron d'une couche externe (C), que l'on appellera électron Auger (**Figure 1.5.c**). L'énergie cinétique de cet électron Auger vaut : $E_{\text{cin}} = E(A) - E(B) - E(C)$. Les variations d'environnement chimique affectent surtout les niveaux de valence (C). Mais à la résolution de la spectroscopie Auger (quelques eV) celles-ci sont rarement significatives.

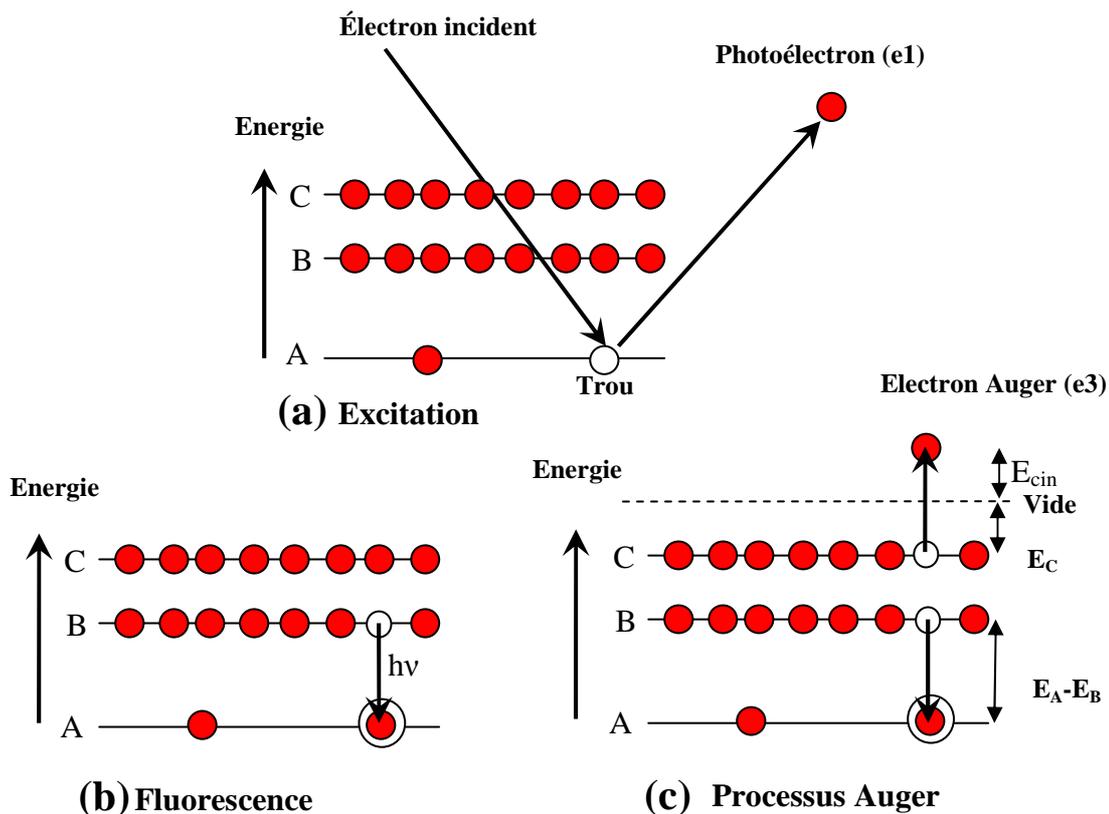


Figure 1.5 : Principe du processus Auger. (a) : Processus d'excitation : éjection d'un électron de cœur par un électron incident. (b) : Processus concurrent de fluorescence. (c) processus de désexcitation par émission d'un électron Auger.

On peut donc en déduire que l'énergie de l'électron Auger émis est caractéristique du matériau de la couche mince. Ces électrons sont collectés par comptage derrière un analyseur hémisphérique dont on balaie l'énergie de passage. On obtient alors un spectre, formé d'une succession de pics Auger et du continuum des électrons secondaires.

Les valeurs des énergies des transitions Auger de tous les éléments (sauf H et He, qui ne peuvent pas donner lieu à une transition Auger) sont tabulées. On pourra donc déterminer les éléments présents sur la surface d'un échantillon en analysant son spectre Auger. Par exemple dans le cas d'une surface de Ag(100) propre, seul l'argent est présent à la surface, comme on peut le voir sur le spectre Auger de la **Figure 1.6** qui montre la présence de deux pics à 360 eV et d'un pic à 300 eV caractéristiques de l'atome d'argent. Si on dépose d'autres entités chimiques en surface, le spectre Auger permet d'observer la présence de ces nouvelles espèces, comme nous le montre la **Figure 1.6** dans le cas où une couche de MgO à été déposée sur Ag(100).

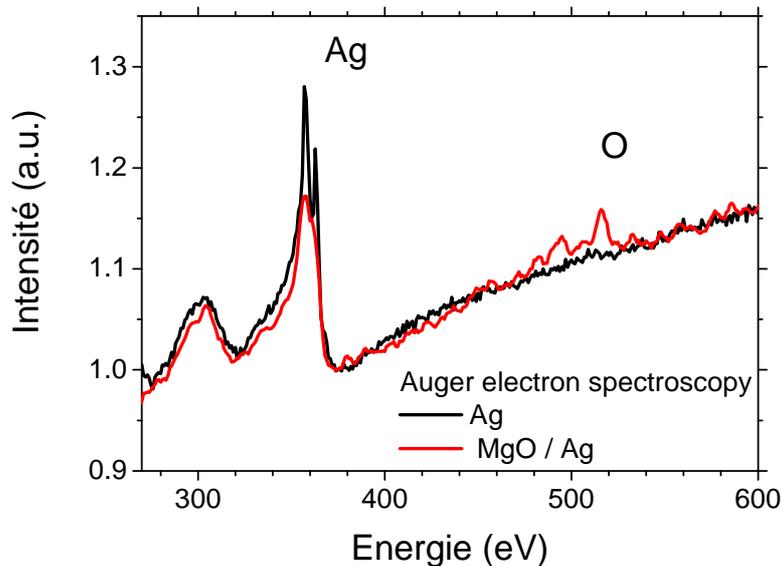


Figure 1.6 : Spectres Auger. La courbe noire correspond à l'argent propre. Sur la courbe rouge, suite un dépôt de MgO, l'intensité du pic de Ag diminue car les électrons émis par l'argent sont en partie écrantés par la couche de MgO, tandis que les pics d'oxygène à 495 eV et 520 eV apparaissent.

1.3.2.3 Microscopie AFM

Les expériences d'AFM et de STM faites dans le cadre de ce travail l'ont été au CINAM à Marseille.

Le microscope à force atomique (AFM) est une sonde locale, qui sert à obtenir une image de la surface à partir de la détection de la force d'interaction entre une pointe de très petite taille et la surface. La pointe est montée sur un microlevier. Une cale piézoélectrique balaie l'échantillon à imager sous la pointe. L'AFM mesure la déviation du microlevier, qui dépend des forces d'interaction entre la pointe et la surface. L'AFM peut fonctionner sous trois modes différents qui sont : mode contact, mode non-contact et mode contact intermittent. Dans le cadre de nos expériences en collaboration avec C. Henry et C. Barth nous avons utilisé le mode non-contact. Dans ce mode, la pointe reste à une distance suffisamment grande pour que l'interaction surface-pointe soit attractive. Pour avoir une image AFM on mesure la déviation du levier par réflexion d'un faisceau laser sur son extrémité.

L'utilisation de l'AFM nous a permis d'obtenir des informations sur la topographie de la surface, la forme et la taille des nanoparticules et leur densité. Un exemple d'image obtenue sur les nanoparticules de Palladium est présenté sur la **Figure 1.7**.

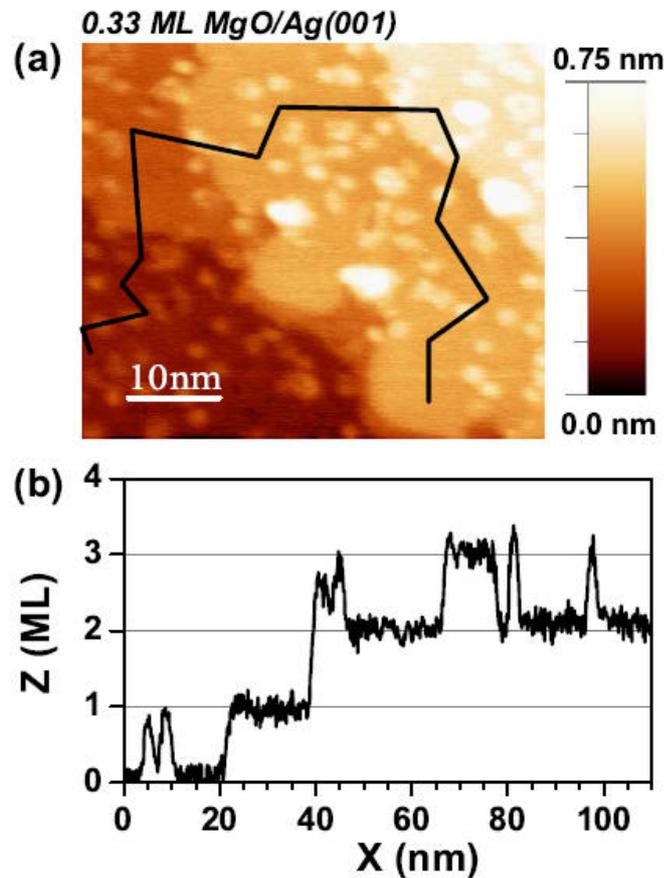


Figure 1.7: Exemple d'image AFM : 0,33 monocouche de MgO sur Ag(100). On distingue, en suivant la trace noire, quatre marches du support d'argent ainsi que des îlots de MgO dont l'épaisseur est d'un plan atomique.

1.3.2.4 Microscopie STM

Le microscope à effet tunnel (STM) est similaire à l'AFM. La différence est que l'on mesure en STM le courant tunnel résultant de l'application d'une différence de potentiel entre la pointe et la surface de l'échantillon (**Figure 1.8**). Il est donc nécessaire que la pointe et le matériau soient conducteurs ou semi-conducteurs. Les électrons arrivent toutefois à traverser les couches ultra minces d'isolant. C'est le cas dans ce travail des couches de MgO que nous déposons sur Ag. Contrairement à l'AFM, la résolution atomique est en général possible

(**Figure 1.10**), mais elle requiert d'être parfaitement isolé des vibrations mécaniques, et bien sûr que l'échantillon soit parfaitement propre.

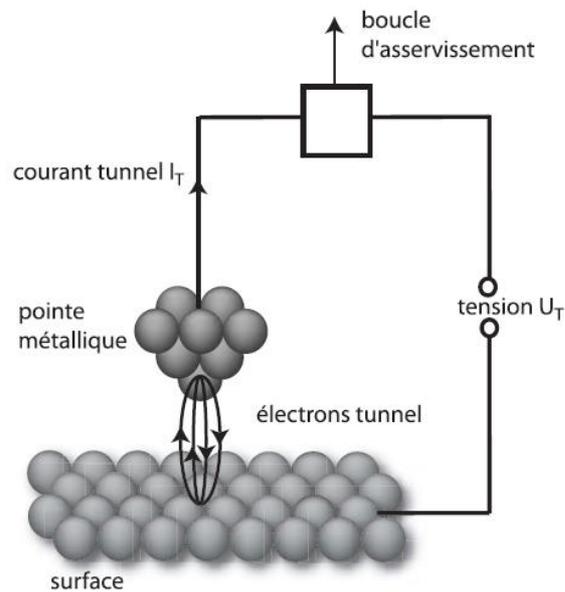


Figure 1.8 : Schéma de principe de l'effet tunnel dans le STM.

Le microscope STM peut être utilisé dans un mode à courant constant (**Figure 1.9**) : le courant mesuré est comparé à chaque instant au courant de consigne de la boucle d'asservissement. Si le courant est plus faible que la consigne alors la pointe s'approche de la surface, dans le cas contraire elle s'éloigne de la surface, ce qui permet d'obtenir la topographie de la surface à condition que les déplacements verticaux de la pointe aient été étalonnés.

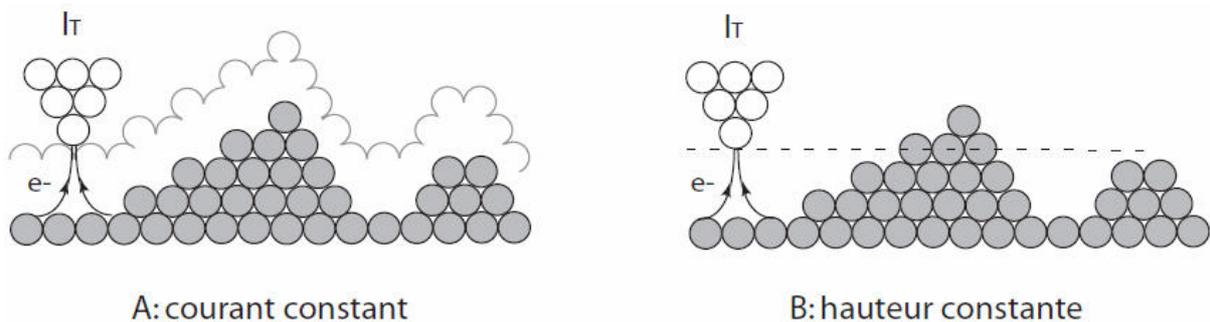


Figure 1.9 : Modes de fonctionnement du microscope à effet tunnel [7].

La pointe STM utilisée pendant ma thèse est un cantilever conducteur en silicium (Nanosensors PPP-QNCHR, p-Si, 0,015 Ω .cm) avec une fréquence de résonance autour de

320,2 kHz et une constante de raideur de 37 N/m. Le mode d'acquisition utilisé est un peu plus complexe que le mode à courant constant de la **Figure 1.9**. Au cours de l'acquisition de l'image STM, la pointe oscille près de sa fréquence de résonance avec une amplitude crête à crête de 10 nm, afin de stabiliser l'interaction pointe surface [8]. Dans une telle mesure, on obtient une image avec un courant moyen inférieur à celui du mode à courant constant (0,05 pA dans notre cas) [9]. Comme la pointe a été exposée à la pression ambiante, elle peut être couverte par une couche d'oxyde à sa surface.

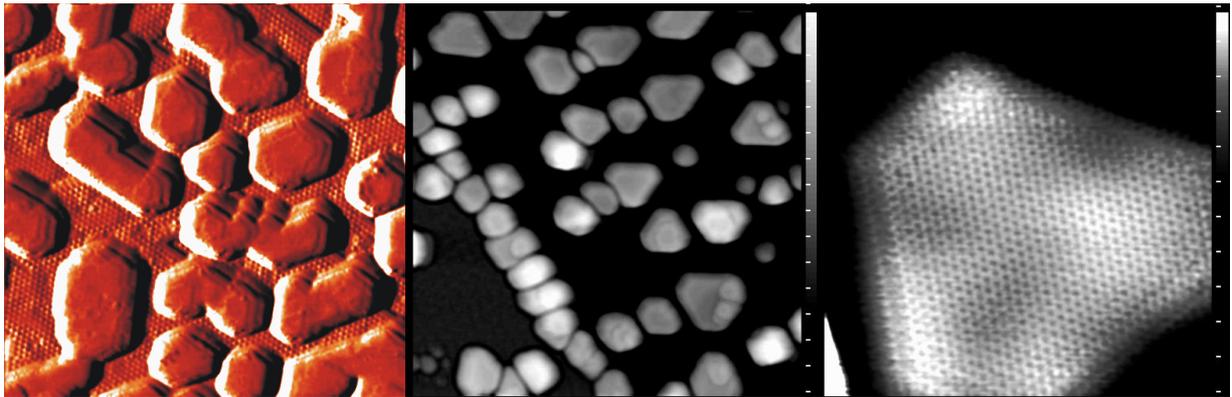


Figure 1.10 : Exemple d'images STM de la littérature avec une résolution atomique. De gauche à droite, $Pt/Fe_3O_4(111)$ ($500 \times 500 \text{ \AA}^2$) [10], $Pd/Al_2O_3/NiAl(110)$ ($500 \times 500 \text{ \AA}^2$) [11] puis un zoom sur une particule. La résolution atomique est clairement visible sur le substrat de la figure de gauche ainsi sur le zoom de l'une des particules. Toutes ces images sont prises des travaux du groupe de Freund (MPI-Berlin).

Dans le cas où la résolution atomique ne peut pas être obtenue, l'extraction d'informations quantitatives sur la taille et la forme des nanoparticules est délicate, car c'est le plus petit objet qui image l'autre : il se peut que les nanoparticules imagent la pointe, et non l'inverse. Dans ce cas, les nanoparticules apparaissent toutes avec la même forme, qui est celle de la pointe.

1.4 Dépôt par jet d'atomes : épitaxie par jet moléculaire

L'épitaxie par jet moléculaire permet de réaliser la croissance de films minces et d'agrégats métalliques de très bonne qualité cristallographique. La mise en oeuvre de cette technique de croissance fait intervenir des cellules d'évaporation, également appelées cellules de Knudsen, dans lesquelles sont préalablement placés les matériaux ultra purs dont on souhaite réaliser le dépôt. Les creusets en nitrure de Bore de qualité pyrolytique placés dans

ces cellules sont chauffés jusqu'à ce qu'ils atteignent une température pour laquelle la pression partielle du matériau qu'ils contiennent soit de l'ordre de quelques 10^{-7} mbar. Les atomes à l'état gazeux s'échappent alors de la cellule en jet d'atomes directionnel, et se condensent sur le substrat qui est placé dans le jet d'atomes.

Lors du dépôt, un certain nombre de mécanismes physico-chimiques gouvernent la dynamique des atomes à la surface de l'échantillon. Ces mécanismes sont représentés d'une façon schématique sur la **Figure 1.11**. Suite à l'interaction avec la surface, les atomes perdent progressivement leur énergie incidente de translation ; pendant ce temps ils peuvent migrer, désorber ou s'adsorber. Ces phénomènes physico-chimiques sont fortement dépendants de la température du support, qui contrôle la qualité du film par le biais de la longueur de diffusion des atomes, laquelle détermine la facilité avec laquelle ceux-ci trouvent un site d'adsorption en registre avec la couche en croissance.

La croissance peut se faire à partir des marches du substrat, ou par nucléation sur un germe sur une terrasse, qui est le plus souvent un défaut ponctuel. Dans le premier cas on observe une croissance depuis les bords des marches et dans le second cas une croissance par îlots à deux ou trois dimensions suivant le cas. La distribution spatiale des îlots est aléatoire. Dans le cas d'un support comportant très peu de défauts ponctuels, les germes de nucléation naissent par rencontre d'atomes : on parle alors de nucléation homogène et la densité de germes de nucléation est plus faible (**Figure 1.12**).

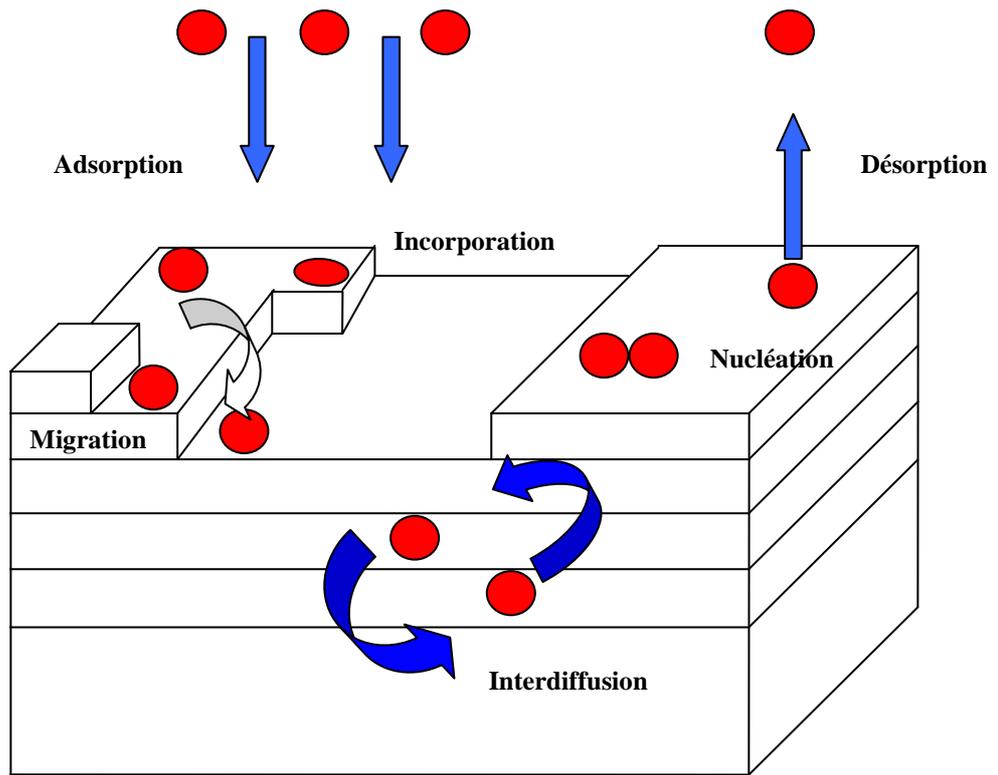


Figure 1.11 : Actes élémentaires intervenant lors de l'épitaxie.

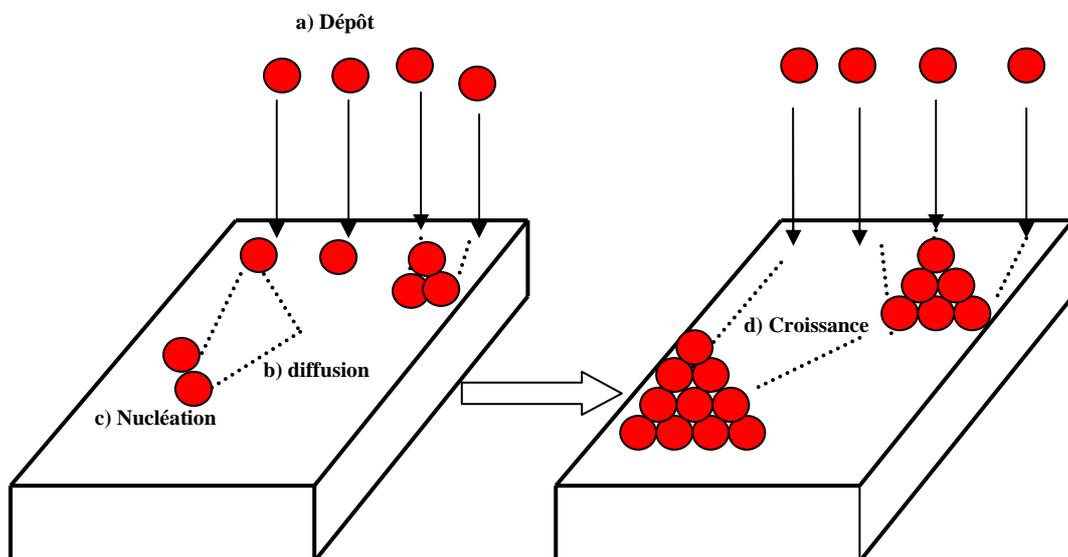


Figure 1.12 : Différentes étapes du dépôt d'agrégats sur une surface par nucléation homogène : (a) d'abord les atomes arrivent à la surface, puis (b) ils diffusent, (c) forment des centres de nucléation et enfin croissent (d).

Lorsque la longueur de diffusion est comparable à la distance entre marches, on observe une nucléation préférentielle sur les marches (**Figure 1.13 b**). C'est le cas lors de la croissance de nanoparticules de Pd et Au sur MgO(100), comme il a été montré par C. Henry [12] ou G. Haas et ses collaborateurs [14]. Ils ont montré que la densité des particules diminue et que leur taille augmente avec l'augmentation de la température, on passe d'une croissance sur les marches à une croissance sur les terrasses (**Figure 1.14**). Au-dessous de 500 K la longueur de diffusion est plus faible que la distance entre marches. La nucléation a lieu aléatoirement sur les terrasses. A 500 K la longueur de diffusion devient comparable à la distance entre marches (voir l'image AFM sur la **Figure 1.14**). A partir de 600 K, la longueur de diffusion est très supérieure à la distance entre marches et l'énergie disponible est nettement supérieure à la barrière de diffusion présente sur les marches. Il en résulte que la répartition des centres de nucléation est à nouveau totalement aléatoire. Les particules sont plus grosses parce que le nombre d'atomes par particule correspond à un rayon de capture proportionnel à la longueur de diffusion.

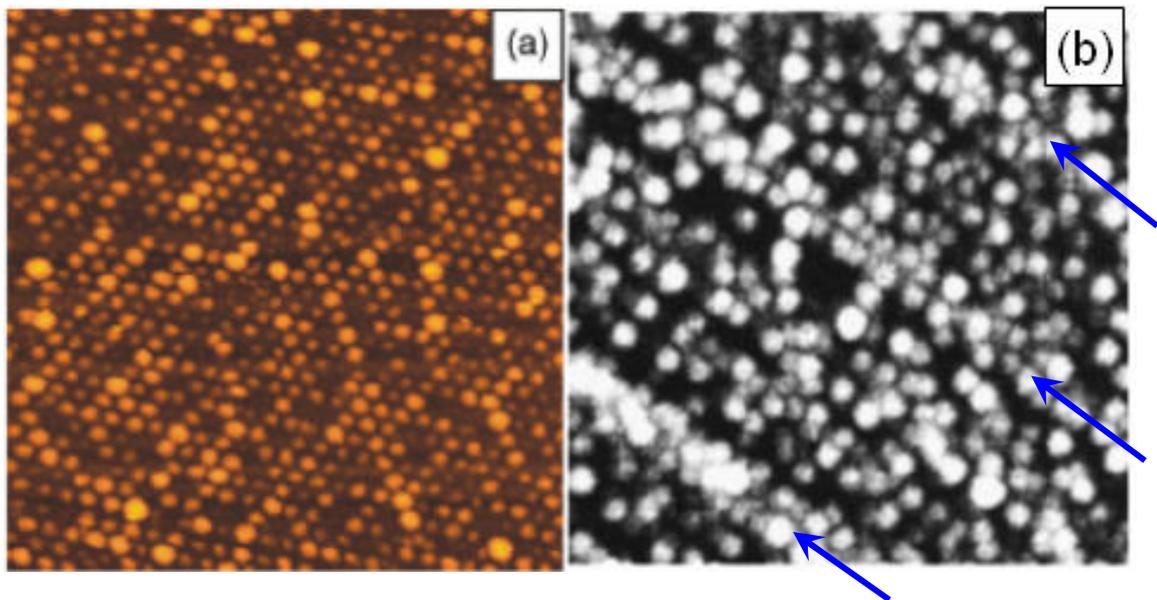


Figure 1.13 : (a) Image STM de nanoparticules de Au-Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$, qui montre la nucléation sur un réseau de défauts ordonnés [13] et (b) image AFM de nanoparticules de Pd/MgO(100) qui montre une nucléation aléatoire, avec une plus grande densité de particules sur les marches que sur les terrasses [14].

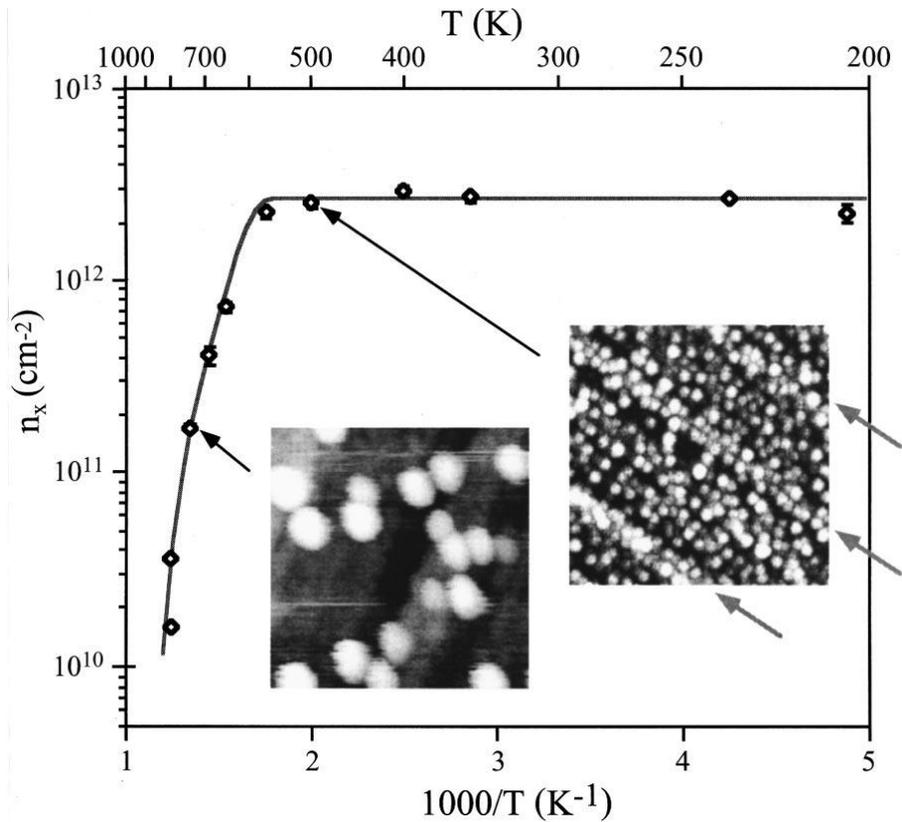


Figure 1.14 : Evolution de la densité des nanoparticules de Pd/MgO(100) en fonction de la température du dépôt (figure prise de l'article de G. Haas [14]).

Il existe aussi depuis quelques années des cas où les défauts sont organisés spatialement. Par exemple l'oxydation de Ni₃Al(111) conduit à une couche de quelques plans atomiques de Al₂O₃, qui a un paramètre de maille différent de celui de Ni₃Al. Il en résulte un réseau ordonné de contraintes sur la surface de Al₂O₃. L'adsorption est favorisée là où les contraintes sont les plus fortes, ce qui permet de faire croître des nanoparticules sur un réseau ordonné (**Figure 1.13.a**).

Les énergies de diffusion et d'adsorption de différents métaux sur un support donné varient fortement avec le métal (voir **Tableau 1.2** pour MgO) : il en résulte que la température appropriée pour la croissance dépend de chaque système.

Métaux	Energie de diffusion (eV)	Energie d'adsorption (eV)	Référence
Ag	0,083	0,33	[15]
Au	0,12	0,54	[12]
Pd	0,22/0,16	0,95	[16, 17]

Tableau 1.2 : Énergies de diffusion et d'adsorption d'atomes Ag, Au et Pd sur un monocristal de MgO(100).

La formation de nouveaux centres de nucléation continue jusqu'à une densité critique où la distance entre eux devient plus courte que la longueur de diffusion à la température de croissance. Les nouveaux atomes arrivant à la surface vont alors rejoindre un îlot déjà nucléé. La croissance épitaxiale des nanoparticules passe donc par trois principales étapes (**Figure 1.15**). Première étape (nucléation) : il y a une augmentation de la densité des îlots. Deuxième étape : la densité des îlots reste constante et les îlots grossissent (croissance). Troisième étape : les îlots coalescent [18, 19]. Dans le cas où on veut obtenir un film mince la qualité du film épitaxié dépend non seulement de la température du support mais aussi des compatibilités géométriques et chimiques des atomes du support et de la couche mince.

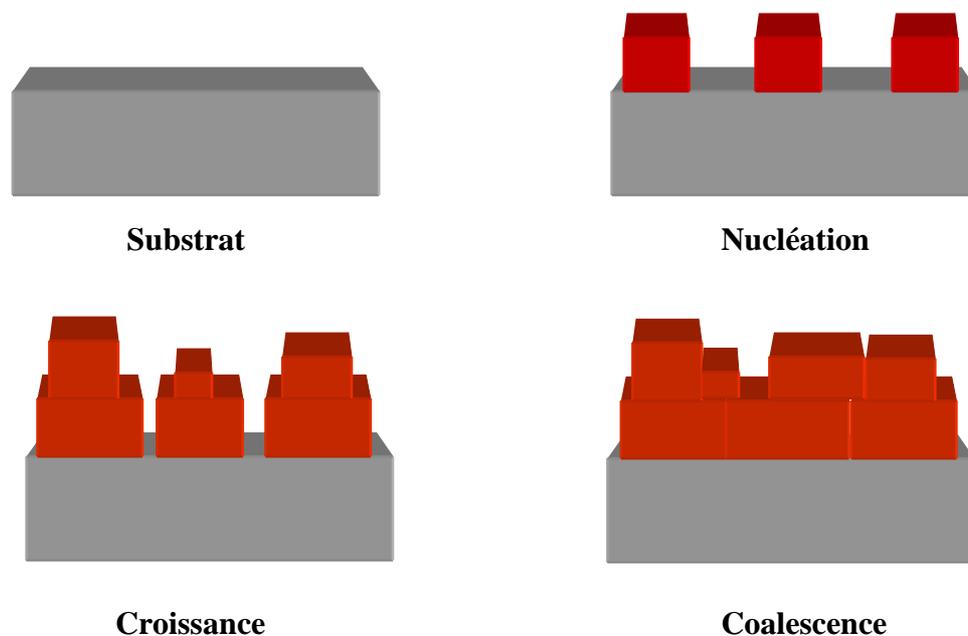


Figure 1.15 : Schéma représentatif des différentes phases du processus de croissance.

1.5 Structure de MgO/Ag(100)

Nous souhaitons étudier l'adsorption sur des nanoparticules de palladium. Le choix du palladium correspondant au fait que nous en avons une bonne expérience au laboratoire ainsi qu'au CINAM. Conformément à ce que nous avons dit dans l'introduction générale, nous devons faire croître les nanoparticules sur un film d'oxyde, lui-même épitaxié sur un métal. Cet assemblage complexe permet de sonder les particules par STM tant que le film d'oxyde reste mince et par SFG en réflexion. De plus ce type de système peut être reproduit de manière reproductible. Pour obtenir une croissance optimale il faut que les paramètres de maille du métal, de l'oxyde et du palladium soient très proches. Le système Pd/MgO/Ag(100) satisfait cette condition. L'oxyde de magnésium est l'un des oxydes les plus utilisés pour faire croître des agrégats métalliques [12, 20] et il est un bon conducteur de chaleur. Il est sensible à l'eau mais il suffit de le conserver sous ultra vide au-dessus de 127°C pour qu'il reste propre indéfiniment.

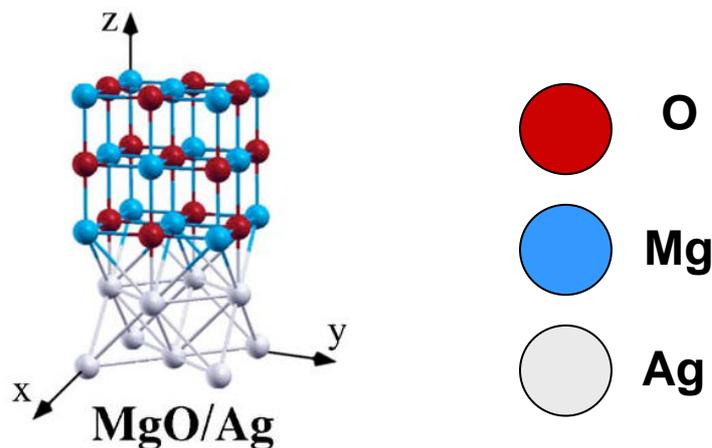


Figure 1.16 : Structure atomique du système MgO/Ag(100). La figure montre une maille CFC de l'argent, et une maille de MgO.

La structure atomique de l'argent est cubique à faces centrées (CFC) avec un paramètre de maille de 0,409 nm. Dans MgO, les ions Mg^{2+} occupent un réseau CFC de paramètre de maille $a = 0,421$ nm. Les ions O^{2-} sont sur un réseau décalé de $a/2$ dans une direction de sorte qu'ils occupent le centre des arêtes du réseau de Mg. A l'interface de MgO et Ag (**Figure 1.16**), les atomes d'oxygène peuvent a priori être situés sur trois sites : linéaire, ponté et quaternaire (**Figure 1.17**), d'après Kiguchi et al. [21].

Kiguchi et ses collaborateurs [21] ont étudié la stabilité de MgO sur la surface Ag(100) par une étude théorique par DFT. Ils ont montré que la configuration théoriquement la plus stable est celle où l'atome d'oxygène est directement lié à un atome d'argent (site linéaire), cas (b) **Figure 1.17.b**. Cette configuration est plus stable de 0,12 et 0,41 eV que les configurations (a) et (c) respectivement. Les énergies de liaisons calculées par Kiguchi sont comparables à celle calculée par l'équipe de C. Li [15].

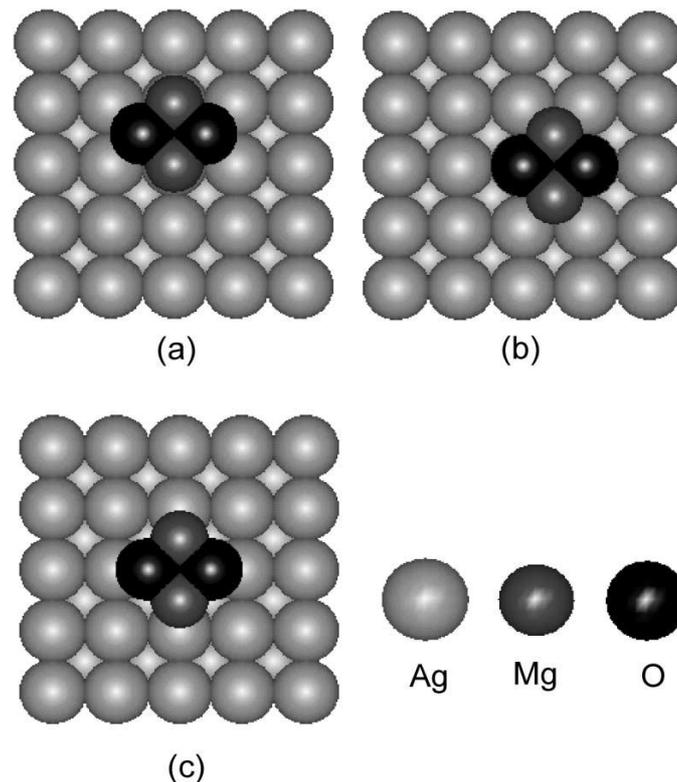
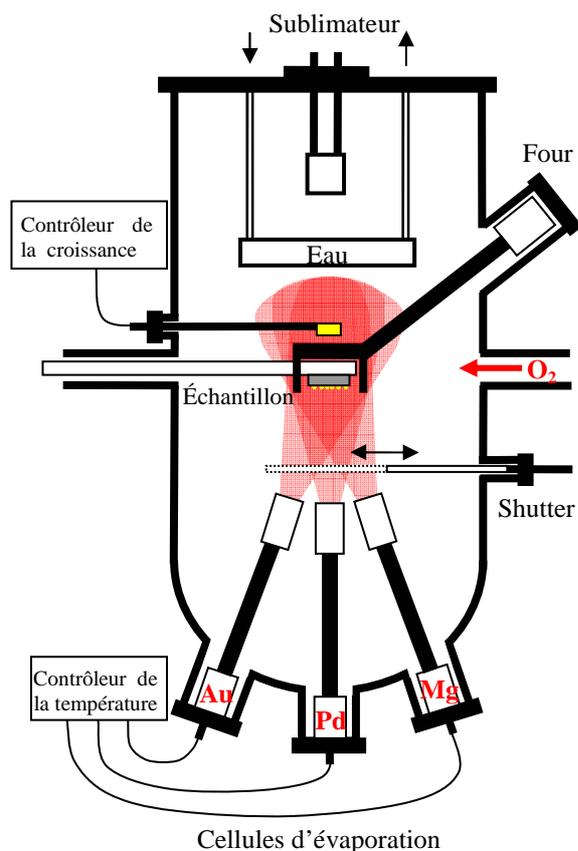


Figure 1.17 : Emplacements possibles de MgO sur une surface Ag(100) : (a) Mg est situé au-dessus d'un atome Ag (site linéaire) et O sur un site quaternaire, (b) Mg est sur un site quaternaire et O au-dessus d'un atome Ag (site linéaire), (c) les deux atomes de Mg et O sont situés sur un site ponté. Figure reproduite de l'article de Kiguchi [21]. La bonne structure est (b).

1.6 Réalisation expérimentale de la croissance

Dans le cadre d'un projet ANR (CANA), nous avons installé une enceinte d'épitaxie par jets atomiques sous ultra-vide dans l'ensemble déjà présent au laboratoire (**Figure 1.18**). Cette enceinte permet de réaliser un dépôt d'or, de palladium ou de magnésium. Elle dispose pour cela de trois cellules à effusion contenant ces métaux à haute pureté (>99,9%). En outre

une vanne de fuite permettant d'introduire de l'oxygène est utilisée pour la croissance des films de MgO. L'échantillon, est placé au-dessus des cellules dans un four escamotable qui permet de contrôler sa température. Une microbalance à quartz stabilisée en température par circulation d'eau permet de contrôler la vitesse de croissance avec une précision de $0,01 \text{ \AA/s}$. Une fois la vitesse de croissance choisie et stabilisée, on contrôle l'épaisseur équivalente déposée par la mesure du temps de dépôt. Un schéma de l'intérieur de notre enceinte d'épitaxie est présenté sur la **Figure 1.19**.



(a)

(b)

Figure 1.18 : (a) Détails de l'enceinte de dépôt. (b) Photographie de l'enceinte.

Si le dépôt est homogène (couche mince) cette épaisseur équivalente est l'épaisseur réelle. S'il n'y a pas de mouillage de la surface il y a formation de nanoparticules dont l'épaisseur dépend de l'épaisseur équivalente ainsi que de la densité et de la forme des nanoparticules. Celles-ci doivent normalement être observées par AFM ou STM pour déterminer ces caractéristiques. On peut en outre, dans le cas de Pd sur MgO, s'appuyer sur la littérature [12, 17, 20].

Avant de réaliser la croissance d'un film d'une épaisseur donnée, il faut déterminer les paramètres de la croissance : température de la cellule d'évaporation, température du substrat, pression d'oxygène et temps d'évaporation. Ces paramètres déterminent la qualité de la couche mince (pour les raisons exposées dans le § 1.4), ou la forme et la densité des nanoparticules, suivant le cas.

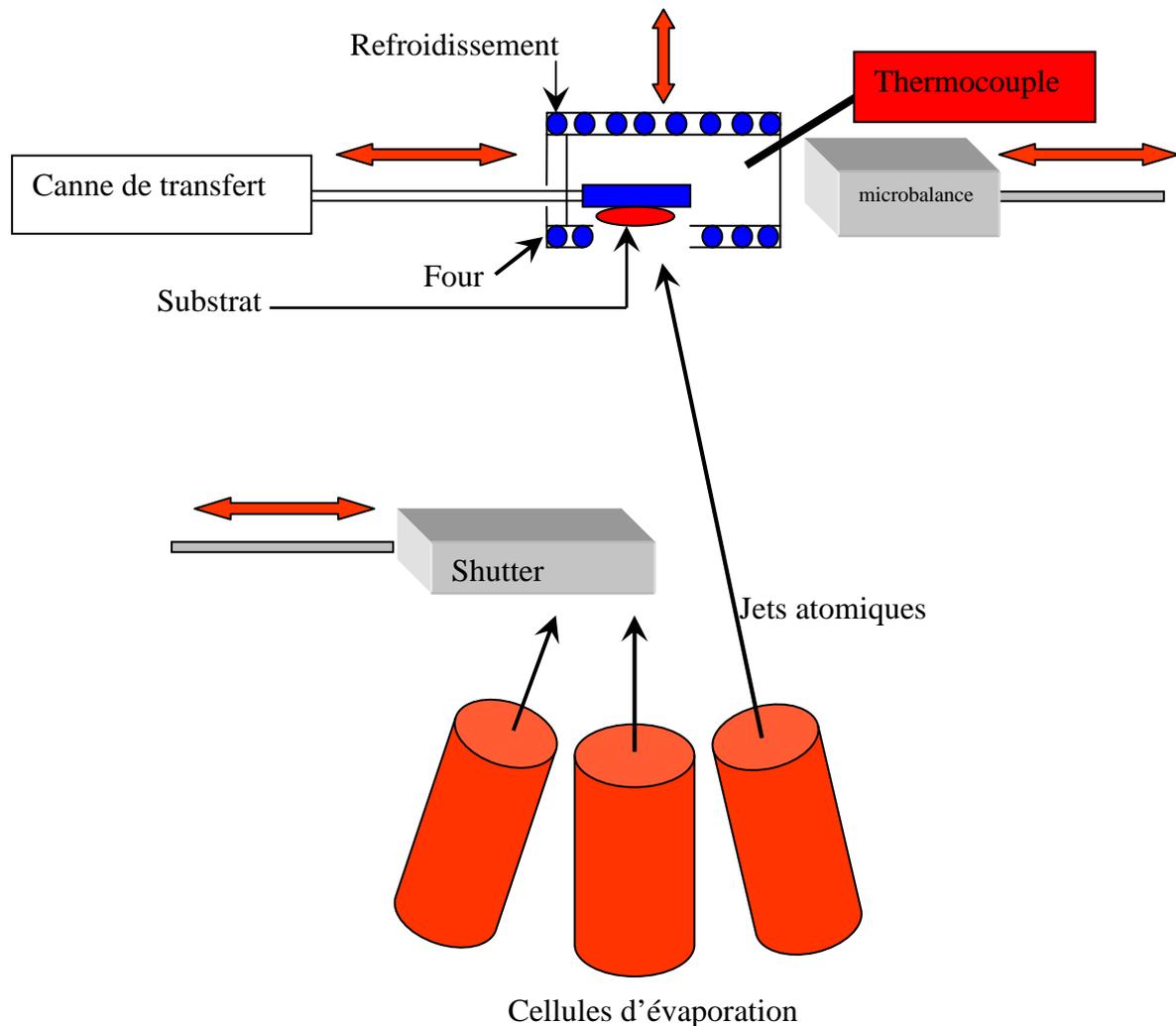


Figure 1.19 : Arrangement expérimental pour le dépôt d'atomes sur un substrat.

Avant de commencer la mesure du flux de Mg s'évaporant de la cellule, il est important de dégazer cette dernière en la chauffant à une température supérieure (300 à 320°C) à celle utilisée durant la croissance (270 à 280°C). Le but de cette opération est de dégazer la cellule pour maintenir la pression dans l'enceinte d'évaporation à une valeur la plus basse possible (en pratique $< 10^{-9}$ mbar). La deuxième étape consiste à mesurer le flux de Mg incident sur l'échantillon lorsque la température de la cellule est stabilisée. La mesure du flux, en $\text{\AA}/\text{min}$, repose en réalité sur une mesure de la fréquence d'oscillation du cristal de la

microbalance exposé au flux, fréquence qui dépend de la masse déposée et accessoirement de la température (d'où la nécessité de réguler la température de la microbalance). Le logiciel de la microbalance convertit la variation de fréquence d'oscillation en masse, et affiche la vitesse de dépôt ou la variation d'épaisseur intégrée, en tenant compte de la densité du matériau déposé sur la surface du cristal de la microbalance. La microbalance est placée au centre de l'évaporateur, là où se trouvera l'échantillon pendant la croissance. La température de 270-280°C permet d'atteindre un flux de Mg d'environ 1 monocouche (ML)/min. Quand l'échantillon est en position de dépôt, la microbalance est reculée pour faire place à l'échantillon. Dans sa position reculée la microbalance continue à détecter le magnésium, la vitesse de croissance étant divisée par un facteur $f_{dep}^{Mg} = 2,5$ (**Figure 1.20**). Aux incertitudes de mesure près, ce rapport est constant avec la température de la cellule : nous pouvons donc utiliser la microbalance en position reculée pour contrôler la vitesse de dépôt durant toutes nos expériences lorsque l'échantillon est en place.

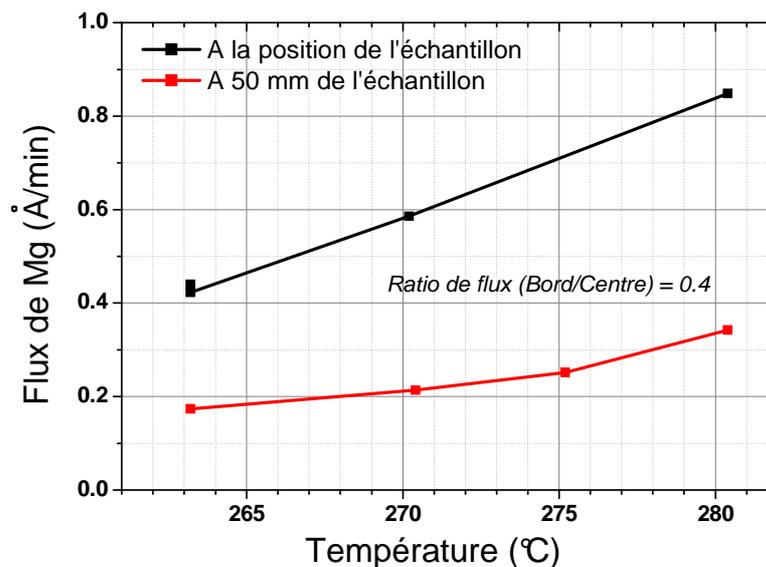


Figure 1.20 : Calibrage du flux de magnésium en fonction de la température de la cellule. Le flux est mesuré à l'aide de la microbalance à quartz. La courbe rouge correspond à la mesure du flux avec la microbalance reculée de 50 mm par rapport au centre de l'évaporateur où est placé l'échantillon. La courbe noire correspond à la même mesure faite au centre, à la position de l'échantillon. Les lignes reliant les points sont un guide pour l'œil.

Une fois le flux d'atomes de magnésium stabilisé et calibré par la microbalance, on peut réaliser la croissance de MgO en déposant le magnésium en présence d'oxygène. Il faut que la pression d'oxygène soit suffisamment grande pour adsorber les atomes d'oxygène à une vitesse au moins égale à celle des atomes de magnésium. Nous avons mesuré la vitesse de dépôt de magnésium en fonction de la pression d'oxygène. La vitesse croît à partir de v_{Mg} à pression nulle jusqu'à $5/3 v_{Mg}$ à 10^{-8} mbar d'oxygène, ce qui correspond au rapport de masses de MgO à Mg ($\frac{M_{Mg} + M_O}{M_{Mg}} = 1,67$). La vitesse de dépôt sature ensuite, indiquant que les atomes d'oxygène en excès du magnésium désorbent. Il suffit donc de se mettre au dessus de la pression d'oxygène de saturation pour obtenir un dépôt stoechiométrique, et surtout pas en dessous, car on obtiendrait alors un dépôt inhomogène de Mg et de MgO. En pratique, nous avons utilisé $5 \cdot 10^{-8}$ mbar d'oxygène pour un flux de magnésium de 0.4 ML/min. Il faut choisir une pression d'oxygène plus élevée que 10^{-8} mbar pour tenir compte du fait que le coefficient de collage de l'oxygène peut être plus faible sur l'échantillon que sur la microbalance, en raison de la différence de leurs températures.

La microbalance fournit la vitesse de croissance $\tau_{\mu B, ech}^{Mg}$ en Å/s en l'absence d'oxygène, à la position de l'échantillon. Ceci nous permet de connaître le flux d'atomes de magnésium sur l'échantillon, avec l'hypothèse réaliste que le coefficient de collage du magnésium est unitaire aussi bien sur l'échantillon que sur la micro-balance. Lorsque nous ajoutons de l'oxygène, le flux de magnésium reste identique, mais le magnésium croît sous forme de MgO. La vitesse de croissance en Å/s va de ce fait augmenter dans le rapport des volumes de MgO et Mg déposées.

$$\tau_{ech}^{MgO} = \tau_{\mu B, ech}^{Mg} \times \frac{V_{MgO}}{V_{Mg}} \quad (1.1)$$

Où $\frac{V_{MgO}}{V_{Mg}}$ est égal au rapport des volumes des mailles de MgO et de Mg respectivement.

Pour le magnésium on peut obtenir v_{Mg} à partir de la densité de magnésium :

$$v_{Mg} = \frac{M_{Mg}}{N_A \times \rho_{Mg}} \quad (1.2)$$

M_{Mg} étant la masse molaire du magnésium, ρ_{Mg} sa densité et N_A le nombre d'Avogadro.

On obtient $v_{Mg} = 23,3 \text{ \AA}^3$ avec $M_{Mg}=24,4 \text{ g/mol}$ et $\rho_{Mg} = 1,74 \cdot 10^{-24} \text{ g/\AA}^3$.

Alternativement, on peut obtenir v_{Mg} à partir du paramètre de maille : $a = 3,21 \text{ \AA}$ avec une structure hexagonale. Il en résulte que le volume de la maille est $3a^3\sqrt{2}$ pour 6 atomes par maille, soit :

$$v_{Mg} = \text{Volume de la maille/ nombre d'atomes par maille}$$

$$v_{Mg} = \frac{a^3}{\sqrt{2}} = 23,4 \text{ \AA}^3 \quad (1.3)$$

Pour MgO, la seconde méthode est plus appropriée car il y a à la fois des atomes de magnésium et d'oxygène dans la maille. La structure de MgO consiste en 2 réseaux cubiques à faces centrées décalés, avec 4 atomes de magnésium et 4 atomes d'oxygène par maille. Le volume de MgO correspondant à un atome de Mg est donc :

$$v_{MgO} = \frac{1}{4} a_{MgO}^3 = 18,65 \text{ \AA}^3 \quad (1.4)$$

Avec $a_{MgO} = 4,21 \text{ \AA}$

La vitesse de croissance de MgO en \AA/s est donc :

$$\tau_{\text{éch}}^{MgO} = 0,80 \times \tau_{\mu B, \text{éch}}^{Mg} \quad (1.5)$$

Soit, comme l'épaisseur d'une monocouche de MgO est égale à $a_{MgO}/2$, en ML/s :

$$\tau_{\text{éch}}^{MgO} = \frac{0,80}{\frac{a_{MgO}}{2}} \tau_{\mu B, \text{éch}}^{Mg} = 0,38 \tau_{\mu B, \text{éch}}^{Mg} \quad (1.6)$$

Inversement, le temps nécessaire pour obtenir 2 ML de MgO (épaisseur que nous avons utilisée le plus souvent) est :

$$\Delta t^{2MLMgO} = \frac{2}{0,38 \tau_{\mu B, \text{éch}}^{Mg}} = \frac{5,26}{\tau_{\mu B, \text{éch}}^{Mg}} \quad (1.7)$$

Il faut noter que le paramètre de maille de la couche épitaxiée dans le plan de l'échantillon n'est pas exactement celui de MgO, mais plutôt celui de l'argent ($a = 4,09 \text{ \AA}$).

On peut donc prendre $v_{MgO} = \frac{1}{4} a_{Ag}^2 a_{MgO} = 17,6 \text{ \AA}^3$. Il en résulte :

$$\begin{aligned}
\tau_{\acute{e}ch}^{MgO} &= 0,75 \times \tau_{\mu B, \acute{e}ch}^{Mg} \\
\tau'_{\acute{e}ch}^{MgO} &= 0,36 \times \tau_{\mu B, \acute{e}ch}^{Mg} \\
\Delta t^{2MLMgO} &= \frac{5,61}{\tau_{\mu B, \acute{e}ch}^{Mg}}
\end{aligned}
\tag{1.8}$$

Le palladium commence à s'évaporer à une température beaucoup plus élevée que le magnésium, comprise entre 1050 et 1100°C. A 1145°C, on atteint une vitesse de croissance de l'ordre de 0,08 Å/s. La température de fusion du palladium est en effet de 1552°C. Deux mesures de flux ont été faites en deux positions de la microbalance, au centre de l'évaporateur et déportée de 50 mm. Dans la position déportée, le flux est plus faible d'un facteur $f_{dép}^{Pd} = 2,1$ (**Figure 1.21**). Comme pour la croissance de MgO, connaître ce rapport nous permet de contrôler la vitesse déposée pendant la croissance. Dans toutes nos expériences, la croissance des nanoparticules de Pd a été faite autour de 1145 °C.

Pour mesurer le flux de palladium on se base sur le même calcul que pour le magnésium. Toutefois les choses sont plus simples que pour MgO puisque dans le premier cas on dépose deux types d'atomes et qu'on mesure le flux de magnésium avec la microbalance. Dans le deuxième cas (palladium) il n'y a qu'un type d'atome dont la microbalance donne directement la vitesse de dépôt en Å/s lorsqu'elle à la position de l'échantillon.

La formule qui nous permet de calculer le temps de croissance est la suivante :

$$\tau_{\acute{e}ch}^{Pd} = \tau_{\mu B, \acute{e}ch}^{Pd} = f_{dép} \tau_{\mu B, dép}^{Pd}
\tag{1.9}$$

Où $\tau_{\acute{e}ch}^{Pd}$, $\tau_{\mu B, \acute{e}ch}^{Pd}$ et $\tau_{\mu B, dép}^{Pd}$ sont respectivement les vitesses de dépôt du palladium sur l'échantillon, sur la microbalance lorsqu'elle est à la position de l'échantillon, et sur la microbalance lorsqu'elle est déportée. La valeur de $f_{dép}^{Pd}$ est plus faible que celle de $f_{dép}^{Mg}$ dans le cas du Mg, ce qui n'est pas surprenant car la position de la microbalance n'est pas équivalente pour les deux cellules d'évaporation.

Le temps pour déposer 1 ML de palladium est égal à :

$$\Delta t_{1ML}^{Pd} = \frac{a_{Pd}}{2} \times \frac{1}{\tau_{\acute{e}ch}^{Pd}}
\tag{1.10}$$

Car l'épaisseur d'une monocouche de palladium est de $a_{Pd}/2$

L'épaisseur de Pd est une épaisseur « équivalente » : celle d'une couche qui serait homogène. En fait le Pd ne mouille pas le MgO, et la hauteur des nanoparticules est plus

grande que l'épaisseur équivalente. Pour la déterminer il faut connaître la forme, et la densité des nanoparticules.

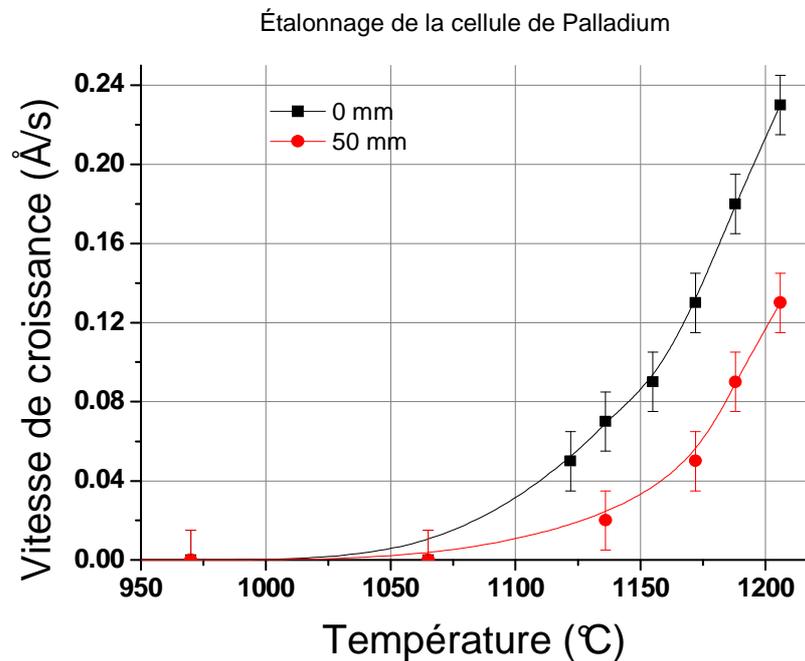


Figure 1.21 : Calibrage du flux du palladium (Å/s) à l'aide de la microbalance pour deux positions de celle-ci. La courbe noire correspond à la microbalance placée au centre, tandis que la courbe rouge correspond à la position reculée de 50 mm.

1.7 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre j'ai commencé par décrire notre ensemble d'ultra-vide, qui est nécessaire pour maintenir la propreté de nos échantillons et les caractériser. Dans la deuxième partie j'ai détaillé les mécanismes de fabrication des couches minces et des supports nanostructurés qui dépendent principalement de la température du substrat. Plus la température est élevée plus la diffusion des atomes à la surface est facile. Puis j'ai présenté et détaillé les principaux paramètres permettant d'obtenir un support nanostructuré. Les deux principaux processus en jeu sont la diffusion des atomes à la surface et la nucléation sur les marches, les défauts ou la nucléation homogène, selon le cas. Nous allons déterminer dans le chapitre 2 les meilleures conditions de croissance pour obtenir un film de MgO le plus homogène possible.

Bibliographie :

- [1] U. Heiz, U. Landman. *Nanocatalysis, Springer Verlag, Berlin, (2007)*
- [2] S. Schintke, S. Messerli, M. Pivetta, F. Patthey, L. Libiouille, M. Stengel, A. De Vita, W.-D. Schneider. *Phys. Rev. Lett. 87, 276801 (2001)*
- [3] M. E. Vaida, T. M Bernhardt, C. Barth, F. Esch, U. Heiz, U. Landman. *Phys. Stat. Sol. B. 247, 1001 (2010)*
- [4] C. C. Giovanardi, A. di Bona, T. S. Moia, S. Valeri, C. Pisani, M. Sgroi, M. Busso. *Surf. Sci. 505, 209 (2002)*
- [5] L. Giordano, U. Martinez, G. Pacchioni, M. Watkins, A. L. Shluger. *J. Phys. Chem. C. 112, 3857 (2008)*
- [6] J. Wollschläger, D. Erdös, R. Goldbach, H. Höpken, and K. M. Schröder. *Thin Solid films 400, 1 (2001)*
- [7] http://www.phytem.enscachan.fr/telechargement/TP_ModuleL1/09%20microscope%20tunnel.pdf
- [8] S. Molitor, P. Güthner, T. Berghaus. *Appl. Surf. Sci. 140, 276 (1999)*
- [9] F. Giessibl. *Rev. Mod. Phys. 75, 949 (2003)*
- [10] Z.-H. Qin, M. Lewandowski, Y-N. Sun, S Shaikhutdinov, H.-J. Freund. *J. Phys C: cond. Matt. 21, 134019 (2009)*
- [11] K. Højrup Hansen, T. Worren, S. Stempel, E. Lægsgaard, M. Bäumer, H.-J. Freund, F. Besenbacher, I. Stensgaard. *Phys. Rev.Lett. 83, 4120 (1999)*
- [12] K. Højrup-Hansen, S. Ferrero, C.R. Henry. *Appl. Surf. Sci. 226, 167 (2004)*
- [13] G. Hamm, C. Becker, C. R. Henry. *Nanotech 17, 1943 (2006)*
- [14] G. Haas, A. Menck, H. Brune, J. V. Barth. *Phys. Rev. B. 61, 16 (2002)*
- [15] C. Li, R. Wu, A. J. Freeman, C. L. Fu. *Phys. Rev. B 48, 8317 (1993)*
- [16] C. Chapon, C.R. Henry, A. Chemam. *Surf. Sci. 162 747(1985)*
- [17] C. R. Henry. *Surf. Sci. Rep. 31 231 (1998)*
- [18] J. L. Robins, T. N. Rhodin. *Surf. Sci. 2, 346 (1964)*
- [19] Y. Shigeta, K. Maki, *Jpn. J. Appl. Phys. 18, 71 (1979)*
- [20] H. Olli Pakarinen. *J. Appl. Phys. 103, 054313 (2008)*
- [21] M. Kiguchi, T. Goto, K. Saiki, T. Sasaki, Y. Iwasawa, A. Koma. *Surf. Sci. 512, 97 (2002)*

2 Étude expérimentale du système MgO/Ag(100) et réalisation de supports nanostructurés

2.1 Introduction

Les films minces d'oxyde sur des substrats métalliques ont attiré une grande attention non seulement pour les sciences fondamentales, mais aussi pour des applications technologiques. Beaucoup d'oxydes ont des propriétés intéressantes, comme la supraconductivité, le ferromagnétisme voire même la catalyse hétérogène... Quand ces films minces d'oxyde sont déposés sur des substrats métalliques, leurs propriétés diffèrent de celle du monocristal d'oxyde en raison de leur épaisseur réduite [1]. Par exemple, la densité d'états électroniques change à l'interface métal-oxyde, à cause de l'échange d'électrons entre le métal et l'oxyde. Différents oxydes métalliques peuvent croître sur des substrats métalliques avec une excellente qualité cristalline, comme FeO/Pt(100) [2], MgO/Ag(100) et MgO/Mo(100) [3].

On a vu au chapitre 1 que le système MgO/Ag(100) est l'un des systèmes les plus étudiés en physique des surfaces. Le choix de ce système est basé sur plusieurs arguments. Au moment où cette étude a débuté, le groupe de Schneider [4] avait annoncé avoir réalisé des films de très bonne qualité. Comme par ailleurs la croissance de nanoparticules sur MgO est bien connue, ce système semblait idéal pour une première étude pompe-sonde de la dynamique de molécules adsorbées sur nanoparticules. En fait les résultats de Schneider et al. n'ont jamais été reproduits. En comparaison avec des films similaires sur les surfaces métalliques comme NaCl/Ag(100) [6] ou KBr/Cu(100) [13], où les films sont composés de très grands îlots rectangulaires, la rugosité des films de MgO est assez élevée [5, 7]. En utilisant des paramètres de croissance identiques à ceux proposés par le groupe de Schneider [4], à savoir une température de croissance du film inférieure à 500 K, les études de J. Wollschläger et al. [5] et Ferrari et al. [6] montrent la présence d'îlots de petite taille ($10 \times 10 \text{ nm}^2$) contrairement à Schneider qui observe des îlots de taille de 20 nm. Récemment, des températures de substrat plus élevées, jusqu'à 570 K ont été utilisées au cours de la croissance de MgO/Ag(100) [7], qui conduisent à des îlots de MgO plus étendus qu'auparavant ($20 \times 20 \text{ nm}^2$). Pour comprendre la croissance des films minces de MgO, une analyse de la croissance en fonction de la température de croissance et de la quantité de MgO est nécessaire. Nous avons réalisé une telle analyse par LEED et STM. L'imagerie STM donne accès à la morphologie locale des films minces isolants (pour une faible épaisseur) à haute résolution spatiale [8], tandis que le LEED donne une information moyenne de la

structure de surface [9-12]. Nous montrerons que le LEED peut être utilisé pour trouver la température optimale de croissance nécessaire à l'obtention d'un film de MgO de qualité suffisante. La température optimale de croissance permettant d'obtenir les îlots les plus étendus avant coalescence est de 573 K, soit 100 K supérieure à la température la plus fréquemment utilisée dans la littérature. La croissance a lieu par îlots 2D, dont la coalescence est observée pour une épaisseur équivalente de 2 ML, produisant une couche fermée.

Dans ce chapitre je commencerai par présenter les outils et la procédure utilisés pour étudier la croissance du film de MgO/Ag(100), puis je montrerai l'étude du film de MgO/Ag(100) dans le régime sub-monocouche puis au delà jusqu'à la coalescence. Ensuite nous verrons l'optimisation du film en fonction de la température du substrat par LEED et STM. Finalement je présenterai la croissance de nanoparticules de palladium sur la couche d'oxyde de magnésium.

2.2 Préparation de Ag(100)

Après quelques cycles de bombardement ionique et recuit (cf. § 1.3 du chapitre 1), le monocristal d'argent est analysé par LEED et Auger. L'Auger montre la présence de 3 pics intenses à 350 eV, 300 eV et 270 eV correspondant aux atomes d'argent (**Figure 2.1**) et permet de vérifier qu'aucune autre espèce chimique n'est présente. Par la suite, le LEED est utilisé pour s'assurer de la qualité de la surface. L'image LEED (**Figure 2.2.a**) montre une figure de diffraction à maille carrée (1x1) avec des spots fins, caractéristiques de la surface d'un monocristal cubique à faces centrées orientée suivant la direction (100). L'analyse de l'intensité des spots LEED (1,0) en fonction de l'énergie des électrons montre principalement la présence d'un pic autour de 120 eV (**Figure 2.2.b**). Cette courbe I(V) est caractéristique d'une surface d'Ag(100) [14].

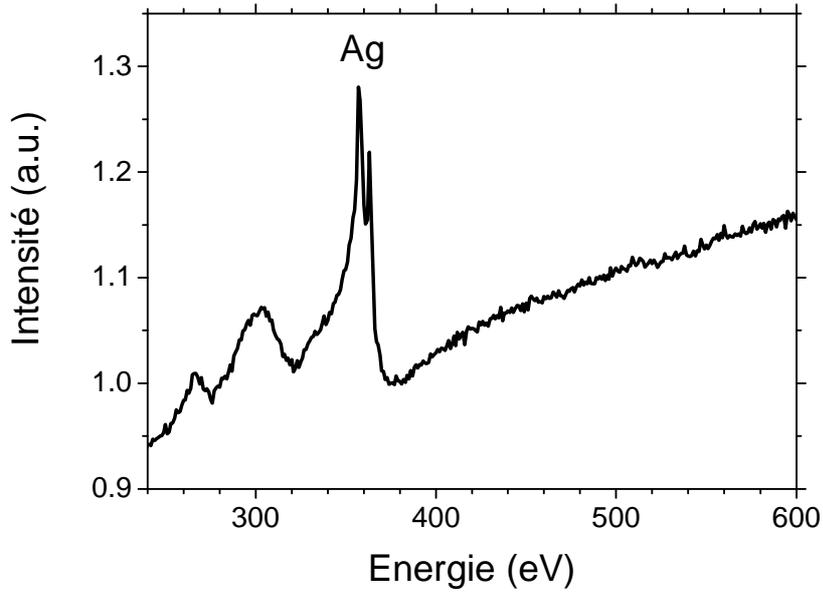
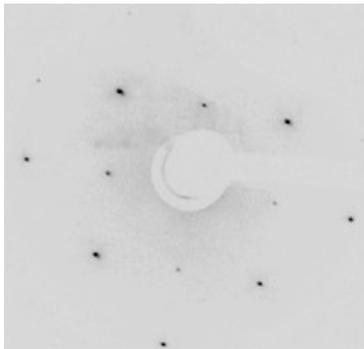
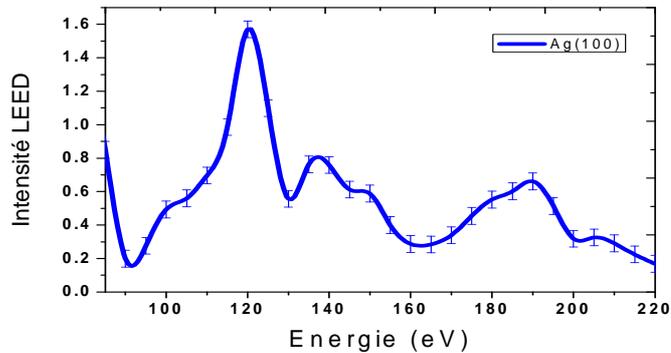


Figure 2.1: Spectre Auger de la surface d'argent après plusieurs cycles de bombardement-recuit. Le spectre ne montre que la présence de trois pics à 270 eV, 300 eV et 350 eV caractéristiques de l'argent ce qui confirme le succès de la procédure de nettoyage.



(a)



(b)

Figure 2.2: LEED de la surface d'argent propre. (a) Figure de diffraction LEED : les spots sont fins, le contraste élevé. (b) Spectre $I(V)$ des spots (1,0) réalisé avec une résolution de 3 eV. Le pic à 120 eV, caractéristique de Ag(100) confirme l'unique présence de l'argent à la surface.

Ces résultats sont confirmés par les images AFM obtenues au CINAM de Marseille (**Figure 2.3**). L'AFM montre la présence de terrasses plates de largeur comprise entre 20 et 50 nm. Ces terrasses sont séparées par des marches de hauteur monoatomique. La rugosité est négligeable.

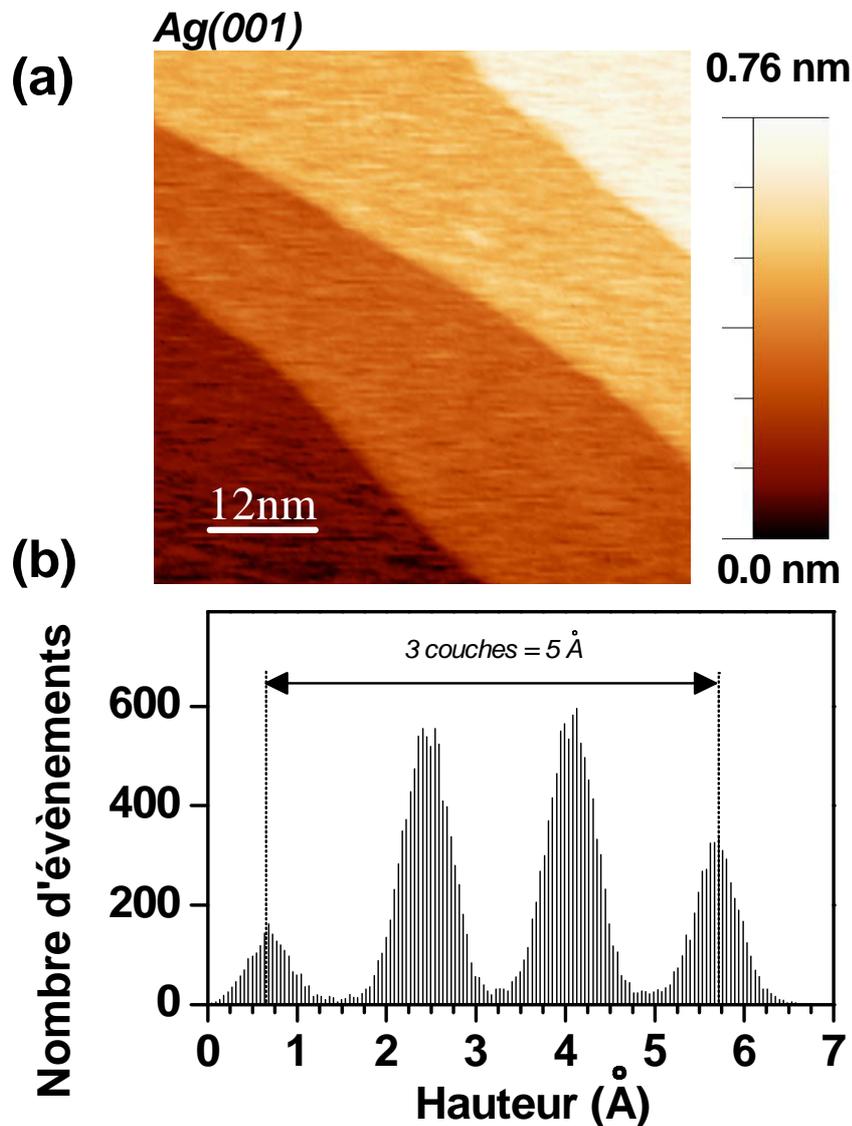


Figure 2.3 : (a) Image AFM de l'argent après nettoyage. Nous observons des terrasses plates séparées par des marches de hauteur monoatomique. (b) Histogramme de hauteur dans l'image (a). Chaque pic correspond à une terrasse. La faible largeur des pics (0.6 Å) confirme de la qualité de la surface préparée.

2.3 Effet de la dose de MgO déposée sur Ag(100)

Nous avons commencé par étudier l'effet de l'épaisseur équivalente de MgO/Ag(100) sur la qualité du film dans les conditions de pression d'oxygène (5.10^{-8} mbar) et de température de support (473 K) couramment utilisées dans la littérature, pour une épaisseur de la couche de MgO comprise entre 0,33 et 2 ML. Cette étude a été menée par LEED et STM en collaboration avec l'équipe de C. R. Henry du CINAM de Marseille.

2.3.1 Analyse de l'effet de la dose avec le LEED

Les dépôts de MgO/Ag(100) ont été étudiés par LEED à l'ISMO comme au CINAM, avec les mêmes paramètres de croissance (pour vérifier qu'on obtient bien les mêmes films dans les deux laboratoires). Pour une surface propre d'argent, le LEED montre la figure de diffraction (1x1) comme nous le montre la **Figure 2.4.a**. La courbe LEED I(V) de l'intensité moyenne des quatre spots (1,0) en fonction de l'énergie des électrons montre un pic à 120 eV (**Figure 2.4.c**), en bon accord avec la courbe I(V) pour Ag(100) trouvée dans la littérature [14] qui est reportée sur la **Figure 2.4.b** en gris. Lorsque du MgO est déposé à la surface de Ag(100), nous observons que si les spots diffractés restent identiques (1x1) leur intensité change (**Figure 2.4.a**). Le fait que la figure de diffraction présente les mêmes spots en présence de MgO n'est pas surprenant, puisque MgO(100) possède comme Ag(100) une maille cubique à faces centrées. Le fait que l'intensité des spots varie avec l'épaisseur de MgO est également normal. L'intensité des spots de diffraction est en effet dépendante non seulement de la maille mais aussi de la nature des atomes qui s'y trouvent. Nous constatons que l'intensité du pic à 120 eV diminue avec l'épaisseur de MgO de 0 à 2 ML et que deux pics apparaissent à des énergies particulières : 105 et environ 160 eV. On observe sur la **Figure 2.4.b** la variation d'intensité des spots (1,0) avec l'énergie des électrons dans le cas de MgO massif [14] qui est très différente de celle de Ag(100). Les variations que nous observons en fonction de l'épaisseur de MgO montrent une transition progressive du cas de Ag(100) à celui de MgO(100), avec la disparition du pic à 120 eV et l'apparition des pics à 105 et 160 eV. Ceci suggère que l'on peut utiliser le LEED comme sonde du recouvrement de la surface d'Ag(100) par MgO(100).

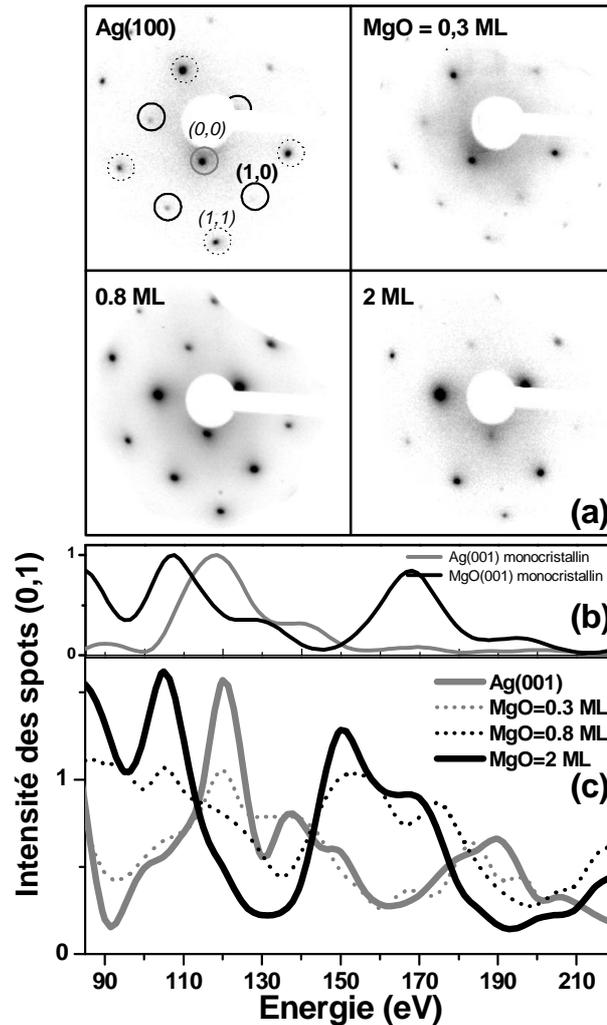


Figure 2.4 : (a) Figures de diffraction LEED obtenues sur Ag(100) et MgO/Ag(100) pour différentes épaisseurs de MgO à une énergie de 100 eV. (b) Courbes I(V) de la moyenne des quatre spots (1,0) de la figure de diffraction LEED mesuré entre 80 et 220 eV sur des monocristaux Ag(100) et MgO(100) d'après la littérature [14]. (c) Courbes I(V) LEED obtenues dans la même gamme d'énergie en fonction de l'épaisseur de MgO.

L'usage qualitatif du LEED requiert une simulation numérique poussée qui inclut les interférences multiples entre les contributions des différents plans atomiques qui contribuent au signal. Il permet de calculer de manière très précise la position des atomes dans la maille. Ici nous cherchons une application du LEED différente, nous permettant de vérifier rapidement après croissance si la couche de MgO est correctement épitaxiée ou non. Pour cela nous allons corréler nos mesures d'intensité des spots LEED avec les observations STM.

2.3.2 Analyse de l'effet de la dose avec le STM

Des images STM ont été réalisées pour des films de MgO d'épaisseur nominale 1 ML et 2 ML à une température de croissance de 473 K (**Figure 2.5.a** et **2.5.b** respectivement). Le film d'épaisseur 1 ML est composé de petits îlots avec une densité de 10^{12} îlots/cm², recouvrant 49% de la surface d'argent. La densité des îlots diminue peu lorsque l'épaisseur nominale passe à 2 ML (**Figure 2.5.b**) : $7,1 \times 10^{11}$ îlots/cm² avec un taux de couverture de 68% et une taille de 10 nm. Bien que 2 ML de MgO ait été déposées, la surface d'argent est encore visible. Une deuxième couche atomique est présente pour l'épaisseur nominale de 1 ML, et une troisième est présente à 2 ML. Les îlots de MgO prennent la forme d'un carré déformé, étiré en croix aux 4 coins [5, 15]. Cette forme a déjà été observée auparavant par STM où les îlots de forme carrée présentent les mêmes extensions supplémentaires aux coins des îlots induisant cette forme en croix [4, 17]. La **Figure 2.5.d** présente la surface à une échelle plus grande pour un dépôt de 1 ML de MgO. A cette échelle les terrasses de l'argent peuvent encore être vues. On observe, en accord avec des observations précédentes [6, 18], que les bords des marches ne sont plus aussi rectilignes si nous les comparons à ceux observés sur une surface propre d'argent. Ceci a été attribué à l'inclusion de MgO dans la marche, ce qui implique une certaine mobilité des atomes d'argent le long des marches. Enfin on peut également remarquer que quelques îlots lisses apparaissent çà et là sur les terrasses (voir l'îlot sur la **Figure 2.5.a** au-dessus de « 1 ») : des observations analogues ont été attribués à des îlots d'argent [6, 18].

En conclusion, à 473 K, MgO croît par îlots sur Ag(100). A 2 ML les îlots n'ont pas tout à fait coalescé. Suite à ces observations nous avons décidé d'étudier l'effet de la température du support pour améliorer la qualité de la couche de MgO/Ag(100).

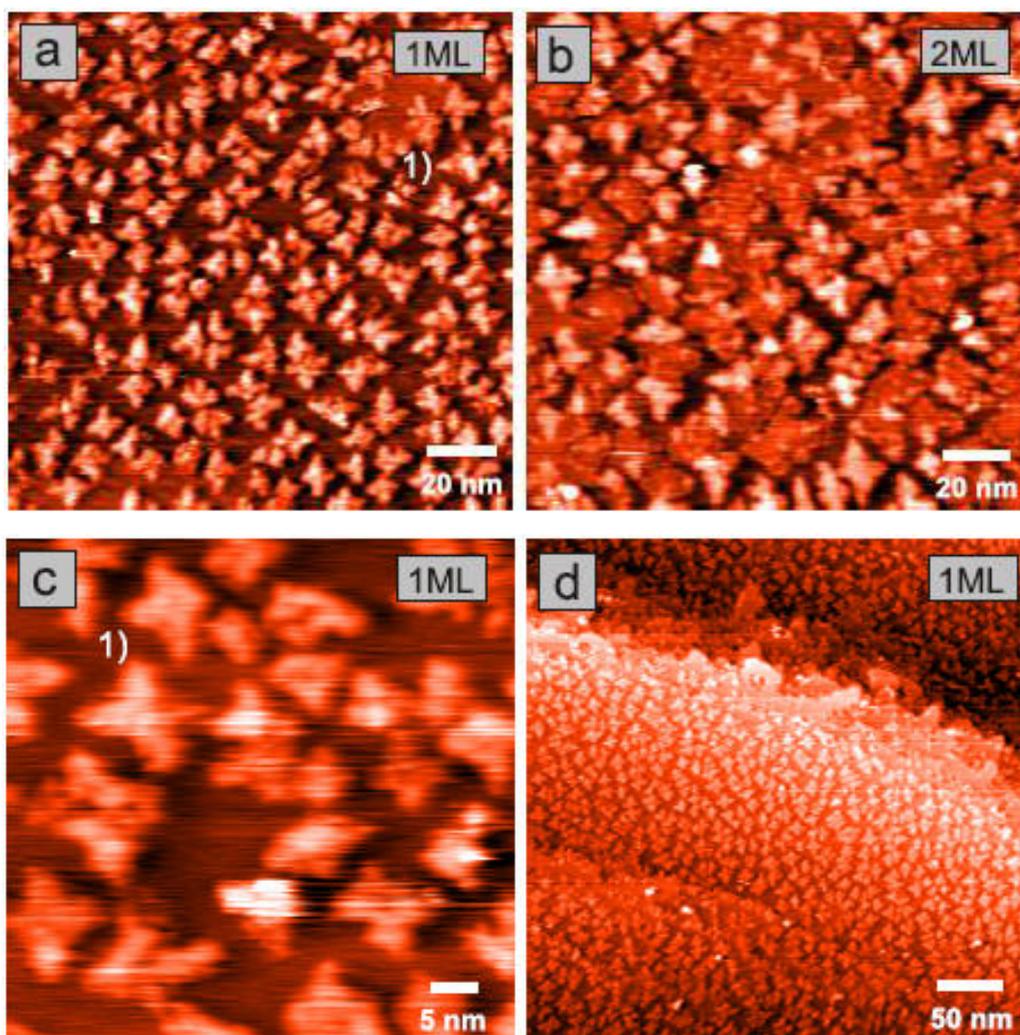


Figure 2.5 : Topographie STM de la surface d'argent couverte par MgO à 473 K avec une épaisseur de 1 ML (a) et 2 ML (b). Pour les deux images l'échelle est $150 \times 150 \text{ nm}^2$. La densité des îlots de MgO mesurée est 10^{12} îlots/ cm^2 pour (a) et $7,1 \times 10^{11}$ îlots/ cm^2 pour (b). Un agrandissement ($55 \times 55 \text{ nm}^2$) (c) et une vue à plus grande échelle ($400 \times 400 \text{ nm}^2$) (d) sont également présentés.

2.4 Effet de la température de croissance sur la qualité du film

2.4.1 Analyse de l'effet de la température avec le LEED

Suite aux observations faites à 473 K nous avons décidé d'étudier l'effet de la température du support pour améliorer la qualité de la croissance de la couche de MgO/Ag(100). Nous avons étudié le film de MgO dans les premiers stades de croissance à 0,67 et 1,33 ML en fonction de la température du support d'argent de 373 à 673 K. Toutes les

courbes LEED ont été enregistrées dans les mêmes conditions qu'à 473 K (résolution de 3 eV). Les résultats obtenus pour les épaisseurs équivalentes de MgO de 0,67 et 1,33 ML sont présentés dans les **Figures 2.6** et **2.7**, respectivement.

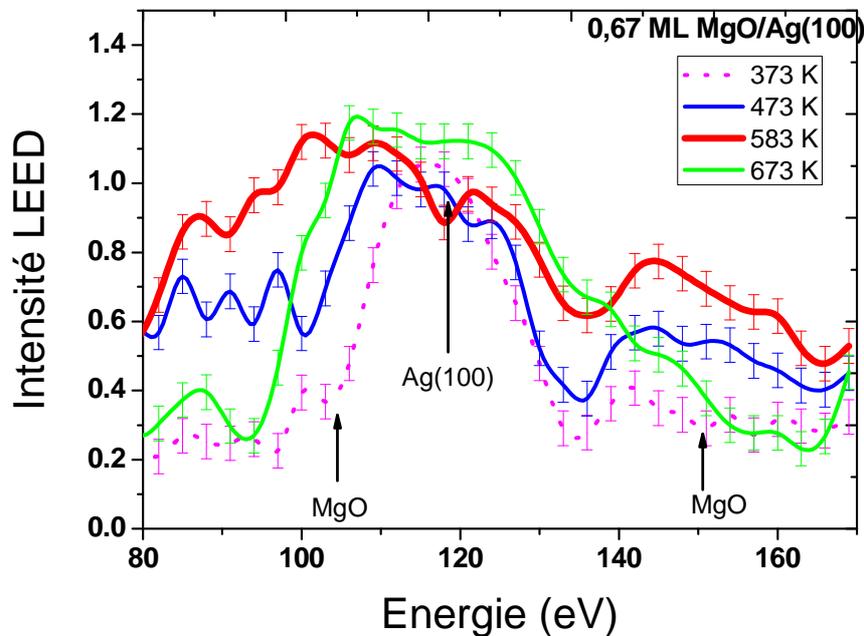


Figure 2.6. : Courbe LEED $I(V)$ pour un dépôt de 0.67 ML de MgO/Ag(100) en fonction de la température du support (373, 473, 583 et 673 K). Les conditions de mesure sont identiques à celle de la **Figure (2.7)**.

Pour un film de 0,67 ML d'épaisseur de MgO /Ag(100) à 373 K, l'intensité LEED varie à peu près comme sur Ag(100), ce qui signifie qu'à cette température il y a probablement de nombreux petits îlots de MgO, incapables de diffracter les électrons. Lorsque la température de dépôt augmente, on observe qu'il y a de plus en plus de signal aux énergies caractéristiques de MgO (105 eV, 150 eV) sans toutefois qu'il apparaisse de pics bien définis. A 673 K la tendance s'inverse, avec un pic très large centré sur le pic d'Ag (100), suggérant donc qu'il apparaît à cette température des processus défavorables à l'obtention d'un film de MgO ordonné.

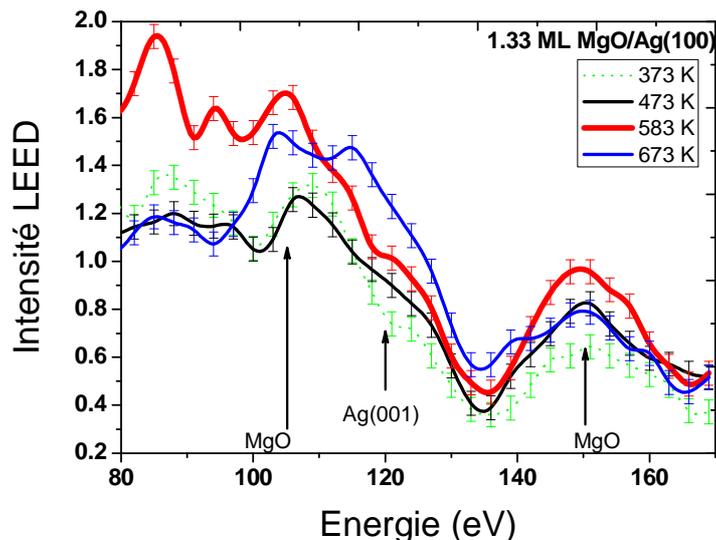


Figure 2.7 : Courbe LEED $I(V)$ pour un dépôt de 1,33 ML de MgO/Ag(100) en fonction de la température du support (373, 473, 583 et 673 K). Les conditions de mesure sont identiques à celle de la **Figure 2.6**.

Pour le film de 1,33 ML (**Figure 2.7**) le comportement est différent dès 373 K : le pic d'Ag(100) a disparu. Ceci n'est pas surprenant, puisque cette fois la dose de MgO permet vraisemblablement de couvrir une grande partie de la surface, même avec de très petits îlots. On observe ensuite, comme à 0,67 ML, que l'intensité augmente aux énergies correspondant aux pics de MgO(100), sans toutefois que ces pics soient bien définis. La température qui conduit au spectre le plus proche de MgO(100) est à nouveau 583 K. On observe également que la largeur des spots LEED est réduite de 30% à 583 K suggérant une meilleure « qualité » du film à cette température. En conclusion les spectres de LEED suggèrent que la meilleure température pour faire croître MgO est 583 K.

Cette étude de la qualité du film de MgO par LEED est purement qualitative. En effet il faudrait simuler les courbes $I(V)$ pour différentes morphologies des îlots de MgO, voire différentes distributions de taille, pour faire une comparaison avec l'expérience. Ceci représenterait un travail considérable qui sort des limites de ce travail. Ce qui est intéressant en pratique c'est de disposer d'un moyen expérimental facile à mettre en œuvre, et permettant de définir un critère de qualité du film, même s'il est purement phénoménologique. Pour connaître les propriétés réelles de la couche de MgO nous avons mené une étude par STM pour les mêmes épaisseurs équivalentes et les mêmes gammes de températures.

2.4.2 Analyse de l'effet de la température avec le STM

Les images STM de films de MgO d'une monocouche d'épaisseur nominale, déposés dans la même gamme de température que précédemment (373 à 673 K) sont présentées sur les **Figures 2.8** (vue d'ensemble) et **2.10** (vue rapprochée). La **Figure 2.8.a** montre un film déposé à 373 K. La densité des îlots est de $6,3 \times 10^{12}$ îlots/cm², avec un taux de couverture (θ) de la surface de 53% et une taille moyenne de 3 nm (définie comme la plus grande dimension de l'îlot). La densité est presque six fois plus grande que celle du film déposé à 473 K (**Figure 2.8.b**). Comme le montre la **Figure 2.10.a**, la forme des îlots est irrégulière. Les arêtes ne sont pas alignées suivant les directions [001] qui caractérisent la croissance épitaxiale de MgO/Ag(100) [4, 19, 20]. La forme irrégulière des îlots et la densité élevée mettent en évidence un manque de mobilité des atomes pendant la croissance qui conduit à des îlots mal ordonnés. Ceci explique l'absence de signature de MgO dans la courbe LEED des **Figures 2.6** et **2.7**. Sur le film de MgO élaboré à 373 K, on observe une marche bien définie (**Figure 2.8.a**). En revanche aux températures plus élevées, on n'observe plus de marche bien définie : à ces températures les marches ne sont plus rectilignes et il existe donc, au voisinage des marches, un mécanisme de croissance plus complexe que la croissance 2D d'îlots de MgO impliquant la mobilité d'atomes d'argent en bord de marche.

A la température de 473 K la densité des îlots (10^{12} îlots/cm²) diminue clairement par rapport à 373 K, et la taille a augmenté à 7 nm (**Figure 2.8.b**). La forme des îlots a évolué d'une forme indéfinie à une forme en croix. À partir de 543 K, l'apparence des îlots de MgO change (**Figure 2.8.c**). La densité ($6,8 \times 10^{11}$ îlots/cm²) et le taux de couverture ($\theta = 41\%$) continuent de diminuer et la taille des îlots de nouveau augmente. La surface est couverte par des îlots en forme de croix, mais un nouveau type d'îlots, rond et d'une hauteur d'un plan atomique uniquement, est apparu.

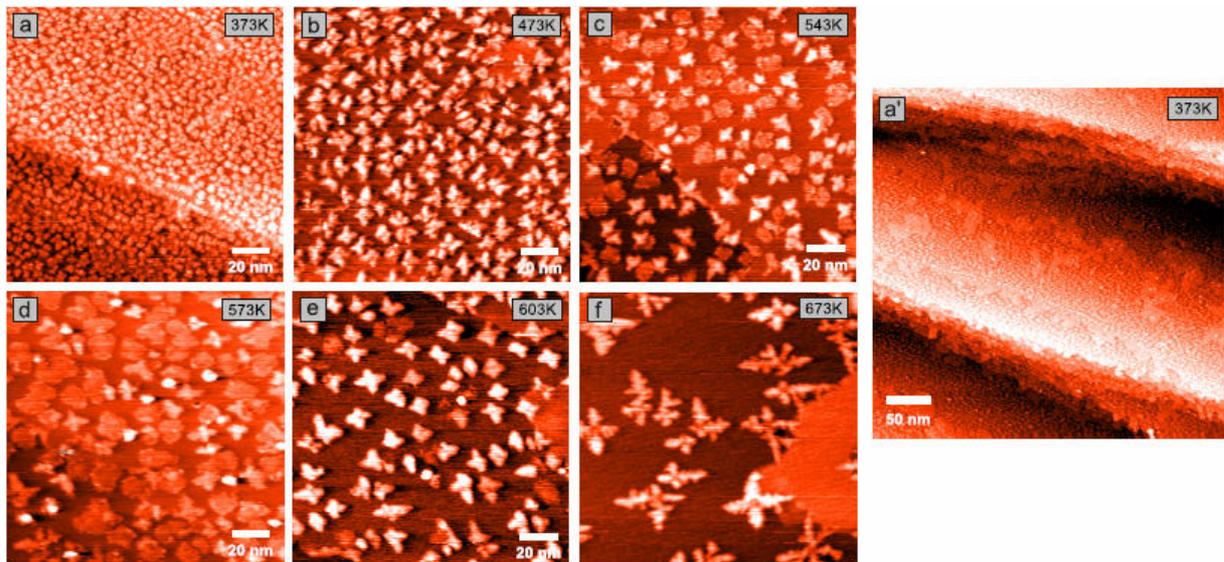
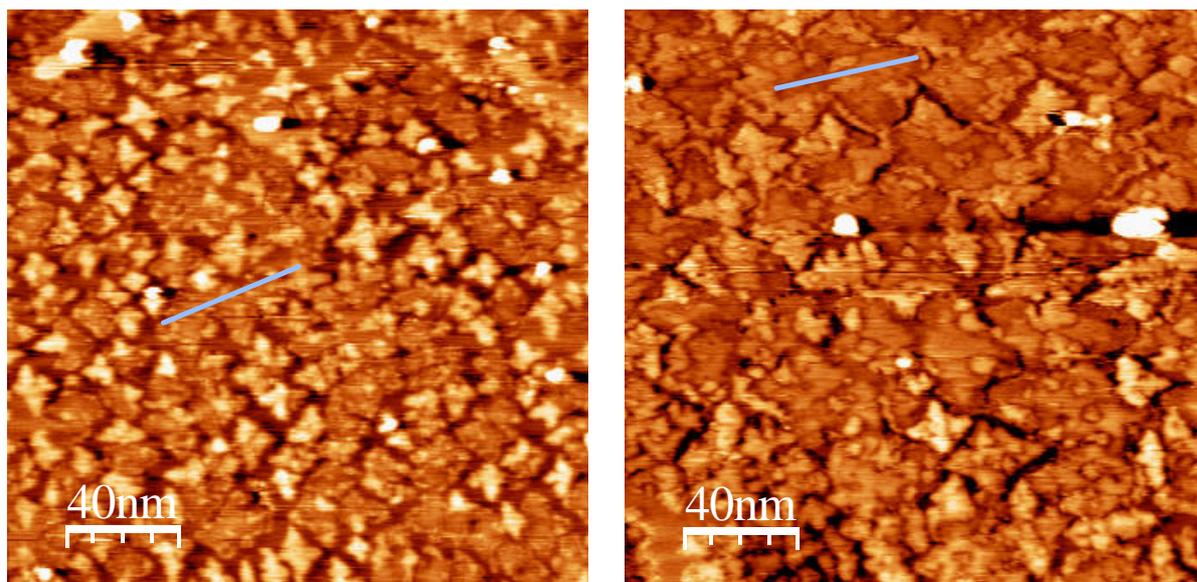


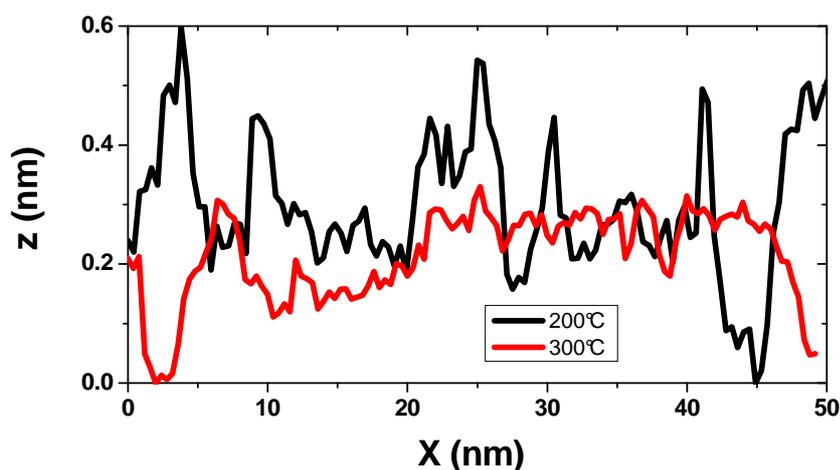
Figure 2.8 : Images de topographie STM ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) de films de MgO/Ag(100) d'une épaisseur équivalente de 1 ML réalisés à différentes températures du support : de 373 à 673 K (a-f). L'image (a') est la topographie STM ($400 \times 400 \text{ nm}^2$) de 1 ML de MgO réalisée à 373 K.

Pour une température de 573 K on observe clairement que la plupart des îlots sont plats et qu'il ne subsiste que de rares îlots en forme de croix qui se trouvent sur la surface (**Figure 2.8.d**). C'est à cette température que l'on a pu atteindre la taille la plus élevée des îlots de MgO, autour de 10 nm avec un taux de couverture de la surface de 50%. Sur la **Figure 2.10.b**, nous pouvons observer une vue rapprochée de ces îlots. Le STM révèle la présence de nombreux défauts décorant les bords des îlots. Cette image confirme que la hauteur des îlots est d'un plan atomique puisque le contraste de topographie est identique entre les îlots et la marche d'argent présente sur la partie supérieure droite de l'image (**Figure 2.9**).



(a)

(b)



(c)

Figure 2.9: Images STM du film de MgO d'une épaisseur équivalente de 2 ML déposées (a) à 200°C et (b) à 300°C. (c) Profil topographique le long des lignes bleues sur les Figures (a) et (b) en noir pour 200°C et en rouge pour 300°C. Nous pouvons apprécier la diminution de la rugosité à 300°C qui est inférieure à l'épaisseur d'un plan atomique (0.21 nm) à l'intérieur d'un îlot de MgO.

Lorsque la température du support est de 603 K (voir **Figure 2.8.e**), l'image STM montre qu'il ne reste plus beaucoup d'îlots qui ont une forme plate et ronde. A cette température on observe que la densité a diminué ($3,8 \times 10^{11}$ îlots/cm²) par rapport au film déposé à 573 K. Le taux de couverture ($\theta = 36\%$) a aussi diminué, la hauteur des îlots augmentant. Si on compare la **Figure 2.10.c** avec la **Figure 2.10.b** on observe que certains îlots sont inclus dans la marche (signalé par 2) sur la **Figure 2.10.c**, un phénomène déjà

rapporté dans la littérature [4, 6, 21]. Enfin à 673 K, la température la plus élevée (**Figure 2.8.f**), il ne subsiste que de très gros îlots en forme de croix, qui se révèle être fractale et se développe principalement suivant deux axes perpendiculaires (**Figure 2.10.d**). L'image montre une forte diminution de la densité et du taux de couverture ($0,8 \times 10^{11}$ îlots/cm² et 21 %, respectivement) et la surface d'argent devient très clairement visible.

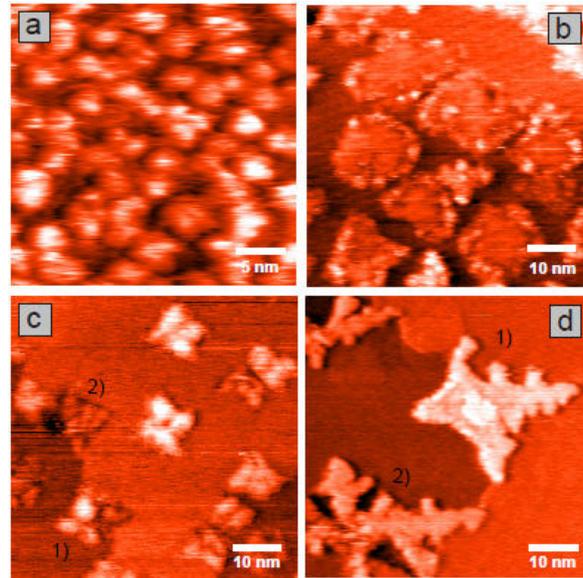


Figure 2.10 : Images de topographie STM ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) de films de MgO/Ag(100) d'une épaisseur équivalente de 1 ML réalisés à différentes températures du support : 373 K (a), 573 K (b), 603 K (c), 673 K (d). Echelle : ($30 \times 30 \text{ nm}^2$) pour (a) et $60 \times 60 \text{ nm}^2$ pour (b), (c) et (d).

<i>T</i> (K)	<i>Densité</i> ($\times 10^{11}$ îlots/cm²)	<i>θ</i> (%)	<i>Taille</i> (nm) ($\pm 10\%$)
373	63	53	3
473	10	49	7
543	6,8	41	8
573	5,4	50	15
603	3,8	36	10
673	0,8	21	-

Tableau 2.1 : Caractéristiques des îlots mesurées pour les films de MgO sur Ag(100) de 373 à 673 K. Tous les films ont la même épaisseur de 1 ML. Des barres d'erreur sont indiquées dans la **Figure 2.11**.

Les données extraites de l'analyse de la **Figure 2.8** sont résumées dans le **Tableau 2.1**.

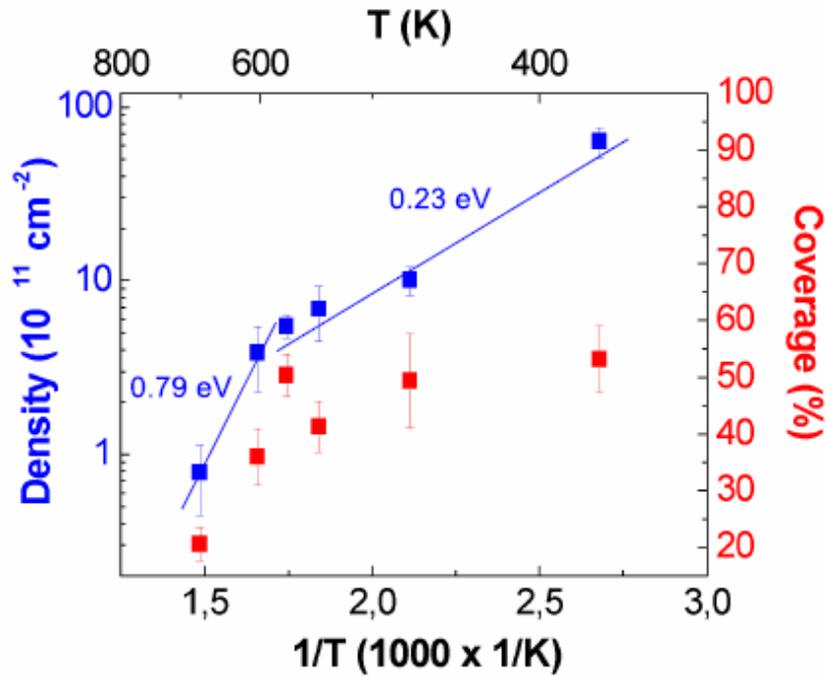


Figure 2.11 : Densité des îlots en échelle logarithmique (en bleu), et taux de couverture en échelle linéaire (en rouge) en fonction de l'inverse de la température de croissance. Ces valeurs sont obtenues par analyse des images STM présentées sur la **Figure 2.8**.

Il est connu que la diffusion des atomes est activée thermiquement. La longueur de diffusion L obéit donc à une loi d'Arrhenius :

$$L = Ae^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (2.1)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et A une constante. La densité des îlots est inversement proportionnelle à la longueur de diffusion. Elle doit donc obéir à une loi en $e^{+\frac{\Delta E}{k_B T}}$. Le taux de couverture et la densité ρ d'îlots sont tracés en fonction de l'inverse de la température sur la **Figure 2.11**. L'ajustement conduit à une énergie d'activation de $\Delta E_1 = 0,23$ eV pour la diffusion des atomes.

Le point à 673 K ne peut pas correspondre à cet ajustement. ΔE_1 pourrait correspondre à l'énergie de diffusion des ad-atomes de Mg ou des molécules de MgO sur la surface d'argent. Un phénomène d'énergie d'activation plus élevée semble donc apparaître à 673 K ($\Delta E_2 = 0,79$ eV avec une erreur de 0,05 eV). ΔE_2 pourrait être associé à un processus de diffusion de particules entières, facilité par la mobilité de l'argent à haute température.

Cette analyse par STM confirme l'interprétation faite à partir du LEED, qu'à 573 K la couverture en MgO est la plus grande. La meilleure température pour faire croître le film de MgO/Ag(100) est donc de 573 K contrairement à ce qui est couramment utilisé dans la littérature, à savoir 473 K. Pour 1 ML de MgO à 573 K, les îlots sont près de 50 % plus grands et leur rugosité est meilleure qu'à 473 K.

2.5 Caractérisation du film à 573 K en fonction de la dose de MgO

Nous avons montré que la meilleure température de croissance d'un film mince de MgO/Ag(100) est de 573 K. Nous allons maintenant étudier à cette température la morphologie du film en fonction de la quantité de MgO déposée.

La **Figure 2.12** montre les images STM obtenues sur quatre films déposés à 573 K pour une épaisseur nominale de 0,2, 0,4, 1 et 2 ML. Le premier film à 0,2 ML montre un taux de couverture très faible (17%) de la surface d'argent et une densité faible ($4,2 \times 10^{11}$ îlots/cm²), proche de celle observée à 1 ML et beaucoup plus faible qu'aux températures inférieures (**Tableau 2.1**), ce qui s'explique par la longueur de diffusion plus grande qu'aux températures inférieures. La plupart de ces îlots ont la forme d'un carré de côté 6 nm. Lorsque la quantité de MgO est doublée (0,4 ML), la densité est elle aussi doublée ($8,2 \times 10^{11}$ îlots/cm²) et le taux de couverture atteint 27%. Ceci indique qu'on est encore dans le régime de nucléation, ce qui suggère qu'il n'y a pas uniquement de nucléation sur les défauts mais aussi de la nucléation homogène. Certains îlots présentent déjà une épaisseur de deux plans atomiques. Ils sont visibles sur la **Figure 2.12.b** avec une teinte plus claire.

Pour le film de 1 ML de MgO (**Figure 2.12.c**), l'image STM montre comme sur la **Figure 2.8.d**, des îlots larges et plats en plus faible densité et couverture ($5,4 \times 10^{11}$ îlots/cm², 50%) : on peut conclure que le film est entré en régime de coalescence. La taille des îlots de MgO est maintenant de 10 nm. L'image (a') de la **Figure 2.12** montre une vue à plus grande échelle des îlots. Enfin pour 2 ML la coalescence est quasiment complète (**Figure 2.12.d**), contrairement à ce qui a été observé à 473 K (**Figure 2.5.b**).

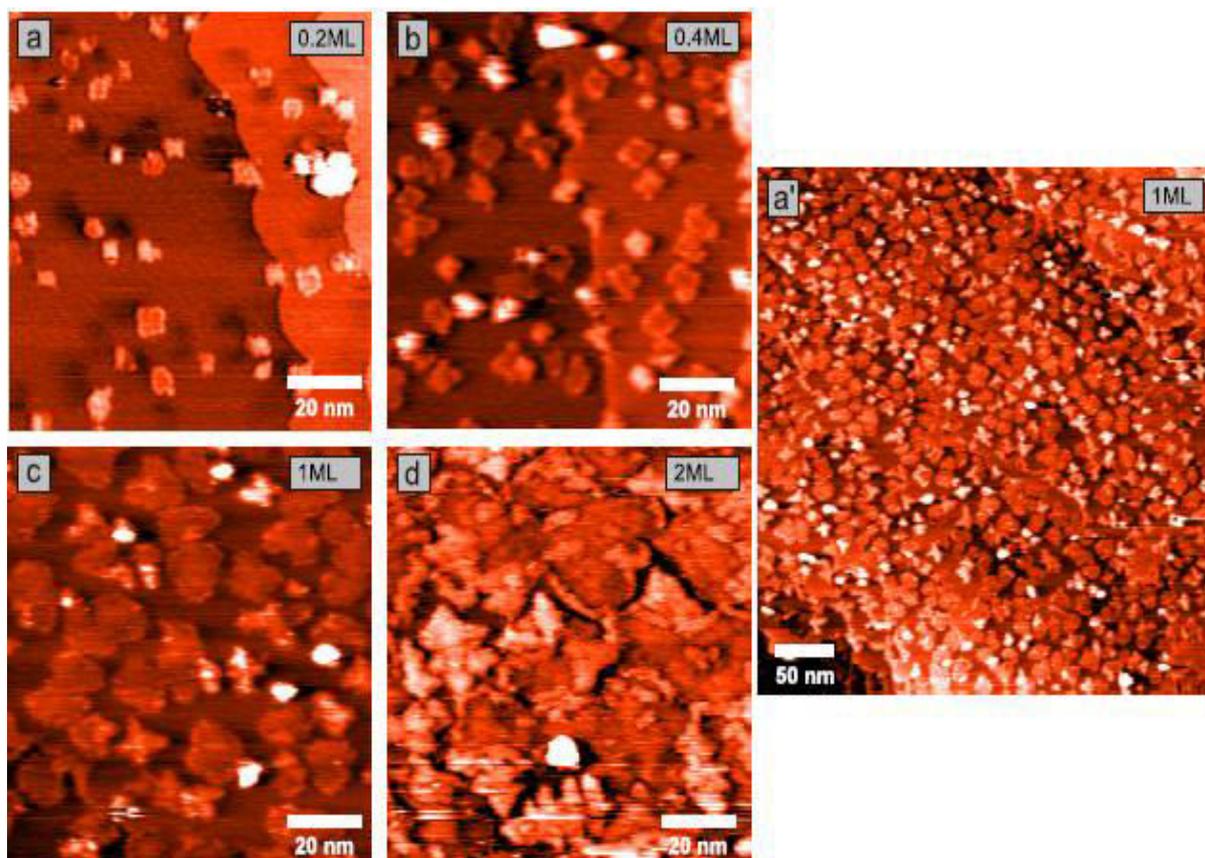


Figure 2.12 : Images STM de topographie ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) de MgO/Ag(100) après le dépôt de 0,2 ML (a), 0,4 ML (b), 1 ML (c) et 2 ML (d) à une température de support de 573 K. (a') : Topographie d'une zone plus étendue ($400 \times 400 \text{ nm}^2$) du dépôt de 1 ML.

e (ML)	ρ ($\times 10^{11}$ îlots/cm ²)	θ (%)	a (nm)
0,2	4,2	17	6
0,4	8,2	27	6
1	5,4	50	10
2	Coalescence	>80	-

Tableau 2.2 : Densité d'îlots, ρ , taux de couverture de la surface θ et taille moyenne des îlots a , extraits de la **Figure 2.12** pour des films de MgO d'épaisseur déposés sur Ag(100) à 573 K.

Cependant la frontière entre îlots reste bien visible. Ceci indique une mobilité insuffisante des atomes des îlots de MgO. Comme on ne peut pas augmenter la température sans détériorer la forme des particules, on conclut donc qu'on ne peut pas obtenir une couche de MgO « parfaite » sur Ag(100). Dans le **Tableau 2.2** ci-dessous, sont présentées les caractéristiques du film en fonction de l'épaisseur équivalente.

2.6 Discussion sur l'optimisation du film de MgO/Ag(100)

(a) Nucléation : nos résultats indiquent que la nucléation ne se produit pas seulement sur les défauts, mais également de manière homogène. La littérature contient des données importantes : dans la gamme de température et de pression de l'oxygène utilisé dans nos expériences, le coefficient de collage dissociatif est très faible (10^{-5} - 10^{-6}). Il en résulte que l'oxygène s'adsorbe moléculairement sur l'argent et diffuse probablement très facilement pour trouver des atomes de magnésium ou des germes de MgO, sur lesquels il se dissocie. Les molécules d'oxygène qui ne trouvent pas d'atome de magnésium ou d'îlots de MgO désorbent probablement après un temps assez court. La diffusion d'atomes de magnésium ou de molécules de MgO a probablement une énergie d'activation plus élevée que celle de O_2 , et constitue le processus cinétiquement limitant pour obtenir des îlots de grande taille. Des calculs de DFT réalisés par Kiguchi et al. ont montré que les clusters de $(MgO)_2$ sont assez stables pour agir en tant que germe de croissance pour les îlots de MgO [1]. La grande stabilité et le faible taux de diffusion des clusters de $(MgO)_2$ sur la surface de MgO(100) ont été également confirmé par un calcul classique de dynamique moléculaire réalisé par Geneste et al [23]. A partir de la variation de densité des îlots en fonction de la température (**Figure 2.11**), nous obtenons une énergie d'activation de diffusion de $0,23 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$. Cette valeur est en accord avec l'énergie de diffusion calculée des molécules de MgO à la surface d'argent, elle-même très proche de celle des atomes de magnésium, qui est de $0,23 \text{ eV}$ [1].

(b) Croissance : l'augmentation de la température du substrat de 300 à 500 K induit une réduction du nombre d'îlots de MgO sur la surface. Ceci est classiquement relié à l'augmentation de la longueur de diffusion des atomes à la surface quand la température augmente.

L'augmentation de la température de croissance améliore la qualité cristalline des films en permettant aux atomes de trouver leur position optimale. On sait que lors de la croissance homoépitaxiale de MgO le régime de croissance par déplacement des marches se produit à partir de 1000 K [23] (dans ce régime les atomes s'adsorbent en bord de marche). Cette température de 1000 K est donc à priori nécessaire pour obtenir la meilleure qualité possible du film de MgO. Cependant dans le cas de MgO/Ag(100), d'autres phénomènes sont activés à des températures plus basses :

- La compétition de la croissance avec la désorption de magnésium va limiter la vitesse de croissance à partir de 600 K
- L'argent ayant une température de fusion relativement basse (1235 K), la diffusion des atomes d'argent commence à devenir effective vers 600 K [19]. Nous avons observé des phénomènes d'inclusion d'îlots de MgO dans les marches, de désorganisation des marches, et même quelques îlots d'argent dans le plan de MgO, qui vont dans le sens d'une réactivité non souhaitée de l'argent, et ceci dès 400 K.

Nous en déduisons que la température optimale observée correspond au meilleur compromis possible entre les mobilités de Mg et de MgO, qui doivent être aussi grandes que possible, et celle de Ag, qui doit être aussi faible que possible. Ce compromis a pour conséquence que les films obtenus ne sont pas parfaits. Leur principal défaut est que la coalescence entre îlots 2D laisse des frontières désordonnées entre des îlots dont la taille est de l'ordre de 20 nm. Nous allons maintenant voir quelles sont les conséquences sur la croissance de nanoparticules de Pd sur ces films (nucléation, distribution de taille, homogénéité du film de nanoparticules).

2.7 Croissance et étude de nanoparticules de palladium sur MgO/Ag(100)

Dans cette partie je définirai d'abord les paramètres décisifs qui jouent un rôle sur la forme, la taille, la densité et la qualité des nanoparticules lors du dépôt. Ensuite je montrerai les résultats concernant la croissance de nanoparticules de palladium.

Le palladium commence à s'évaporer à la température de 1050°C. Nous avons réalisé nos expériences à 1145°C, température pour laquelle la vitesse de croissance est de

0,03 Å/s. Cette température élevée est à rapprocher de la température de fusion du palladium, qui est de 1554,8°C.

2.7.1 Caractérisation des nanoparticules de Pd par AFM

Nous avons caractérisé un échantillon de nanoparticules de Pd par AFM au CINAM à Marseille. Nous avons déposé l'équivalent de 2,7 ML de Pd sur un film de 2 ML de MgO déposé sur Ag(100) à 573 K, la meilleure température de croissance déterminée précédemment. Le dépôt de palladium n'a été fait que sur une moitié de l'échantillon afin de pouvoir comparer la surface de MgO avec et sans palladium.

La **Figure 2.13.a** montre la topographie du film composé de nanoparticules de Pd, tandis que le **Figure 2.13.b** présente la statistique de distribution de hauteur et de largeur des nanoparticules présentes sur l'image (a). A première vue ces nanoparticules ne présentent pas d'ordre particulier dans leur disposition sur la surface, ce qui est normal, la nucléation se produisant a priori aléatoirement. La densité de nanoparticules est de $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Elles ont un rapport de forme (largeur/hauteur) d'environ 6 à 7, mais ce rapport est entaché d'un effet de convolution dû à la grande taille de la pointe qui augmente artificiellement la taille des nanoparticules.

Quand on observe plus attentivement les images AFM telles que celle de la **Figure 2.13.a**, on s'aperçoit que certaines particules forment des anneaux incomplets, non fermés, de taille approximative 20 nm, sans nanoparticules au centre de l'anneau (par exemple, une sorte de pentagone est visible à peu près à mi-hauteur sur la gauche de la **Figure 2.13.a**). La comparaison avec la **Figure 2.12.d** suggère qu'il s'agit de cas où la nucléation s'est faite à la frontière d'un îlot de MgO. Ce type de nanoparticule est un peu plus petit que les nanoparticules qui apparaissent complètement décorréliées de frontières entre îlots de MgO. On peut en conclure que la présence des défauts du film de MgO augmente probablement un peu la densité de nanoparticules, et élargit la distribution de taille vers le bas, sans qu'on obtienne une distribution de taille très large, ou bimodale, qui empêcherait d'étudier l'effet de taille des nanoparticules.

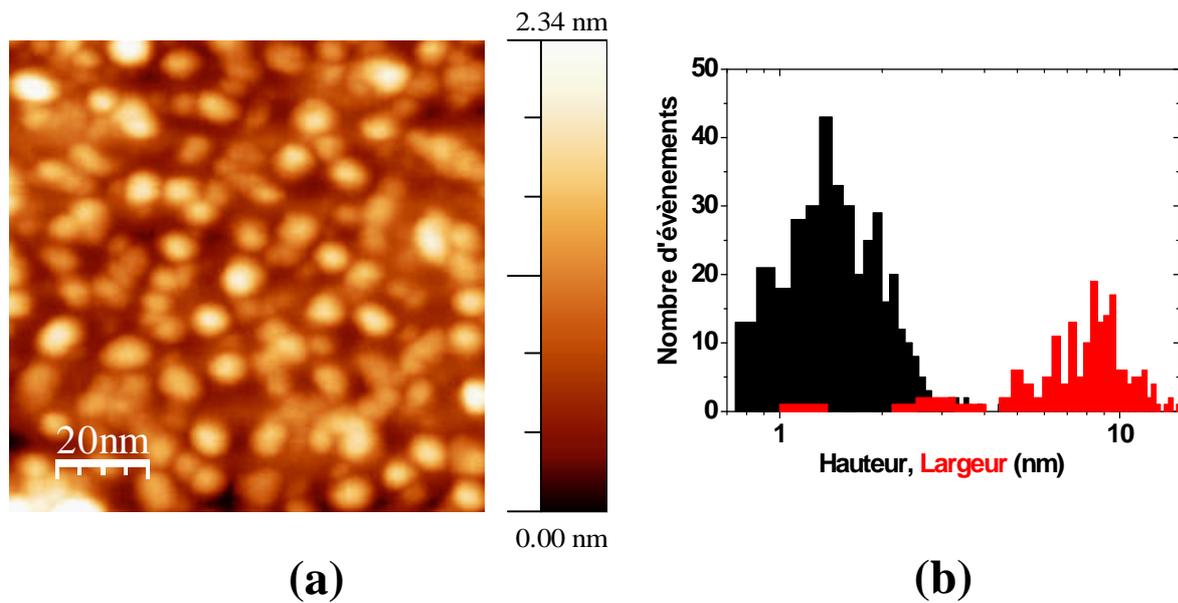


Figure 2.13 : Topographie de la surface couverte de nanoparticules (2,7 ML) observée avec l'AFM. (b) Histogramme de distribution de hauteur (noir) et de largeur (rouge) des nanoparticules présentes sur l'image (a).

Pour évaluer de manière réaliste la forme et la taille des particules nous avons réalisé des images AFM avec le mode « hauteur constante ». Dans ce mode la hauteur de la pointe est réglée au niveau de la partie supérieure des particules, déterminé grâce à un balayage dans le mode normal. Il n'y a alors d'interaction qu'entre la partie la plus basse de la pointe et la partie supérieure des nanoparticules, ce qui supprime l'effet de convolution entre la pointe et l'échantillon comme le montre la **Figure 2.14**.

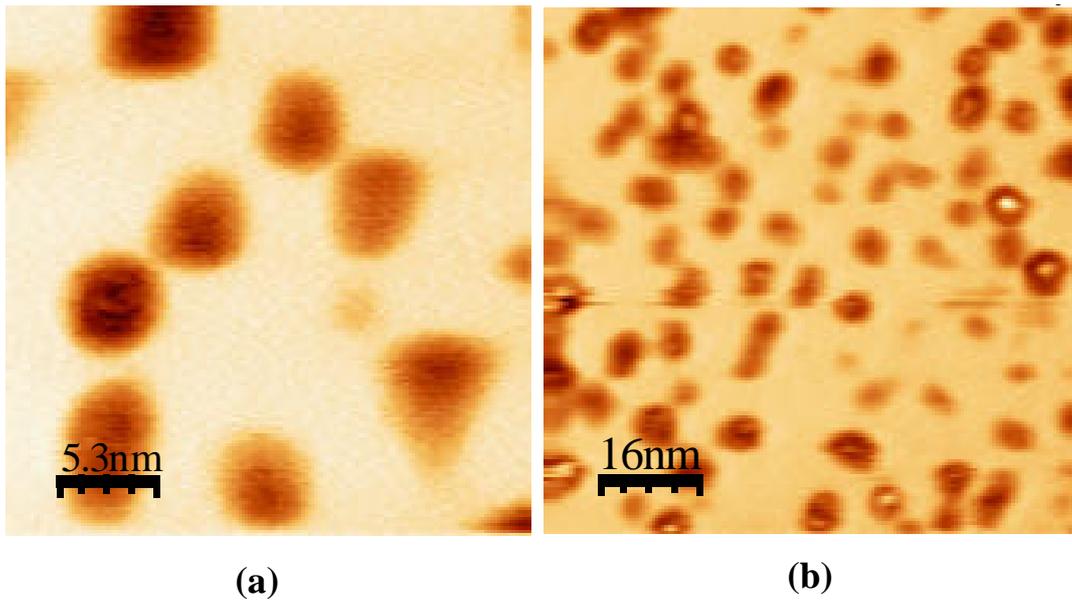


Figure 2.14 : Images AFM en mode « hauteur constante » à deux grossissements du film de 2,7 ML de Pd. Ce mode de balayage rapide permet de n’imager que la partie supérieure des nanoparticules, sans introduire de convolution par la pointe. La forme la plus couramment observée des nanoparticules est plutôt un carré. Certaines sont rondes et d’autres triangulaires. La largeur moyenne des nanoparticules est d’environ 5 nm, conduisant à un rapport de forme de 4.

Nous observons alors que les nanoparticules n’apparaissent plus comme des boules. Une forme carrée (bien qu’encore floue par rapport à une image STM) apparaît sur la majorité des particules, bien que l’une d’elle apparaisse plutôt triangulaire sur la **Figure 2.13**. Cette forme correspond à celle observée par AFM sur un monocristal de MgO [25], qui est une pyramide tronquée à base carrée (**Figure 2.15**). La forme triangulaire est majoritairement observée sur les films d’alumine [24]. Considérant que nos particules sont comparables avec celle observée dans la littérature (**Figure 2.16**), nous estimons la taille latérale moyenne de nos nanoparticules en les approximant par des carrés : la taille moyenne pour 2,7 ML de palladium est $d = 5$ nm. Les plans de MgO et palladium sont parallèles à la surface d’argent et sont orienté suivant la direction [100], tandis que les facettes latérales sont orientées suivant la direction [111].

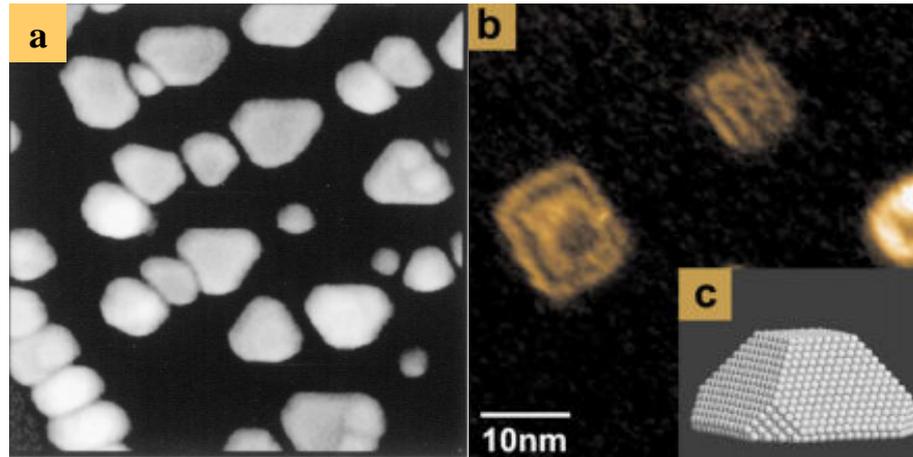


Figure 2.15 : *Forme géométrique des nanoparticules de Pd déposées sur une couche d'oxyde. (a) : Image STM de Pd/Al₂O₃ prise de l'article de T. Delwig [24]. (b) Image AFM de Pd/MgO(100) prise de l'article de C. R. Henry [25]. (c) Structure modèle déduite de l'image.*

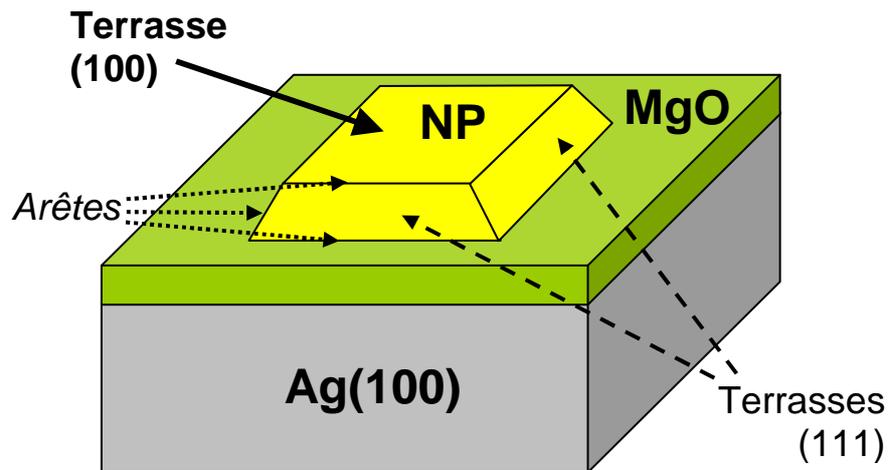


Figure 2.16 : *Schéma représentant la forme des nanoparticules de Pd sur MgO d'après la littérature [24, 25]. La forme est celle d'une pyramide tronquée de rapport de forme 4.*

2.7.2 Évaluation des paramètres déterminant la géométrie des particules

D'après l'analyse des images AFM nous avons obtenu une densité autour d'environ $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ avec un rapport de forme de 4. Ci-dessous, nous supposons que le rapport de

forme est constant quelque soit la taille des nanoparticules et nous évaluons les différents paramètres géométriques des particules.

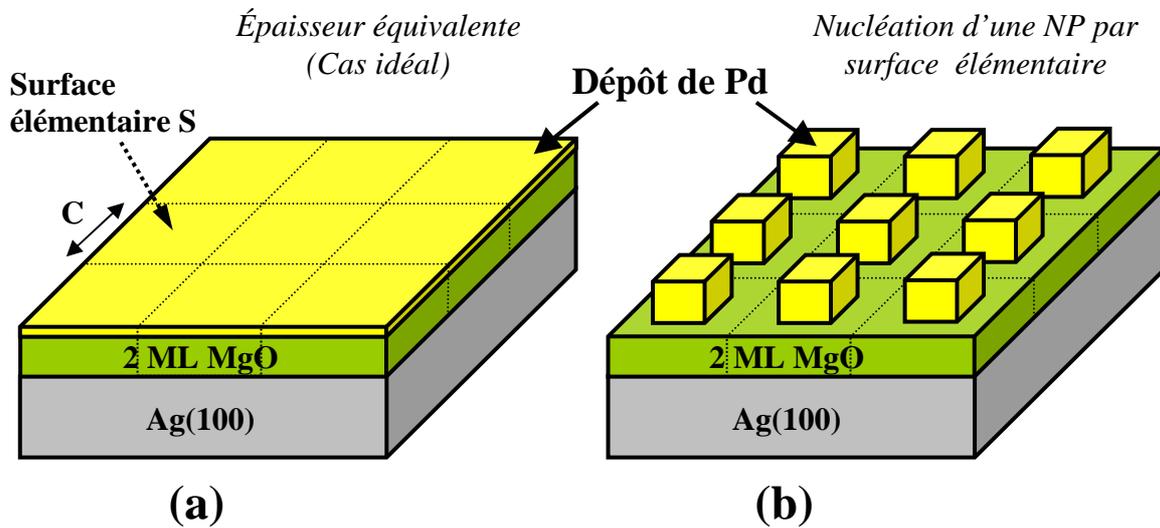


Figure 2.17: Zone de capture autour de chaque nanoparticule. (a) Cas de mouillage parfait : l'épaisseur du film et l'épaisseur équivalente déposée sont identiques. (b) Cas des nanoparticules : l'épaisseur équivalente est la même que pour (a), mais la quantité de matière déposée sur la surface de capture se retrouve dans la nanoparticule y correspondant.

La taille d'une nanoparticule dépend de la taille de la zone de capture. La distribution aléatoire des sites de nucléation est la principale cause d'élargissement de la distribution de taille des nanoparticules. On considère que la surface de MgO est composée d'éléments de surface de capture élémentaires (supposés identiques). Chaque élément de surface de côté C a une surface $S = C^2$ et contient une particule (**Figure 2.17**). La densité ρ est définie comme étant l'inverse de la surface de capture :

$$\rho = \frac{1}{S} = \frac{1}{C^2} = 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \quad (2.2)$$

Le volume V d'un dépôt d'épaisseur équivalente e sur la surface S vaut :

$$V = S \cdot e = \frac{e}{\rho} \quad (2.3)$$

Soit h et d la hauteur et le côté de la particule respectivement. En considérant que les nanoparticules ont la forme d'un parallélépipède à base carrée, on définit le rapport de forme

$R = d/h$, considéré indépendant de la taille de la nanoparticule. Comme le volume déposé V sur la surface S et le volume de la nanoparticule sont égaux (**Figure 2.17**), on a :

$$V = d^2 h = R^2 h^3 \quad (2.4)$$

On obtient alors la hauteur des particules h en fonction de l'épaisseur équivalente déposée e :

$$h = \sqrt[3]{\frac{e}{\rho \cdot R^2}} \quad (2.5)$$

Pour estimer le nombre d'atomes N_{at} dans la particule il faut diviser le volume de la particule par le volume de la maille cristalline $V_{maille} = a^3$ du Pd (avec $a = 3,89 \text{ \AA}$ le paramètre de maille du Pd) et multiplier l'ensemble par le nombre d'atomes par maille (égal à 4 pour une maille CFC).

$$N_{at} = 4 \frac{V}{V_{maille}} = 4 \frac{e}{\rho a^3} \quad (2.6)$$

Il est intéressant de calculer le nombre de sites d'adsorption sur les facettes (100) et les arêtes. Le nombre d'atomes de palladium sur une facette (100) est égal au rapport de l'aire d'une facette (d^2) sur l'aire d'une maille qui est $(\frac{a}{\sqrt{2}})^2$, a étant le paramètre de maille élémentaire CFC du palladium :

$$N_{Facette} = \frac{d^2}{(a/\sqrt{2})^2} = \frac{2d^2}{a^2} \quad (2.7)$$

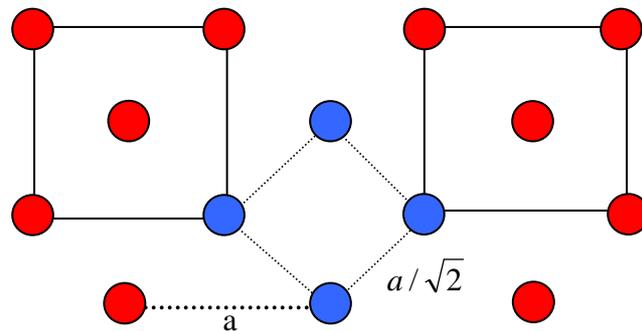


Figure 2.18 : Mailles du palladium : en traits plein, la maille CFC du volume, en pointillés, la maille carré de la surface

Le nombre d'atomes de Pd sur les arêtes est le rapport de la longueur des arêtes sur la distance qui sépare deux atomes consécutif selon les directions [010] et [100], en ne comptant que les côtés du carré du plan supérieur de la particule et ceux de l'interface MgO-particule (**Figure 2.18**):

$$N_{arêtes} = 8 \times \frac{d\sqrt{2}}{a} \quad (2.8)$$

Les arêtes « verticales » sont beaucoup plus petites et nous les négligeons.

La proportion P du nombre d'atomes de Pd sur les facettes par rapport aux arêtes est alors :

$$P = \frac{N_{Facettes}}{N_{Arêtes}} \quad (2.9)$$

Les résultats de ces calculs sont regroupés dans le **Tableau 2.3**. Pour les épaisseurs équivalentes que nous avons déposées dans ce travail on constate que la taille de nos nanoparticules varie d'environ 300 atomes à 2600 atomes. L'épaisseur équivalente de 10 ML est supérieure à la limite de coalescence. L'augmentation de l'épaisseur équivalente de Pd induit une augmentation du rapport des sites de facettes sur les sites d'arêtes.

Epaisseur équivalente e (ML)	0,5	1	2	4	10
Hauteur h des nanoparticules (nm)	0,70	0,88	1,11	1,40	1,95
Hauteur des nanoparticules : 2h/a (ML)	3,6	4,5	5,7	7,2	10
Taille moyenne d'une particule d (nm)	2,8	3,5	4,4	5,6	*
Nombre d'atomes par nanoparticules	330	660	1320	2640	*
Rapport du nombre d'atomes sur les facettes / nombre d'atomes sur les arêtes	1,3	1,6	2	2,6	*
Taux de couverture par les nanoparticules (%)	15	23	36	60	100

* *coalescence*

Tableau 2.3 : Résultat du calcul des paramètres géométriques des nanoparticules de Pd pour une forme de parallélépipède à base carrée, avec un facteur de forme $R = d/h = 4$, indépendant de la taille en fonction l'épaisseur équivalente de palladium.

2.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la réalisation de supports nanostructurés formés de nanoparticules de Pd épitaxiées sur un film mince de MgO/Ag(100). Pour comprendre les propriétés des nanoparticules, il faut étudier leur effet de taille. Pour cela nous avons besoin d'une distribution de taille suffisamment étroite, donc une bonne qualité du film de MgO, ce qui nous a conduit à étudier et optimiser le film de MgO/Ag(100).

J'ai commencé par présenter les résultats obtenus par l'étude combinée LEED et STM des couches de MgO/Ag(100) avec une épaisseur variant de 0,3 à 2 ML et une température de croissance variant de 373 à 673 K. L'intensité des spots (1,0) en fonction de l'énergie des électrons LEED permet de caractériser la qualité des couches de MgO suffisamment bien pour optimiser les conditions de dépôt, et en routine contrôler in situ la qualité des croissances épitaxiales. Nous avons montré qu'à 2 ML, une couche pratiquement complète de MgO est obtenue. Les images STM montrent que le film est composé d'îlots plats de MgO coalescés de taille 20x20 nm². L'extension de ces îlots est 5 à 10 fois plus grande que ceux obtenus à la température normalement utilisée dans la littérature (473 K).

Il s'avère qu'il n'est en fait pas possible de réaliser un film parfait de MgO sur Ag(100), car l'argent devient mobile et réactif bien avant la température idéale de croissance de MgO. Malgré ces défauts il est possible de faire croître des particules de Pd ayant une densité élevée de $2,10^{12}$ cm⁻² et une distribution de taille raisonnable (± 20 % à mi-hauteur).

Dans les chapitres suivants, nous allons nous intéresser à l'étude spectroscopique et à la dynamique de molécules de monoxyde de carbone adsorbées sur ces nanoparticules de palladium. Nous allons notamment porter notre attention sur l'effet de leur taille et de l'épaisseur de la couche d'oxyde de magnésium sur leurs propriétés spectroscopiques et dynamiques.

Bibliographie :

- [1] M. Kiguchi, T. Goto, K. Saiki, T. Sasaki, Y. Iwasawa, A. Koma. *Surf. Sci.* 512, 97 (2002)
- [2] S. Shaikhutdinov, M. Ritter, W. Weiss. *Phys. Rev. B* 62 7535 (2000)
- [3] M. Yulikov. *Phys. Rev. Lett.* 96, 146804 (2006)
- [4] S. Schintke, S. Messerli, M. Pivetta, F. Patthey, L. Libioulle, M. Stengel, A. De Vita, W.-D. Schneider. *Phys. Rev. Lett.* 87, 276801 (2001)
- [5] J. Wollschläger, J. Viernow, C. Tegenkamp, D. Erdös, K. M. Schröder, H. Pfnur. *Appl. Surf. Sci.* 142, 129 (1999)
- [6] A. M. Ferrari, S. Casassa, C. Pisani, S. Altieri, A. Rota, and S. Valeri. *Surf. Sci.* 588, 160 (2005)
- [7] M. Sterrer, T. Risse, U. M. Pozzoni, L. Giordano, M. Heyde, H. P. Rust, G. Pacchioni, H.-J. Freund. *Phys. Rev. Lett.* 98, 096107 (2007)
- [8] N. Nilius. *Surf. Sci. Rep.* 64, 595 (2009)
- [9] L. J. Clarke. *Surface Crystallography: An introduction to Low Energy Electron Diffraction* (1985)
- [10] K. Heinz. *In Textbook on Surface Science, edited by K. Wandelt (Wiley-VCH, Verlag Berlin GmbH, 2008)*
- [11] C. C. Giovanardi, A. di Bona, T. S. Moia, S. Valeri, C. Pisani, M. Sgroi, M. Busso. *Surf. Sci.* 505, 209 (2002)
- [12] J. Wollschläger, D. Erdös, K.M. Schröder. *Surf. Sci.* 402, 272 (1998)
- [13] T. Filleter, W. Paul, R. Bennewitz. *Phys. Rev. B.* 77, 035430 (2008)
- [14] F. Jona. *The I(V) Data Repository URL <http://www.matscieng.sunysb.edu/ivdata/>* (2009)
- [15] S. Schintke and W.-D. Schneider. *J. Phys. Condens. Matter* 16, R49 (2004)
- [16] N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J. K. Nørskov. *J. Catal.* 223, 232 (2004)
- [17] H. C. Ploigt, C. Brun, M. Pivetta, F. Patthey, W. D. Schneider. *Phys. Rev. B.* 76, 195404 (2007)
- [18] S. Valeri, S. Altieri, U. Del Pennino, A. Di Bona, P. Luches, and A. Rota. *Phys. Rev. B.* 65, 245410 (2002)
- [19] N. I. Papanicolaou, G. A. Evangelakis, G. C. Kallinteris. *Com. Mater. Sc.* 10, 105 (1998)
- [20] I. Costina, M. Schmid, H. Schiechi, M. Gajdos, A. Stierle, S. Kumaragurubaran, J. Hafner, H. Dosch, P. Varga. *Surf. Sci.* 600, 617 (2006)
- [21] M. Bielecki, T. Hynninen, T. M. Soini, M. Pivetta, A. S. Foster, F. Esch, C. Barth, U. Heiz. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 3203 (2010)
- [22] J. Wollschläger, D. Erdös, R. Goldbach, H. Höpken, K. M. Schröder. *Thin Solid films* 400, 1 (2001)
- [23] G. Geneste, J. Morillo, F. Finocchi, M. Hayoun. *Surf. Sci.* 601, 5616 (2007)
- [24] T. Dellwig, G. Rupprechter, H. Unterhalt, H.-J. Freund. *Phys. Rev. Lett.* 4, 85 (2000)
- [25] O. H. Pakarinen, C. Barth, A. S. Foster, C. R. Henry. *App. Phys. Lett.* 103, 054313 (2008)

3 Spectroscopie infrarouge femtoseconde par somme de fréquences (SFG)

3.1 Introduction

La spectroscopie vibrationnelle de surface a évolué rapidement au cours de la dernière décennie grâce à l'utilisation d'impulsions ultracourtes générées par des lasers accordables dans la gamme de l'infrarouge moyen de 2 à 10 μm . Les sources lasers femtosecondes de forte intensité permettent de réaliser des expériences de génération de somme de fréquences (SFG) résolues en temps grâce à un processus optique non-linéaire du second ordre qui sera plus amplement décrit par la suite (cf. § 3.2). En quelques mots, la SFG consiste à superposer spatialement et temporellement deux impulsions laser, l'une infrarouge d'une durée d'une centaine de femtosecondes induisant une cohérence entre des niveaux vibrationnels appropriés, et l'autre visible d'une durée de quelques picosecondes induisant une transition Raman du niveau vibrationnel excité vers l'état fondamental. La fréquence du signal détecté (signal SFG) est la somme de celles des deux lasers incidents (cf. § 3.3.1). La SFG présente de nombreux avantages qui seront présentés et discutés plus tard dans ce chapitre, mais ses points forts sont sa sensibilité exclusive aux processus intervenant aux surfaces (sur les substrats centro-symétriques) et interfaces et de permettre l'accès à la dynamique du système à une échelle de temps de 100 femtosecondes dans le meilleur des cas.

Depuis ses débuts dans le groupe de Shen dans les années 1980 avec des lasers picoseconde, cette technique spectroscopique a été employée avec succès pour étudier une variété de systèmes minéraux ou organiques à l'interface solide-solide, solide-gaz, solide-liquide, liquide-liquide ou liquide-gaz [1, 2], et elle se développe vers les problèmes du monde réel dans les sciences de la vie et la catalyse. Sa sensibilité aux matériaux sans symétrie d'inversion permet le suivi des espèces adsorbées à l'interface entre les phases centro-symétriques, même en présence d'une phase gazeuse ou d'un solvant. Les avantages de la spectroscopie SFG ont été décrits dans un certain nombre de publications couvrant un large éventail de combinaisons de substrats et adsorbats [1, 3]. La SFG est plus sensible que les autres techniques vibrationnelles appliquées aux surfaces (FTIR, HREELS) et elle est très sensible à la symétrie et la conformation moléculaire : dans un cas favorable (couche moléculaire auto-assemblée) la structure moléculaire complète a pu être déterminée [4]. La SFG a beaucoup été utilisée dans des domaines allant de la détection des procédés catalytiques à haute pression [5], à l'électrochimie [6, 7] et à l'interaction des peptides et des protéines avec des interfaces [8-10]. Les premières applications de la SFG à la catalyse ont été faites dans les années 1990 par les groupes d'Exxon à Annandale [11], de Shen et Somorjai à

Berkeley [12] et Daum à Jülich [13]. Dans ces études, des surfaces monocristallines tels que Ni(100) et Pt(111) ont été utilisées. Les études ont été rapidement étendues à des films minces d'oxydes [14] et des films polycristallins [15]. Des études par SFG de l'adsorption de CO sur des nanoparticules de Pd de 10 nm de diamètre réalisées sous ultra-vide ont été obtenues par Freund et ses collaborateurs [16]. Également, l'étude de l'adsorption de CO sur des nanoplots de Pt de taille moyenne allant de 20 à 200 nm fabriquées par lithographie, a été rapportée par Shen et al. [17]. En sondant l'évolution temporelle des vibrations des molécules adsorbées en surface par SFG, de nouvelles informations sont accessibles. Ces études ont permis de comprendre la dynamique des processus de surface comme la photo-désorption, le mécanisme réactionnel de l'oxydation [18, 19], la diffusion des molécules en surface [18] ou le transfert d'énergie entre les différents modes de vibration et le support [18, 20].

Des molécules adsorbées sur des nanoparticules épitaxiées ont déjà été observées par SFG. Dans ce travail on présentera les premières expériences pompe-sonde sur ce type de système. Dans ce chapitre je commencerai par présenter et rappeler quelques notions sur l'origine des phénomènes d'optique non linéaire, puis je présenterai en détail la génération de somme de fréquences et enfin les outils expérimentaux que nous utilisons pour réaliser la spectroscopie de somme de fréquences.

3.2 Éléments d'optique non linéaire

3.2.1 Principe de l'optique non-linéaire

La forme du nuage électronique d'un atome en présence d'un champ électrique est déformée et dépend de l'amplitude du champ. Le nuage subit une déformation périodique qui suit les oscillations du champ électrique. Elle est très exagérée dans la **Figure 3.1. b**.

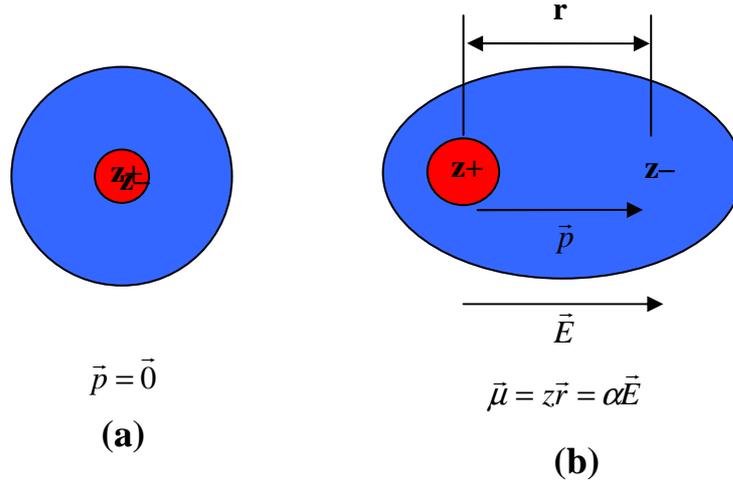


Figure 3.1 : Atome non-polarisé (a) et en présence d'un champ électrique extérieur (b).

Cette image simple nous rappelle qu'un système constitué d'un ensemble d'atomes ou de molécules est polarisé sous l'effet d'un champ électrique, les charges positives et négatives étant attirées dans des directions opposées par le champ. Le moment dipolaire par unité de volume est nommé polarisation \vec{P} , et est défini comme suit :

$$\vec{P} = \chi \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (3.1)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide. La relation 3.1 définit la susceptibilité électrique χ du milieu. Lors de l'application d'un champ électrique faible, la relation décrite par l'**Equation 3.1** est linéaire. Mais si le champ \vec{E} est suffisamment intense, par exemple avec des lasers impulsionnels, la réponse du milieu à l'action de ce champ peut être non linéaire. On parle alors d'optique non linéaire. Dans ce cas la polarisation est développée en puissances du champ électrique :

$$\vec{P} = \sum_i \vec{P}^{(i)} \quad (3.2)$$

où :

$$\vec{P}^{(i)} = \epsilon_0 \frac{1}{i!} \chi^{(i)} \vec{E}^i \quad (3.3)$$

$\vec{P}^{(i)}$ est la polarisation non linéaire d'ordre i et $\chi^{(i)}$ est la susceptibilité électrique d'ordre i .

Dans cette relation le produit $\chi^{(i)} \vec{E}^i$ est tensoriel.

$\chi^{(n)}$ est un tenseur de rang $(n+1)$ à 3^{n+1} composantes. Dans le cas du deuxième ordre, $\chi^{(2)}$ est composé de $3 \times 9 = 27$ termes, associés à tous les produits $E_j E_k$ (où j et k sont des directions

de l'espace x, y et z). La polarisation induite dans la direction i s'écrit $P_i = \chi_{ijk} E_j E_k$. Le plus souvent les propriétés de symétrie du système réduisent ce nombre de 27 à seulement quelques termes indépendants non nuls. La polarisation du second ordre est un terme source de rayonnement. L'intensité résultante peut s'écrire :

$$I \propto |P^{(2)}|^2 = |\chi^{(2)} E^2|^2 \quad (3.4)$$

3.2.2 Propriété de symétrie du tenseur de susceptibilité d'ordre 2

Comme on l'a dit dans l'introduction, la spectroscopie utilisant des processus non linéaires du second ordre est particulièrement intéressante parce que c'est une technique intrinsèquement sensible aux interfaces. Ceci est une propriété du tenseur de susceptibilité d'ordre 2. Si nous considérons un matériau centro-symétrique, c'est-à-dire qui présente un centre d'inversion, auquel on applique un champ \vec{E} , l'expression de la polarisation non linéaire induite est la suivante :

$$\vec{P}_{NL} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}^2 \quad (3.5)$$

Si on applique un champ $-\vec{E}$ on doit par symétrie induire une polarisation opposée à celle induite par le champ \vec{E} , donc

$$\vec{P}_{NL} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} \quad (3.6)$$

et

$$-\vec{P}_{NL} = \epsilon_0 \chi^{(2)} (-\vec{E})(-\vec{E}) \quad (3.7)$$

les équations (3.6) et (3.7) ne sont compatibles entre elle que si $\chi^{(2)}$ est nul, indiquant que la SFG est interdite.

La plupart des matériaux usuels présente un centre d'inversion et ne donne donc pas de signal non linéaire de volume. Par contre, l'interface entre deux matériaux produit une rupture de symétrie générant une polarisation non linéaire à la surface. Le signal recueilli avec ce type de technique est donc directement issu de l'interface sans contribution provenant du volume du matériau, contrairement aux techniques de spectroscopie « linéaires ». Le signal de volume est si grand dans les techniques linéaires qu'il impose des conditions expérimentales contraignantes (soustraction de référence, modulation, incidence rasante, etc). Avec la SFG l'emploi de référence devient inutile. Les matériaux non centrosymétriques, beaucoup moins nombreux, permettent de générer en volume des effets non linéaire du second ordre avec une

grande efficacité. Par exemple le Béta-Borate de Baryum (BBO) est utilisé dans les amplificateurs paramétriques optiques pour générer des impulsions laser accordable comme nous le verrons par la suite (cf. § 3.3.2).

3.3 Les différents processus optiques du second ordre

3.3.1 Génération de seconde harmonique (SHG), de somme de fréquence (SFG) et de différence de fréquence (DFG)

On considère deux ondes planes monochromatiques de fréquences ω_1 et ω_2 :

$$A_1 e^{i(\omega_1 t - \vec{k}_1 \vec{r})} \vec{e}_1 \quad \text{et} \quad A_2 e^{i(\omega_2 t - \vec{k}_2 \vec{r})} \vec{e}_2 + \text{c. c.} \quad (3.8)$$

avec : \vec{e}_i les vecteurs unitaires indiquant la direction de polarisation des champs, \vec{k}_i les vecteurs d'ondes, A_i les amplitudes complexes, ω_i les pulsations, et c.c. les complexes conjugués.

La composante i le long de l'axe i de la polarisation non linéaire du deuxième ordre est donnée par :

$$P_{NLi}^{(2)} = \frac{\epsilon_0}{2} \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad (3.9)$$

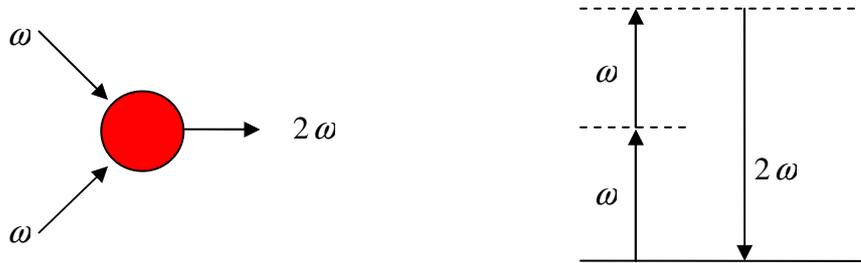
Avec :

$$E_j E_k = A_1 A_2 \cdot e^{i((\omega_1 + \omega_2)t - (\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \cdot \vec{r})} \quad (3.10)$$

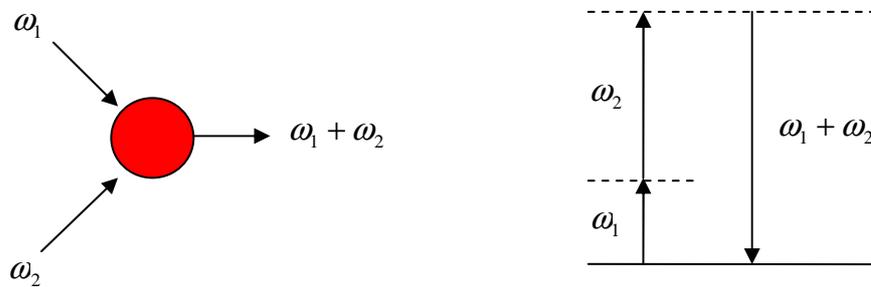
$P_{NLi}^{(2)}$ oscille donc à la fréquence somme ($\omega_1 + \omega_2$). Un cas particulier est celui de la SHG pour lequel $\omega_1 = \omega_2$. Il existe aussi le processus de différence de fréquences ($\omega_1 - \omega_2$). La direction de propagation de chacun de ces champs est donnée par la partie spatiale des termes de phase de l'équation ci-dessus. Pour la SHG, la propagation se fait dans la même direction que les champs incidents : $\vec{k}_{iSHG} = 2\vec{k}_i$ et pour ce qui est de la somme de fréquences : $\vec{k}_{SFG} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$.

La **Figure 3.2** schématise ces trois grands processus optiques non-linéaires du second ordre. Le diagramme d'énergie équivalent pour chaque processus est aussi indiqué.

Génération de seconde harmonique



Génération de somme de fréquences



Génération de différence de fréquence

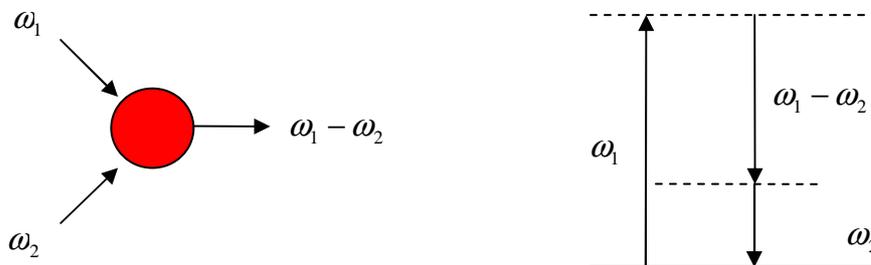


Figure 3.2 : (Gauche) Schéma des principaux phénomènes optiques non-linéaire du second ordre. (Droite) Diagramme d'énergie correspondant. Les lignes pointillées représentent les niveaux virtuels mis en jeu dans l'interaction entre les différents photons et le milieu non-linéaire.

Durant cette thèse j'ai utilisé la SFG dans des expériences de spectroscopie non-linéaire et de pompe sonde. L'émission de DFG est simultanée dans notre expérience, mais sur notre montage les optiques utilisées pour la détection (réseau, filtres interférentiels, miroirs) sont optimisées pour la SFG seulement.

Dans une configuration non-colinéaire des faisceaux incidents, l'angle d'émission du signal SFG (ou SHG ou DFG) se produit suivant l'angle défini par la relation de conservation du vecteur \vec{k} indiquée plus haut. Dans notre cas, nous nous plaçons en configuration colinéaire. Le faisceau SFG est alors colinéaire aux faisceaux incidents, facilitant grandement l'alignement et la détection du signal dans le spectromètre en utilisant le faisceau à 800 nm comme référence d'alignement. Cette configuration fonctionne car nous parvenons, grâce à l'usage de 4 filtres interférentiels et un monochromateur, à un taux de rejet très élevé des photons ω_1 et ω_2 sur notre détecteur. Si ce rejet n'était pas aussi bon, nous devrions recourir à une configuration non colinéaire, qui permet de réduire la lumière diffusée à ω_1 et ω_2 sur le détecteur par sélection spatiale avant l'entrée dans le monochromateur.

3.3.2 Amplification paramétrique

L'amplification paramétrique optique consiste à amplifier une impulsion lumineuse de faible énergie, appelée onde signal, de pulsation ω_S par interaction avec un faisceau pompe intense de pulsation ω_P dans un cristal non-linéaire (**Figure 3.3**). Au cours du processus d'interaction, il y a conversion d'un photon de l'onde pompe en un photon signal qui est accompagné de la création d'un photon « idler » à la pulsation $\omega_I = \omega_P - \omega_S$ pour satisfaire la loi de conservation de l'énergie. Il y a donc amplification de l'onde signal et génération d'une nouvelle impulsion à la pulsation ω_I . Ce processus est mis à profit dans les amplificateurs paramétriques optiques (OPA) pour générer des impulsions de fréquence accordable. En pratique, la pompe est une impulsion laser issue d'un oscillateur Titane : Saphir (Ti:Sa) femtoseconde émettant à 800 nm. Le signal et l'idler couvrent alors typiquement la gamme de 1 à 2,7 μm (limitée par la transparence du cristal non linéaire de l'OPA, le BBO). Nous utilisons ce processus pour créer nos impulsions IR accordables, mais la gamme de longueur d'onde générée par amplification paramétrique ne recouvre pas le domaine de la plupart des vibrations moléculaires ($\lambda > 2,7 \mu\text{m}$). Nous ajoutons donc une étape de différence de fréquences, entre les impulsions signal et idler précédentes, dans un cristal de AgGaS₂ pour atteindre la gamme de 2,7 à 10 μm .

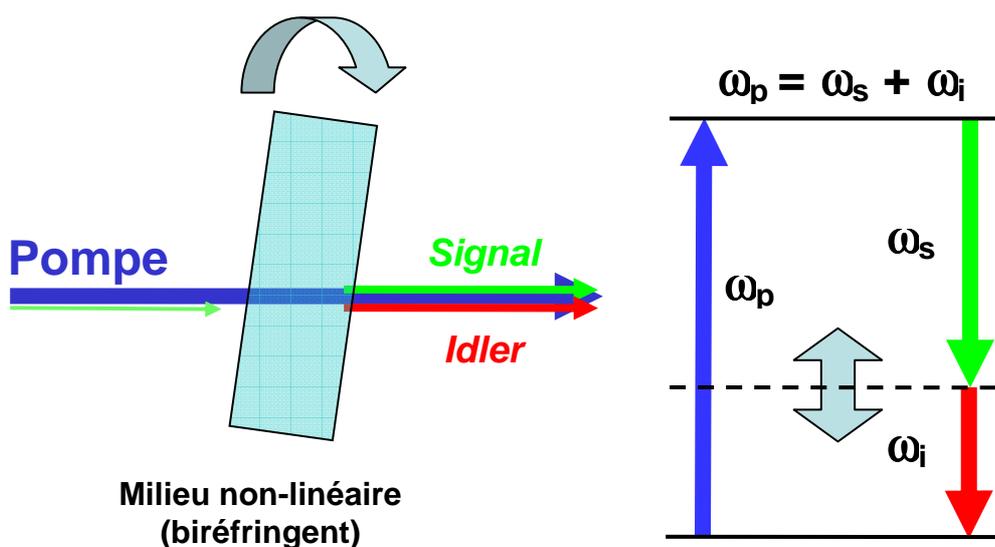


Figure 3.3 : Principe de l'effet paramétrique dans un OPA et schéma énergétique associé.
 Les fréquences ω_i et ω_s dépendent de l'orientation du cristal.

3.4 La spectroscopie SFG résolue en temps à l'échelle femtoseconde

3.4.1 Principe de la SFG

Le diagramme d'énergie correspondant à la spectroscopie de somme de fréquences est représenté sur la **Figure 3.4**. Le faisceau IR permet de créer une cohérence entre les niveaux vibrationnels $v = 0$ et $v = 1$ des molécules. Le deuxième faisceau quant à lui induit une transition Raman du niveau vibrationnel excité $v = 1$ vers l'état fondamental $v = 0$ par l'intermédiaire d'un niveau virtuel tant que la cohérence dans l'état $v = 1$ perdure: la durée de l'impulsion de SFG est de l'ordre de grandeur du temps de décohérence de l'état vibrationnel excité $v = 1$ si la durée de l'impulsion laser générant la population excitée est plus courte que le temps de décohérence. L'usage de la SFG comme spectroscopie vibrationnelle nécessite la mesure du spectre de l'impulsion SFG. Pour que la résolution spectrale soit suffisante, il faut pouvoir séparer les bandes émises par les niveaux excités virtuels. Or la largeur de ceux-ci est la convolution entre la largeur naturelle des niveaux $v = 1$ et la largeur spectrale du laser visible : il est donc nécessaire que le laser visible soit légèrement moins large que la largeur des niveaux vibrationnels, qui est typiquement de quelques cm^{-1} à quelques dizaines de cm^{-1} pour des molécules adsorbées sur des métaux ou des semi-conducteurs. Cette largeur

correspond à une durée de quelques picosecondes. Une autre manière de se représenter la nécessité d'utiliser une impulsion visible spectralement étroite est que le spectre SFG résulte d'une convolution des impulsions IR et visible. L'impulsion visible « échantillonne » la réponse infrarouge et fixe donc la résolution spectrale. En pratique la largeur de raie du faisceau visible est déterminée par un « pulse shaper » 4f. En résumé la spectroscopie SFG avec des impulsions femtoseconde nécessite un laser IR femtoseconde et un laser visible dont la largeur spectrale doit être ajustée à la résolution recherchée. La largeur spectrale à mi-hauteur d'un OPA IR femtoseconde est d'environ 150 cm^{-1} , ce qui permet de couvrir toute une gamme spectrale sans balayage du laser et donc de sonder plusieurs modes de vibration simultanément.

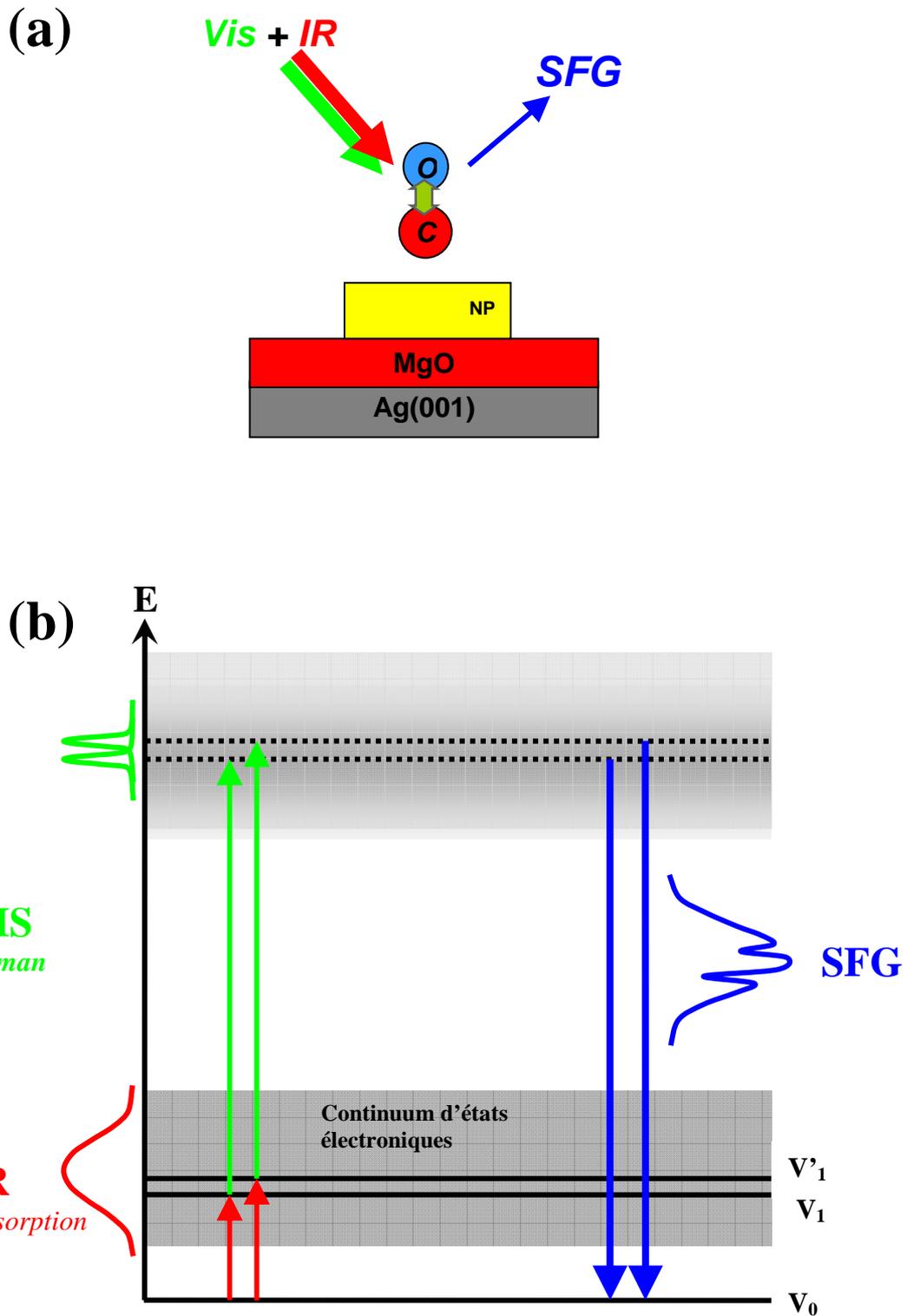


Figure 3.4 : Principe de la spectroscopie de somme de fréquences. (a) Superposition spatiale et temporelle de deux impulsions laser (IR+VIS) sur l'échantillon. (b) La fréquence IR est en résonance avec les niveaux vibrationnels des molécules, l'impulsion visible est responsable d'une transition Raman via les niveaux virtuels vers l'état fondamental.

Sur la **Figure 3.4**, on a indiqué en gris la présence possible d'un continuum de niveaux électroniques ; la réponse SFG peut comporter deux contributions : celle dite résonante, issue des niveaux vibrationnels des molécules et celle, dite non résonante par abus de langage, issue de niveaux électroniques et qui varie très peu dans la gamme de fréquences sondée. Ces niveaux électroniques sont ceux de la surface perturbés plus au moins fortement par les molécules. Trois cas peuvent alors se présenter (**Figure 3.5**) :

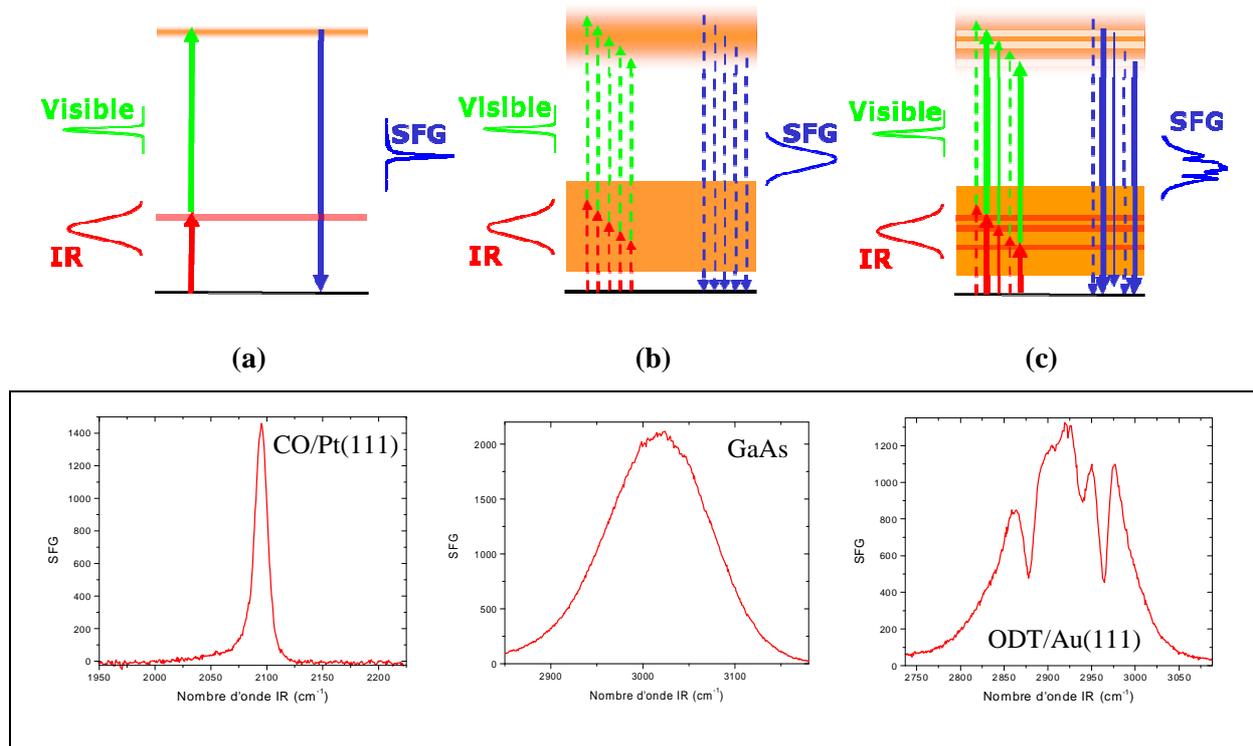


Figure 3.5 : Les trois types de spectre SFG possibles lors des expériences SFG : (a) il n'y a qu'une bande résonante (cas de CO/Pt(111) [20]), (b) il n'y a qu'une réponse non résonante (cas de GaAs(111) [21]) et (c) les deux types de contributions interfèrent (cas de ODT/Au(111) [22]).

(a) celui où il n'y a qu'une réponse résonante comme c'est le cas pour CO/Pt(111) [20] ou CO/Pd(100) (cf. **Chapitre 4**). Seules les fréquences de l'infrarouge en résonance avec des transitions vibrationnelles donneront de la SFG. La réponse SFG étant cohérente, notons qu'il y a interférence entre les différentes bandes.

(b) celui où il n'y a qu'une réponse non résonante du substrat. Toutes les composantes spectrales de l'infrarouge vont induire la même réponse SFG qui ne sera modulée que par la densité spectrale du laser infrarouge. La mesure de la réponse sur ce type de surface est une manière pratique d'avoir accès à la forme spectrale de l'IR. Ce type de

mesure sera d'ailleurs mis à profit comme mesure de référence des fluctuations d'intensité et éventuellement de fréquence du train d'impulsions IR. Pour cela nous mesurons la réponse SFG sur GaAs(111).

(c) celui où il y a les deux contributions : une non résonante et une ou plusieurs résonances qui proviennent de transitions vibrationnelles des molécules adsorbées. Par exemple dans le cas de couches auto-assemblées d'octodécane-thiol ODT (HS-(CH₂)₁₇-CH₃) adsorbées sur un substrat d'or, il apparaît dans la même région les différents modes de vibration des groupes CH₃ et CH₂ qui interfèrent entre elles et avec le signal non-résonant [4]. La susceptibilité correspondant à ces deux contributions peut s'écrire [26] :

$$\chi^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)} \quad (3.11)$$

Où $\chi_R^{(2)}$ correspond à la susceptibilité « résonante » (R) et $\chi_{NR}^{(2)}$ représente la contribution « non résonante » (NR). L'intensité relative non résonante est très variable suivant les matériaux. Elle peut être quasi nulle (exemple le Pt(111) quand le visible est à 800 nm), ou nettement plus grande que l'intensité résonante (cas de Au(111)). L'interférence des deux contributions nécessite une déconvolution des spectres expérimentaux. Les contributions peuvent être exprimées sous la forme d'un terme constant et d'une somme de Lorentziennes :

$$\chi^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)} = A_{NR} e^{i\phi_{nr}} + \sum_n \frac{A_n}{\omega_n - \omega - i\Gamma_n} \quad (3.12)$$

A_{NR} est l'amplitude de la susceptibilité non résonnante. Il apparaît une phase ϕ_{NR} entre les parties R et NR, A_n est l'amplitude du mode de vibration n, ω_n sa fréquence de résonance et Γ_n sa largeur. Si les vibrations moléculaires sont bien découplées des électrons, les Lorentziennes ont a priori la même phase [23]. D'après l'Equation 3.6, l'intensité SFG est proportionnelle au module carré de la susceptibilité d'ordre 2.

$$I_{SFG}(\omega) \propto g(\omega) \left| A_{NR} e^{i\phi_{nr}} + \sum_n \frac{A_n}{\omega_n - \omega - i\Gamma_n} \right|^2 \quad (3.13)$$

où $g(\omega)$ est le profil spectral du laser IR. L'Equation 3.13 qui est phénoménologique est couramment utilisée dans la littérature pour ajuster les spectres SFG mesurés.

3.4.2 Aspect temporel de la SFG femtoseconde

L'emploi d'impulsions lasers de courte durée permet l'étude de la dynamique du système sondé, par exemple au cours d'une réaction chimique ou d'un changement de conformation des molécules à la surface déclenché par une impulsion pompe femtoseconde. Ces expériences permettent de suivre la dynamique hors équilibre en temps réel, et de déterminer les mécanismes de réaction et les flux d'énergie entre les électrons, les phonons et les molécules. Pour cela, il est nécessaire de comprendre les propriétés temporelles du processus de SFG.

En première approximation, l'impulsion de SFG croît suivant les profils temporels des impulsions visible et IR, puis décline exponentiellement :

$$\chi_R^{(2)}(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (3.14)$$

T_2 , appelé temps de déclin libre (correspondant à la relaxation du système sans aucune influence extérieure), correspond à la perte de cohérence et à la relaxation de population du niveau vibrationnel excité. La superposition des 2 effets s'exprime comme [24] :

$$\frac{2}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{2}{T_2^*} \quad (3.15)$$

T_1 est la durée de vie de la population dans $v=1$ et T_2^* est le temps de déphasage pur. T_2 et T_2^* sont définis en relation avec l'amplitude, et T_1 avec l'intensité, d'où les facteurs 2 dans (3.15).

Il est possible d'envisager 4 grands types d'expériences :

- *IR fs + VIS ps à retard fixe* → Spectroscopie SFG (résolution spectrale ajustable à partir de quelques cm^{-1})
- *IR fs + VIS fs à retard variable* → Mesure de T_2 (résolution temporelle = 100 fs, pas de résolution spectrale)
- *IR fs + VIS ps + VIS fs à retard variable entre VIS fs et IR fs* → Expérience Pompe-Sonde avec excitation électronique. La pompe est le faisceau VIS fs. La sonde est la SFG produite par l'impulsion VIS ps.
- *IR fs + IR fs + VIS fs à retard variable entre les 2 impulsions IR fs* → Expérience pompe-sonde avec excitation vibrationnelle, permettant notamment la mesure de T_1 .

Ces types d'expériences peuvent être subdivisées entre celles qui visent à élucider l'interaction substrat-adsorbat, la dynamique de transfert d'énergie et celles qui visent à

élucider la dynamique vibrationnelle : avec la SFG large bande nous pouvons avoir accès à la mesure de T_1 et T_2 , et par différence à T_2^* .

3.4.2.1 Cas de la SFG fs(IR)-ps(VIS)

L'aspect temporel du processus SFG est présenté sur la **Figure 3.6** pour le cas où seule une bande vibrationnelle est présente (**Figure 3.5.a**). Le signal temporel de la SFG suit celui de la polarisation induite par l'IR puisque le VIS dure plus longtemps que la polarisation IR.

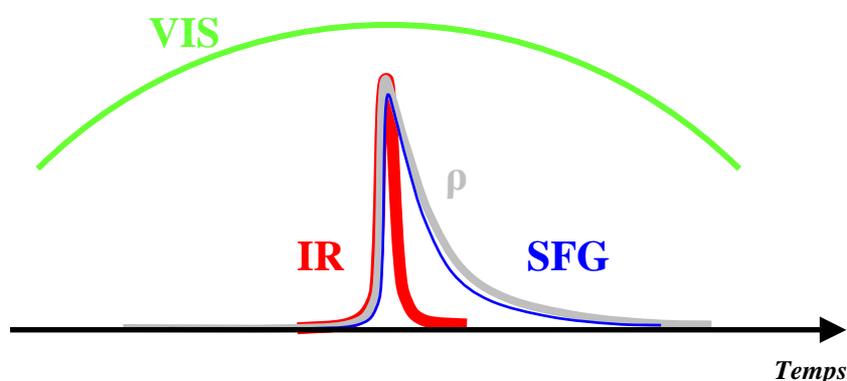


Figure 3.6. : SFG fs(IR)-ps(VIS) dans le domaine temporel. L'IR induit une cohérence ρ entre $v = 0$ et $v = 1$ qui décline avec un temps T_2 et le VIS est superposé temporellement à cette polarisation pour générer la SFG.

La décroissance temporelle exponentielle de la SFG correspond par transformée de Fourier à une lorentzienne dans le domaine des fréquences, ce qui est conforme à l'expérience [20]. Dans le domaine spectral ce déclin correspond à une lorentzienne de largeur à mi-hauteur (exprimée en cm^{-1}) [20, 24] :

$$2\pi c \Delta\nu = \frac{2}{T_2} \quad (3.16)$$

Ces équations sont valables pour un élargissement homogène, c'est à dire le cas où toutes les molécules évoluent de manière identique. Lorsque les fluctuations de fréquence résultant de la fluctuation rapide de l'environnement local sont lentes par rapport à T_2 , ou lorsque les sites d'adsorption occupés par les molécules ne sont pas tous exactement identiques, la largeur est plus grande et est dite inhomogène. Le profil de raie est alors en général gaussien. En deuxième approximation, on observe deux distorsions au profil

lorentzien. Mathématiquement la transformer de Fourier d'une lorentzienne est un déclin exponentiel précédé d'un flanc de montée instantané. Or le flanc de montée a une durée finie limitée par la largeur temporelle de l'impulsion IR : ceci se traduit dans le domaine spectral par la présence d'un pied observable du côté des basses fréquences. D'autre part l'impulsion visible n'est pas tout à fait constante temporellement, ce qui a pour conséquence que l'impulsion de SFG décline plus vite que la cohérence (**Figure 3.6**). Si le premier effet est faible en pratique, le second effet peut se traduire par une surévaluation non négligeable de la largeur des bandes vibrationnelles quand on ajuste les spectres à l'aide de la formule (**Equation 3.13**) : par exemple nous avons observé une surévaluation d'environ 30 % dans le cas de ODT/Au(111).

3.4.2.2 Cas de la SFG fs(IR)-fs(VIS)

L'emploi de lasers femtosecondes permet aussi de réaliser des expériences de SFG mettant en jeu une impulsion IR fs et une impulsion VIS fs. Dans ces conditions nous perdons la résolution spectrale donnée normalement par l'impulsion VIS ps, mais cela permet de mesurer le T_2 de la transition sondée. En effet, comme le montre la **Figure 3.7**, le VIS ne couvrant plus temporellement l'ensemble de la polarisation induite par l'IR, alors en balayant le retard VIS-IR nous échantillons le profil temporel de la polarisation induite par l'IR avec une résolution d'une centaine de fs, la durée des impulsions utilisées. Ceci permet de mesurer T_2 . Si T_2 et la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$ vérifient la **relation 3.16** alors on peut déduire que le profil de raie est homogène et que l'échantillon est de bonne qualité.

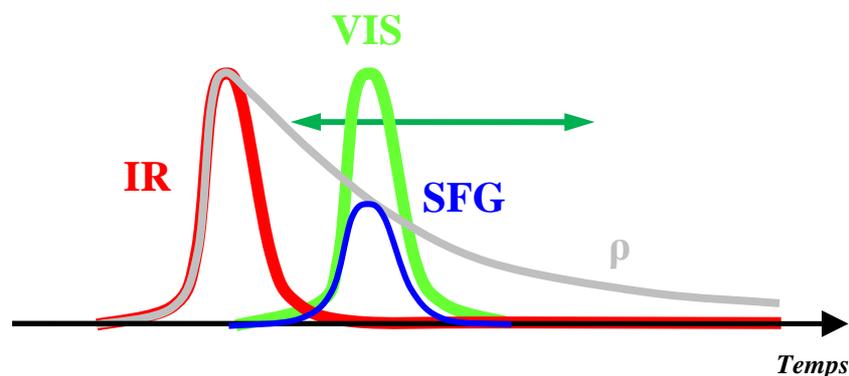


Figure 3.7 : SFG produite avec une impulsion VIS fs. L'IR induit une cohérence ρ du milieu et le retard VIS-IR est balayé pour que le processus SFG échantillonne la polarisation. La résolution spectrale est détruite mais la résolution temporelle (~ 100 fs) permet de mesurer T_2 .

P. Guyot- Sionnest [24] a montré que la décroissance de la cohérence vibrationnelle dépend énormément de la température ainsi que de la nature de la surface. Sur les semi-conducteurs, en comparaison avec les métaux, la durée de vie des excitations vibrationnelles des molécules est très grande (**Figure 3.8**).

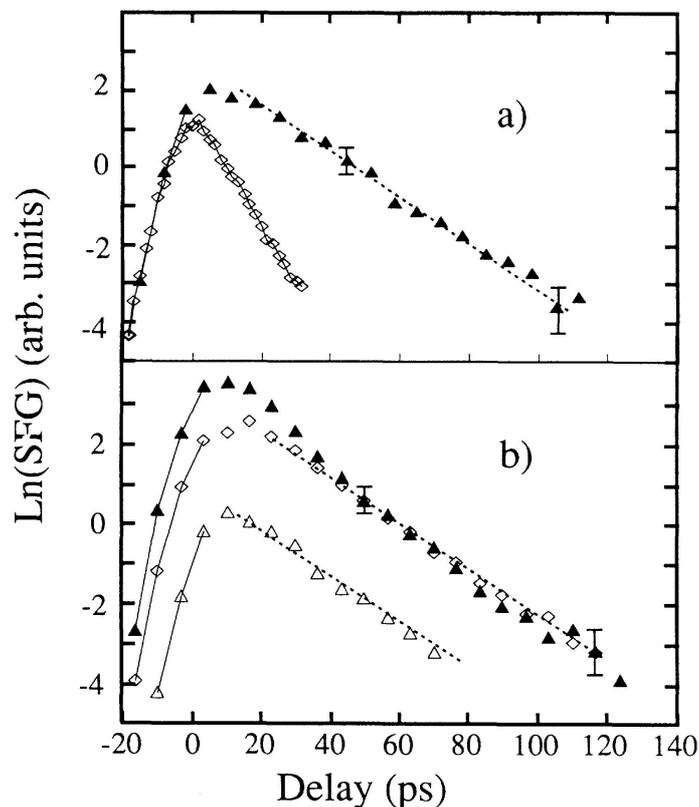


Figure 3.8 : Représentation logarithmique de la décroissance de cohérence de la vibration Si-H mesurée par SFG en fonction du retard entre le visible et l'infrarouge pour le système SiH/Si(111). La décroissance purement exponentielle indique que la largeur des bandes est homogène. (a) Le temps de déphasage augmente avec la diminution de la température (300 K pour les rectangles et 120 K pour les triangles). (b) Le temps de déphasage ne dépend pas de l'énergie de l'impulsion IR de pompe (dans une gamme de 1 à 27). Figure prise de l'article de P. Guyot-Sionnest [24].

Elle peut atteindre des centaines de picosecondes. Ceci est dû à l'absence de niveaux électroniques en résonance avec les niveaux vibrationnels en raison de la présence du gap. Le seul processus de relaxation possible est l'émission de phonons, qui n'est efficace que s'il y a résonance. Ce processus est sensible à la population des phonons (et donc à la température), tandis que la présence de défauts ou de marches ouvre des voies de relaxation supplémentaires. Au contraire, sur les métaux la relaxation vibrationnelle se fait par couplage

avec les électrons par création de paires électron-trou, et elle est toujours résonante puisqu'il n'y a pas de gap sur les métaux et les temps de relaxation sont beaucoup plus courts.

Ce type de mesures a été également réalisé pour des interfaces liquides. Par exemple, Bordenyuk et al. [25] ont utilisé la SFG dans le domaine temporel pour mesurer la décroissance de la cohérence des vibrations au niveau des interfaces aqueuses.

3.4.2.3 Expérience pompe-sonde

L'excitation par un laser visible peut induire une excitation électronique très intense du substrat. Cette perturbation électronique est mesurable par SFG. En effet le couplage électrons-molécules influence la fréquence de vibration des adsorbats, leur vitesse de déphasage et la force de la liaison adsorbat-substrat (on peut observer la photodésorption des molécules, leur réaction chimique ou leur diffusion).

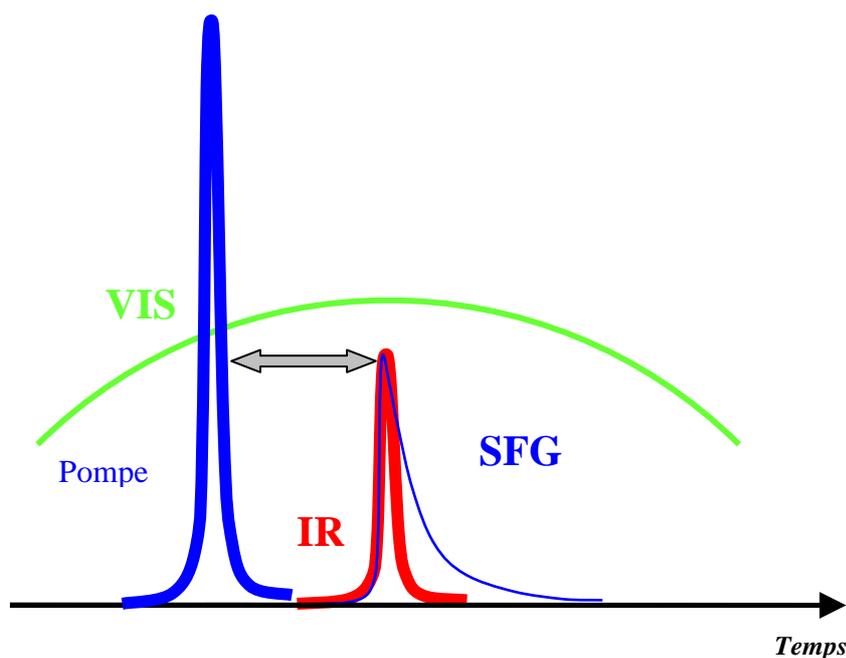


Figure 3.9 : Expérience pompe avec sonde SFG : la pompe produit une excitation électronique intense. Les couplages entre les électrons du substrat et les molécules modifient la réponse vibrationnelle des molécules : les fréquences se déplacent, les largeurs augmentent, ce qui permet de remonter à l'aide d'une modélisation aux temps caractéristiques des interactions.

On peut ne s'intéresser qu'à la variation d'intensité de SFG en fonction du retard entre la sonde et la pompe IR. Dans ce cas la résolution temporelle est limitée par la durée de l'impulsion SFG, c'est-à-dire par $T_2/2$. Si de plus on mesure aussi la forme temporelle de l'impulsion de SFG en fonction du retard entre pompe et IR, on observe que celle-ci change, ce qui est dû au fait que les caractéristiques vibrationnelles de la molécule changent à une échelle de temps plus courte que $T_2/2$: la fréquence et la largeur sont perturbées par l'excitation électronique ; dans ce cas le profil n'est plus lorentzien. L'analyse du profil permet alors de remonter à l'évolution temporelle du système à une échelle de temps limité uniquement par la durée des impulsions de pompe et IR. En pratique cette analyse nécessite un très bon rapport signal / bruit. Elle n'a été réalisée que pour le système CO/Pt(111) [20].

3.4.2.4 Cas de la SFG fs(IR)-fs(IR)-ps(VIS)

Il est possible d'avoir également accès au temps de relaxation T_1 de la population d'un niveau vibrationnel $v = 1$ par une expérience pompe IR - sonde SFG : une impulsion IR₁ intense, en résonance avec la transition $v = 0 \rightarrow v = 1$, vient exciter le système au temps $t = 0$. Deux impulsions peu intenses IR₂ (en résonance avec la transition $v = 1 \rightarrow v = 2$) et visible, viennent sonder la population du niveau $v = 1$ par SFG en fonction du retard entre IR₁ et IR₂.

3.4.3 Particularités de la SFG femtoseconde

Il est possible d'enregistrer la SFG avec des impulsions IR de durée picoseconde. Les lasers à électrons libres (LEL) produisent des impulsions IR picoseconde dans un intervalle spectral beaucoup plus large que celui des OPA, ce qui présente l'intérêt de pouvoir détecter d'avantage de vibrations moléculaires qu'avec les OPA femtoseconde. L'inconvénient est que le laser IR picoseconde doit être balayé en fréquence pour acquérir un spectre complet de SFG, ce qui prend non seulement beaucoup de temps, mais aussi diminue le rapport signal / bruit du spectre SFG en raison des fluctuations de puissance, de durée et pointé du laser induits par le balayage. Dans le cas de la SFG femtoseconde nous mesurons d'un seul coup le spectre sur un intervalle utile d'environ 200 à 250 cm^{-1} en une à quelques dizaines de secondes [26, 27]. En dehors du gain en rapport signal / bruit, ceci a ouvert de nouvelles possibilités pour la SFG, à savoir l'utiliser dans les études cinétiques, comme la TPD (*Temperature Programmed Desorption*) par laquelle on mesure la désorption par variation de température programmée de la surface, ou la photodésorption induite [26, 28].

Bien entendu l'usage d'impulsions femtoseconde donne aussi l'avantage unique de mesurer la dynamique du système à l'échelle de temps de 100 fs.

La **Figure 3.10** montre deux cas différents de forme de spectre. Dans le premier cas (ODT/Au(111)), le déphasage entre résonant et non résonant est de 290° ce qui donne un profil où les bandes de vibration apparaissent en négatif sur le fond non résonant. Dans le second cas ($\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Pt}(111)$), l'amplitude du fond non-résonant est faible ce qui donne lieu à un profil où la bande résonante apparaît en positif même si la phase n'est pas nulle.

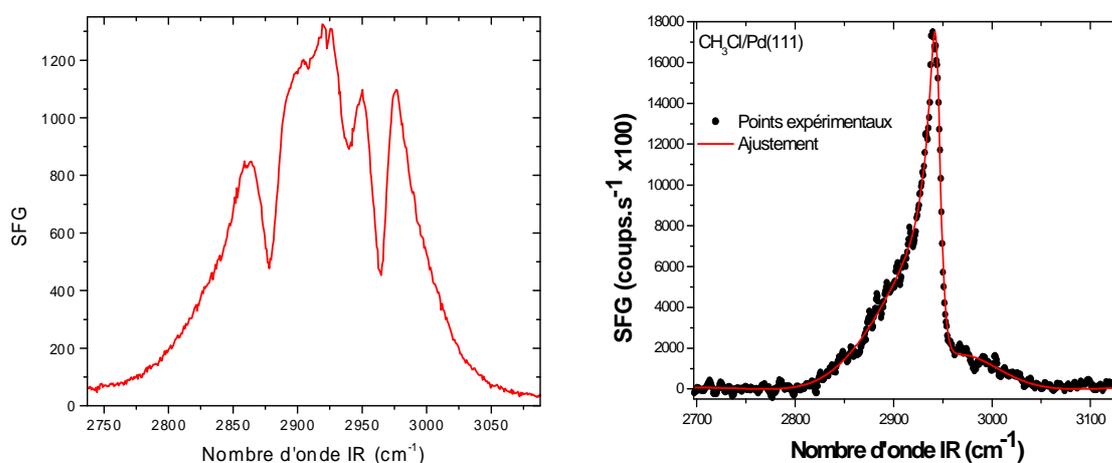


Figure 3.10 : A gauche cas de (ODT/Au), à droite cas de $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Pd}(111)$. Figure prise de la thèse de F. Fournier [21].

Le fond non-résonant peut changer de manière difficile à prévoir avec la couverture de l'adsorbat qui modifie par chimisorption la densité d'états autour du niveau de Fermi [29], et d'autres paramètres comme la longueur d'onde visible (la SFG pouvant être amplifiée par résonance avec des transitions électroniques de la surface) ou encore l'azimut sur une surface monocristalline [30, 31]. Le profil des bandes résonantes est fortement perturbé par l'interférence avec le fond non-résonant : dans certains cas défavorables il peut être délicat de remonter au profil de la bande. La principale difficulté avec le fond non-résonant vient de sa phase (relative à la réponse résonante) qui n'est pas connue a priori. Ceci ajoute un paramètre à ajuster qui peut dans certains cas extrêmes conduire à des solutions non physiques [32]. En pratique ce problème est évité en déterminant la phase statistiquement à partir de la déconvolution d'une série de spectres du même système, puis la phase est gardée invariante pendant les procédures d'ajustement de tous les spectres ultérieurs. Le fond non résonant peut

aussi être supprimé expérimentalement en utilisant une impulsion visible asymétrique qui permet de discriminer temporellement le fond non résonant des bandes de vibration : le fond non résonant a généralement une durée très courte [33].

La SFG femtoseconde demande une chaîne laser très coûteuse et complexe. Malgré la suite d'étages d'amplification et d'effets paramétriques, la technologie tout solide à base de Ti:Sa et d'OPA permet une stabilité exceptionnelle, très supérieure à celle des systèmes ns et ps.

3.5 Mise en œuvre expérimentale

La spectroscopie SFG large bande a été utilisée ces dernières années par un certain nombre de groupes [34-36] et a progressé avec le développement de systèmes lasers femtosecondes [37, 38]. Dans cette partie je présenterai la chaîne laser avec laquelle nous réalisons nos expériences de spectroscopie par somme de fréquences. Dans un second temps, je détaillerai le fonctionnement de l'amplificateur paramétrique optique (OPA) nous permettant d'avoir accès à la gamme IR. Ensuite je présenterai le montage SFG réalisé pour des mesures sous ultraviolette ou à l'air. Dans la quatrième partie, nous verrons les moyens mis en œuvre pour réaliser une référence des fluctuations spectrales et temporelles d'intensité du laser IR. Enfin, la chaîne de détection utilisée sera décrite.

3.5.1 Chaîne laser femtoseconde

La chaîne laser femtoseconde dont nous disposons est basée sur un oscillateur titane saphir. Il délivre des impulsions de 80 fs, d'énergie égale à 8 nJ, accordables entre 760 et 820 nm, avec un taux de répétition de 76 MHz. Ces impulsions peuvent ensuite être amplifiées à l'aide d'un amplificateur régénératif. On dispose alors d'impulsions accordables entre 760 et 820 nm, ayant une durée de 120 fs et une énergie de 0.8 mJ avec un taux de répétition de 1 kHz.

Pour caractériser ces impulsions autour de 800 nm en durée, en profil transverse et en aberrations, nous disposons d'un autocorrélateur, d'une caméra CCD et d'un analyseur de front d'onde respectivement. Les impulsions issues de l'amplificateur régénératif peuvent pomper trois amplificateurs paramétriques optiques différents (OPA pour Optical Parametric

Amplification) : NOPA (30 fs de 500 à 700 nm), TOPAS (2 ps de 250 nm à 10 μm) OPA-IR (140 fs de 1 μm à 10 μm). Tous les résultats de cette thèse sont obtenus avec l'OPA-IR. Une vue d'ensemble de la chaîne laser est présentée sur la **Figure 3.11**.

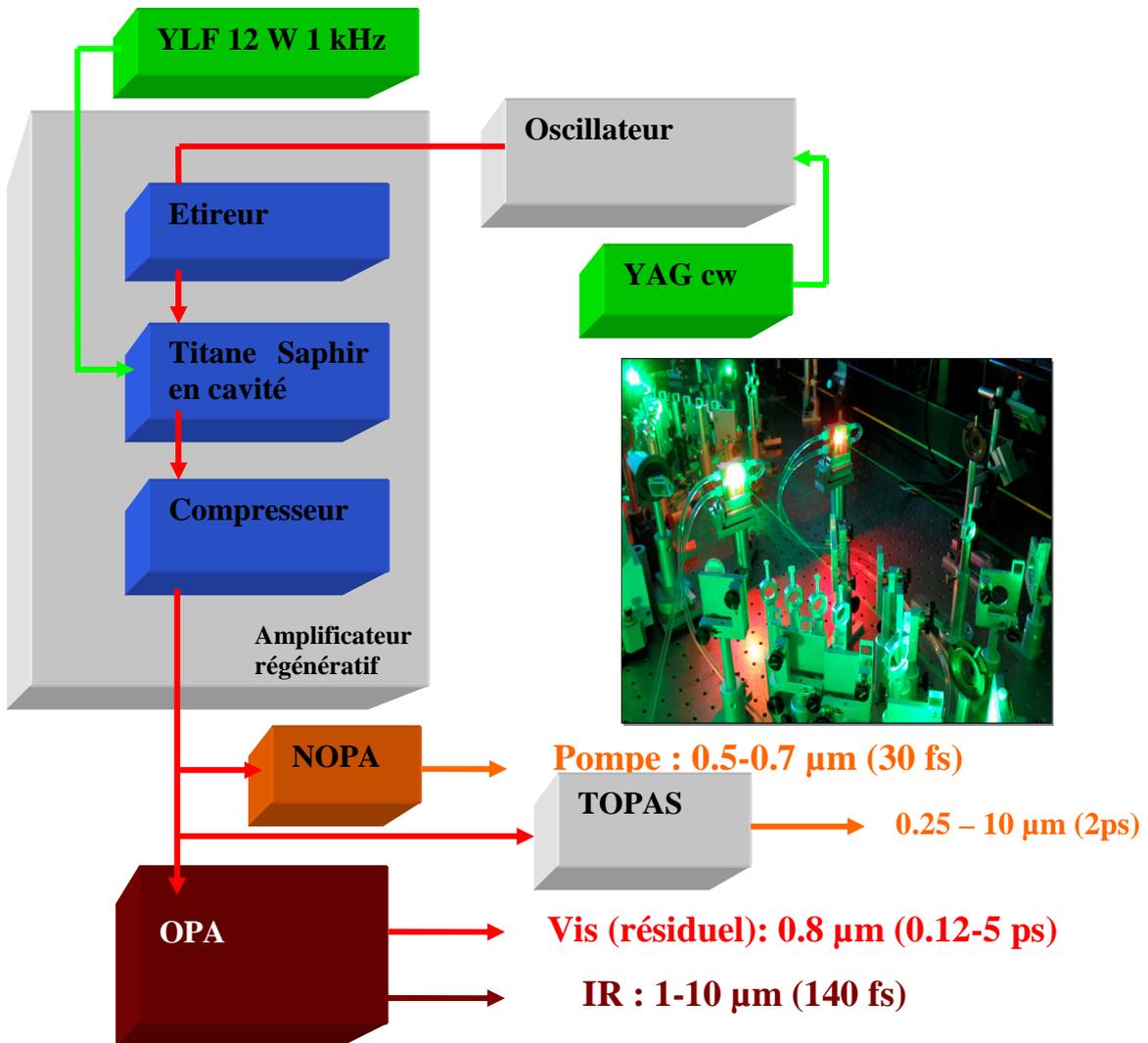


Figure 3.11 : Chaîne laser femtoseconde. Elle est composée d'un oscillateur titane saphir suivi d'un amplificateur régénératif qui peut pomper trois OPA différents opérant dans le visible et l'IR avec des durées d'impulsions allant de quelques dizaines de fs à quelques ps. Tous les résultats de cette thèse ont été obtenus avec l'OPA IR.

3.5.1.1 Oscillateur titane saphir (Ti:Saphir)

Le milieu amplificateur est un cristal de saphir dopé au titane ayant deux bandes d'absorption centrées à 488 et 560 nm, et un large spectre d'émission centré vers 800 nm et

s'étendant de 650 à 1100 nm. Il est placé dans une cavité (**Figure 3.12**), fonctionnant simultanément sur plusieurs modes.

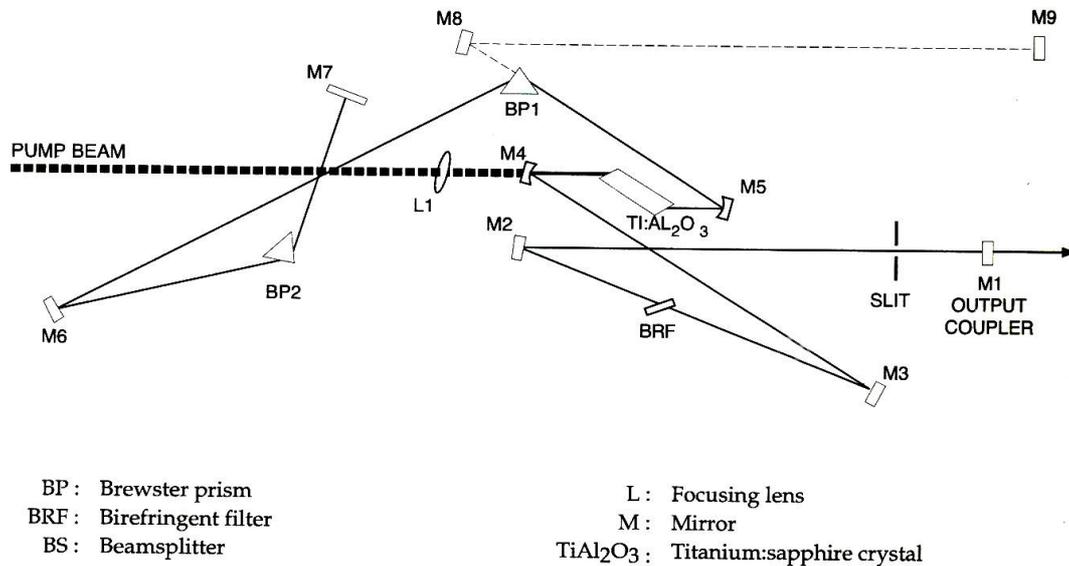


Figure 3.12 : Schéma de notre oscillateur Ti :saphir Coherent Mira.

L'inversion de population est réalisée à l'aide d'un laser de pompe « tout solide » continu pompé par diodes lasers, délivrant une puissance de 5 W à 532 nm. La grande largeur de gain du titane-saphir et le fonctionnement multimode de la cavité permettent de générer des impulsions ultracourtes. Dans le mode impulsionnel, le champ électrique est intense, ce qui donne lieu à un effet Kerr optique (l'indice de réfraction du cristal de Ti : Saphir varie avec l'intensité du faisceau I. Le cristal se comporte alors comme une lentille à gradient d'indice, induisant la focalisation du faisceau près du miroir de sortie de la cavité. Cet effet ne se produit pas dans le mode continu. Pour se placer dans le mode impulsionnel, on place une fente devant le miroir de sortie, de largeur inférieure au diamètre du mode transverse de la cavité en régime continu, ce qui introduit des pertes suffisamment élevées en régime continu pour que le laser ne fonctionne qu'en régime impulsionnel. On obtient des impulsions femtoseconde parce qu'un très grand nombre de modes oscillent en phase, et qu'un dispositif de compensation, à base de prismes, de la dispersion induite lors d'un aller-retour dans la cavité, est inséré dans la cavité. Le **Tableau 3.1** rassemble l'ensemble des grandeurs caractéristiques de l'oscillateur.

Puissance moyenne en régime continu	840 mW
Puissance moyenne en régime impulsionnel	600 mW
Taux de répétition	76 MHz
Energie par impulsion	8 nJ
Longueur d'onde centrale	760-820 nm
Largeur spectrale	13 nm
Durée	80 fs

Tableau 3.1 : Caractéristiques de l'oscillateur titane-saphir.

3.5.1.2 Amplificateur régénératif

L'amplificateur régénératif permet de passer d'impulsions ayant une énergie de quelques nanojoules avec un taux de répétition de 76 MHz en sortie de l'oscillateur à des impulsions d'énergie de l'ordre de 1 mJ avec un taux de répétition de 1 kHz, soit un gain de l'ordre de 10^5 en énergie par impulsion, au détriment du taux de répétition.

Le principe de l'amplification régénérative est le suivant : il consiste à injecter, puis à piéger l'impulsion à amplifier dans un résonateur comportant un milieu amplificateur pompé optiquement. Afin d'extraire le maximum d'énergie du milieu amplificateur, l'impulsion effectue un certain nombre d'aller-retour dans la cavité avant d'être éjectée. L'injection et l'éjection sont contrôlées avec une cellule de Pockels qui fait basculer la polarisation des impulsions entrante et sortante en moins d'une nanoseconde. Afin de rester au-dessous du seuil de dommage du cristal amplificateur et des autres éléments optiques de la cavité, il est nécessaire de diminuer fortement la puissance crête des impulsions, ce qui est obtenu en les allongeant temporellement avant amplification. Il est nécessaire de les recomprimer après amplification.

Puissance moyenne	800 mW
Taux de répétition	1 kHz
Energie par impulsion	800 μ J
Longueur d'onde centrale	760-820 nm
Largeur spectrale	10.5 nm
Durée	120 fs

Tableau 3.2 : Caractéristiques de l'amplificateur régénératif à la sortie de son compresseur.

accordable entre 1,6 et 2,9 μm polarisé verticalement, les fréquences correspondantes étant contraintes par la relation de conservation de l'énergie : $\omega_{\text{signal}} + \omega_{\text{idler}} = \omega_{800\text{nm}}$. La polarisation des faisceaux est donnée par l'accord de phase de type II utilisé ici qui impose au « signal » une polarisation à 90° de celle de « l'idler » et de la pompe. L'effet paramétrique est obtenu dans un cristal non-linéaire de BBO (Beta Borate de Baryum). Une très faible partie du faisceau est prélevée à l'entrée (quelques μJ) pour produire un continuum de lumière blanche en la focalisant dans une lame de saphir. Ce continuum sert à « ensemercer » le processus d'amplification paramétrique. Après le prélèvement d'une partie du faisceau pour créer le continuum, le faisceau pompe est scindé en deux parties, chacune servant à pomper les deux étages d'amplification de l'OPA. Après passage dans le BBO ces deux faisceaux sont extraits de l'OPA pour servir aux expériences de SFG, l'un étant le faisceau dit « VIS » pour le processus de SFG et l'autre étant le faisceau « pompe » lors des expériences de SFG pompe-sonde. Au premier étage d'amplification, le continuum et la première pompe sont superposés spatialement et temporellement. Le recouvrement temporel est ajusté grâce à une ligne à retard sur la voie du continuum. Après le premier étage, nous utilisons un papier sensible dans le proche infrarouge pour visualiser le signal amplifié et pour optimiser son intensité. Ensuite un filtre coupe le signal : seul l'idler est refocalisé et renvoyé dans un second endroit du BBO pour une seconde amplification. Pour cela le deuxième faisceau de pompe est superposé spatialement et temporellement avec le faisceau idler issu du 1^{er} passage. Une ligne à retard sur le miroir de renvoi de l'idler vers le BBO est utilisée pour ajuster le retard idler-pompe.

Le signal et l'idler créés au second passage sont focalisés à proximité d'un cristal d'AgGaS₂ à la sortie de l'OPA. Un processus de différence de fréquence permet d'obtenir un faisceau dans l'IR moyen, accordable entre 2,9 et 10 μm et polarisé horizontalement. L'accordabilité de la longueur d'onde IR est obtenue en tournant le cristal de BBO autour d'un axe horizontal et le cristal d'AgGaS₂ autour d'un axe vertical. La puissance du faisceau IR en sortie de l'OPA est de l'ordre de 3 à 5 μJ . Sa durée, d'environ 140 fs, a été mesurée par autocorrélation de deux répliques IR et de l'impulsion pompe à 800 nm dans un cristal de ZnSe en détectant les photons émis à la fréquence $2\omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{vis}}$ en fonction du retard entre les deux impulsions IR [21]. La largeur spectrale est obtenue par SFG sur GaAs et est de 120 à 150 cm^{-1} suivant les réglages.

La **Figure 3.14** présente une série de spectres SFG obtenu sur un échantillon test de GaAs(111) dans une gamme spectrale allant de 1250 cm^{-1} à 2000 cm^{-1} . Rappelons que GaAs produit uniquement un signal SFG de volume non-résonant (**Figure 3.5**). Sur ces spectres,

nous pouvons observer la présence de nombreuses raies d'absorption dues à la présence d'eau en phase gazeuse sur le trajet optique. Il est possible de purger l'OPA et le trajet du faisceau IR jusqu'à l'échantillon afin de supprimer cette absorption de l'eau si elle devient trop forte, notamment en dessous de 1900 cm^{-1} . Cette absorption présente l'avantage de permettre de calibrer de manière très précise l'échelle des longueurs d'onde. Ceci sera discuté plus tard (cf. § 3.5). Le flan de coupure observé à 1250 cm^{-1} est dû à la diminution de la transmission des filtres dichroïques servant à séparer le faisceau SFG des faisceaux incidents à l'entrée du spectromètre (cf. § 3.5.5).

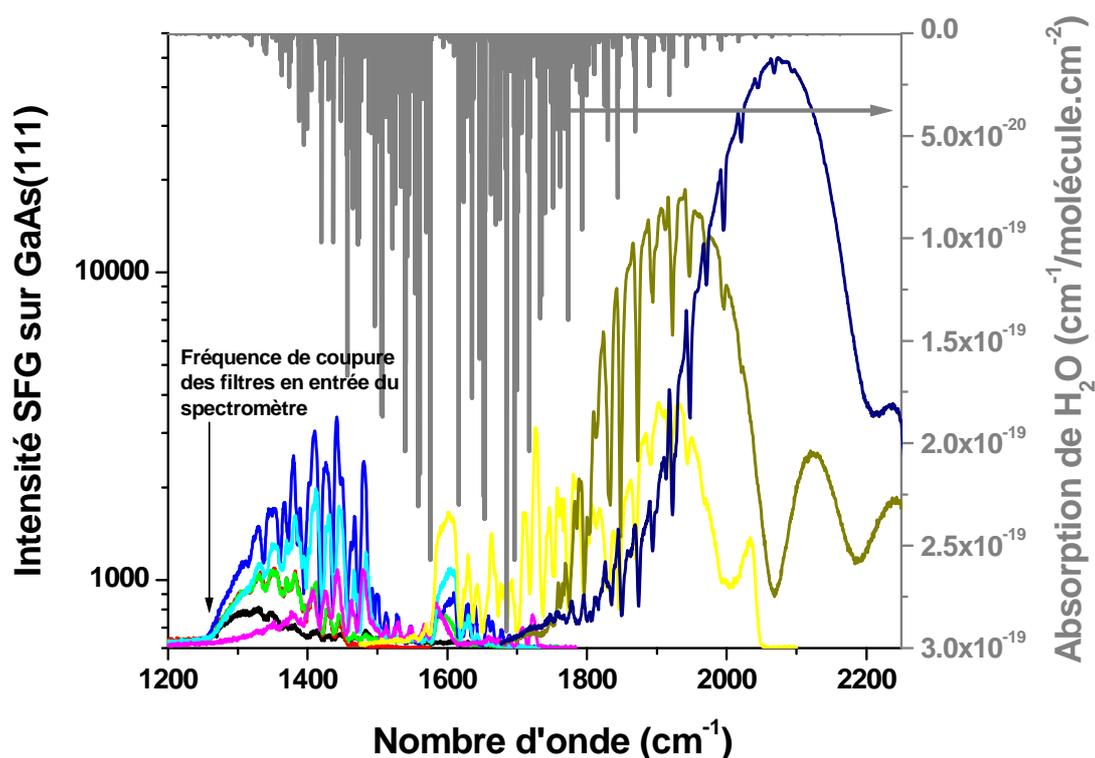


Figure 3.14 : Spectres SFG obtenus sur GaAs(111) pour différentes positions des cristaux de BBO et AgGaS₂ montrant la nécessité de purger le parcours du laser IR au-delà d'environ 1900 cm^{-1} . Le spectre d'absorption de l'eau atmosphérique est représenté en gris en haut de la figure.

3.5.3 Dispositif expérimental de spectroscopie SFG

La SFG nécessite un faisceau IR femtoseconde accordable et un faisceau visible picoseconde. Ces deux faisceaux doivent être spatialement et temporellement superposés sur l'échantillon. La **Figure 3.15** montre une vue globale du trajet des faisceaux en sortie de l'OPA et dans la zone de détection.

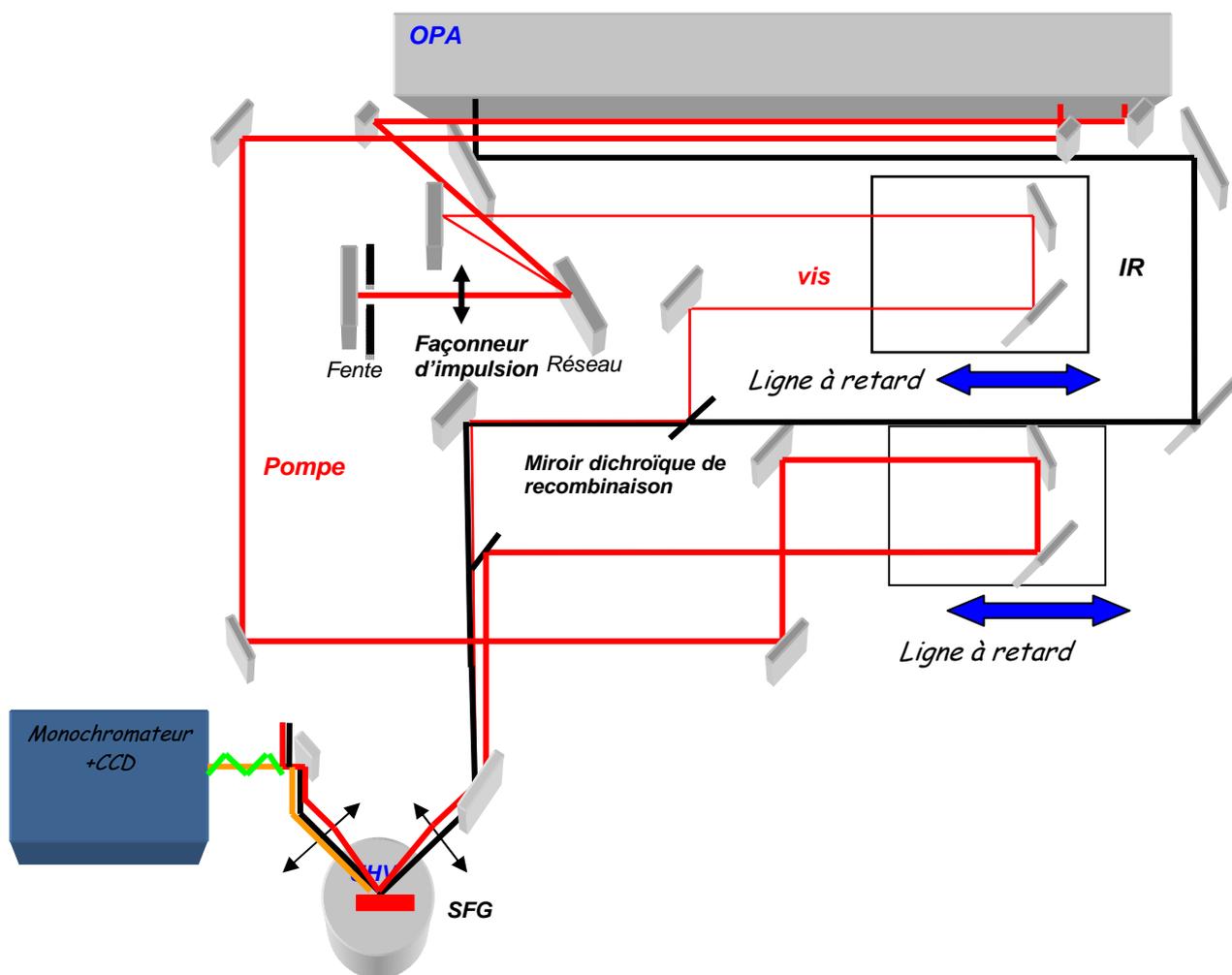


Figure 3.15 : Vue d'ensemble du montage d'optique SFG, incluant le faisceau « visible » de pompe utilisé dans les expériences pompe sonde.

Le faisceau visible à 800 nm doit être mis en forme spectro-temporellement afin d'être rendu spectralement fin. Ceci est réalisé à l'aide d'un façonneur d'impulsion ou « pulse shaper » en anglais. Ce montage est de type 4-f à dispersion nulle [39] (**Figure 3.16**).

Dans notre cas, nous utilisons un demi pulse shaper « replié » obtenu en plaçant un miroir juste derrière la fente. Notre réseau comprend 1200 traits par mm, la lentille a pour focale $f = 13$ cm, et la fente est de largeur ajustable. La suppression d'une grande partie du spectre conduit à un élargissement de la durée d'impulsion. En pratique, la largeur du spectre est réduite de 150 à environ 5cm^{-1} , ce qui correspond à une augmentation de la durée de 0,12

à environ 3,6 ps. La résolution du spectre SFG dépend ainsi de la largeur de la fente. On la réduit jusqu'à ce que la largeur de raie observée sur le spectre SFG ne change plus.

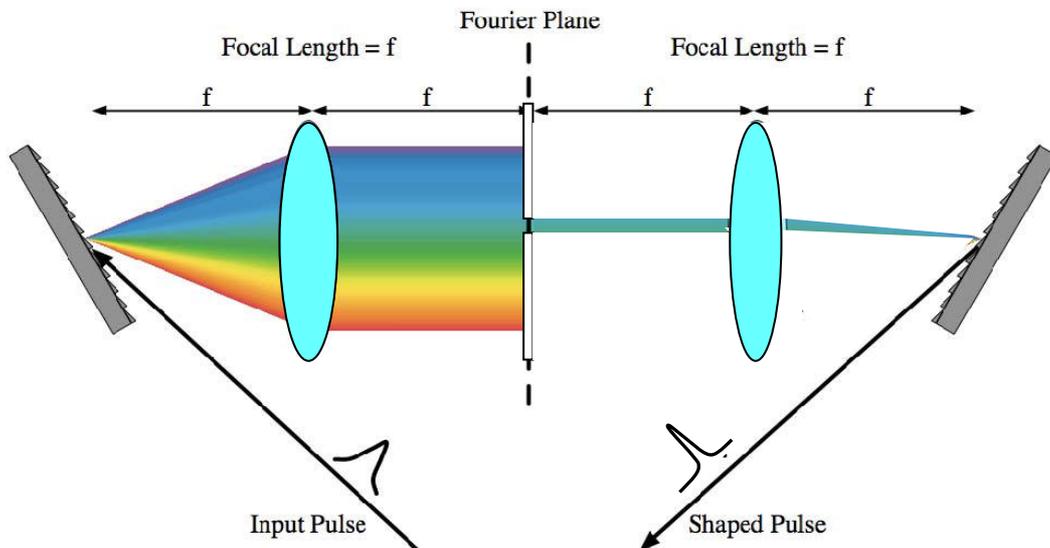


Figure 3.16 : Montage 4-f d'un pulse shaper. Le spectre est angulairement dispersé et focalisé sur une ligne dans le plan de focal. Après le façonnage qu'on effectue dans ce plan, le spectre est recollimaté par la seconde lentille (ou la même si un miroir dans le plan focal replie le pulse shaper) et recombinaé par le second réseau de diffraction. Ce montage ne produit pas de dérive de fréquence (à l'exception de la dérive éventuellement introduite par le façonnage), à condition qu'il soit réglé avec une précision inférieure au mm. Figure tiré de l'article [39].

Le faisceau visible façonné est ensuite dirigé vers une ligne à retard qui permettra d'assurer sa superposition temporelle avec l'impulsion IR (**Figure 3.15**). On dispose ainsi des deux faisceaux nécessaires à la spectroscopie SFG femtoseconde. Ils sont tous les deux polarisés « p » sur les échantillons (champs électriques dans le plan d'incidence de l'échantillon). Ils sont recombinaés colinéairement sur un miroir dichroïque, facilitant ainsi grandement l'alignement et la détection de la SFG dans le spectromètre par rapport à un montage non colinéaire.

3.5.4 Détection des signaux

Nous disposons de deux caméras CCD pour la détection du signal SFG. Les deux caméras sont installées chacune à l'une des deux sorties d'un spectromètre (Jobin-Yvon) de 500 mm de focale (**Figure 3.17**) ce qui permet de basculer la lumière SFG de l'une sur

l'autre. Les photons à la longueur d'onde du faisceau visible doivent absolument être éliminés avant de rentrer dans le monochromateur. En effet, même si l'angle du réseau du spectromètre choisi pour visualiser le spectre SFG n'autorise pas les photons à 800 nm apparaître sur la plage spectrale accessible par la caméra, sa forte intensité fait que sa diffusion dans le spectromètre contribuerait à un niveau de signal de fond trop important sans les filtres. Cela présenterait aussi des risques pour la caméra, si le réseau était malencontreusement tourné vers 800 nm. Le signal SFG émis par notre échantillon traverse donc d'abord quatre filtres dichroïques permettant de rejeter le faisceau visible à 800 nm par réflexion. De part et d'autre de ces filtres, des diaphragmes permettent de préaligner facilement le faisceau de SFG selon l'axe d'entrée du spectromètre.

La première caméra est une caméra intensifiée (ROPER SCIENTIFIC) comportant une photocathode qui convertit les photons incidents en électrons, une galette de microcanaux qui les amplifie puis les accélère sur un écran phosphore dont l'émission est détectée à son tour par un CCD. La caméra intensifiée a l'avantage de supprimer temporellement la lumière de fond issue de l'ensemble des sources de lumière de la pièce, car l'amplification est pulsée de manière synchrone avec les impulsions laser. De plus elle amplifie fortement le signal. En revanche son inconvénient est que l'amplification réduit le rapport signal / bruit. Cette caméra est utilisée pour rechercher et optimiser de très faibles niveaux de signal de SFG.

Nous disposons également d'une caméra CCD (ROPER PIXIS) refroidie à -70°C par effet Peltier en trois étages. Elle présente un bruit quasi nul lors de l'acquisition, le bruit étant donc essentiellement d'origine statistique. Sa sensibilité en mode faible bruit est de 2 électrons détectés pour 3 photons incidents sur le capteur. Chaque électron détecté contribue pour un coup dans le signal SFG. Une deuxième source de bruit est celui qui intervient au moment du processus de lecture du détecteur, qui est d'environ 10 coups. Pour les spectres très peu intenses, le bruit statistique devient limitant et exige des temps de mesure plus longs. Typiquement un temps d'acquisition permettant d'obtenir 1000 coups par pixel est satisfaisant. Pour détecter CO sur nos échantillons, quelques dizaines de secondes suffisent. En pratique, on limite la lumière ambiante diffusée jusqu'au CCD à un niveau inférieur à environ 0,1 photon par seconde et par élément spectral. L'éclairage doit être éteint. Les hublots des enceintes UHV doivent être recouverts de caches, et les jauges de pression doivent être éteintes car leur lumière est une source importante de bruit aux longueurs d'onde SFG. Une partie de la lumière parasite arrive avec le faisceau visible. Il est suffisant de mesurer cette lumière parasite en début d'expérience, avec le laser IR bloqué, de la lisser

spectralement (dans la limite de non-déformation de son spectre) et de la soustraire des spectres de SFG. La caméra comporte 1340x460 pixels, la plus grande longueur du capteur étant bien sûr alignée le long de l'axe de dispersion des longueurs d'onde en sortie du spectromètre.

Ces caméras présentent plusieurs modes de fonctionnement : le mode « Focus » et le mode « Acquire ».

- Le mode « Focus » est utilisé pour régler et optimiser le signal SFG. Dans ce mode, le temps d'intégration est réglé à environ un quart de seconde pour pouvoir suivre en temps réel l'évolution du signal SFG en fonction des réglages. Évidemment l'utilisation de ce mode réduit grandement la sensibilité. Pour compenser cette limite, nous groupons les pixels adjacents de la caméra CCD ce qui accroît le niveau de signal (au détriment de la résolution spectrale). En pratique un groupage de 10 pixels horizontaux est un bon compromis entre résolution et sensibilité pour la phase de réglage.
- Le mode « Acquire » est utilisé pour l'acquisition des spectres SFG sur des durées de quelques dizaines de secondes à quelques minutes. Dans ce mode, aucun groupage horizontal n'est utilisé pour préserver la résolution spectrale (rappelons que celle-ci est par ailleurs dépendante de la largeur spectrale du faisceau visible).

Ces caméras ont une extension verticale qui présente l'avantage de pouvoir détecter plusieurs faisceaux qui seraient décalés verticalement. Nous avons mis ceci à profit pour faire l'acquisition en parallèle d'un signal de référence afin de suivre en temps réel les fluctuations d'intensité spectrale combinées des lasers IR et visible (cf. § 3.5.5). Dans le mode d'acquisition « image » on repère la position verticale des spectres à mesurer. Dans le mode « spectral », on définit les « région d'intérêt » (ROI pour Region of interest) dans lesquelles on fait l'acquisition du ou des spectres en intégrant entre deux bornes verticales qui ont été ajustées par l'utilisateur dans le mode « full chip ».

Pour la plupart de nos expériences SFG lors de ce travail, compte tenu du fort niveau de signal, nous avons utilisé la caméra CCD refroidie par triple étage Peltier à la fois pour la recherche et pour l'optimisation du signal en mode « Focus », ainsi que pour l'enregistrement des spectres en mode « Acquire ». L'usage de la caméra intensifiée est indispensable pour les réglages dans le cas de signaux très peu intenses.

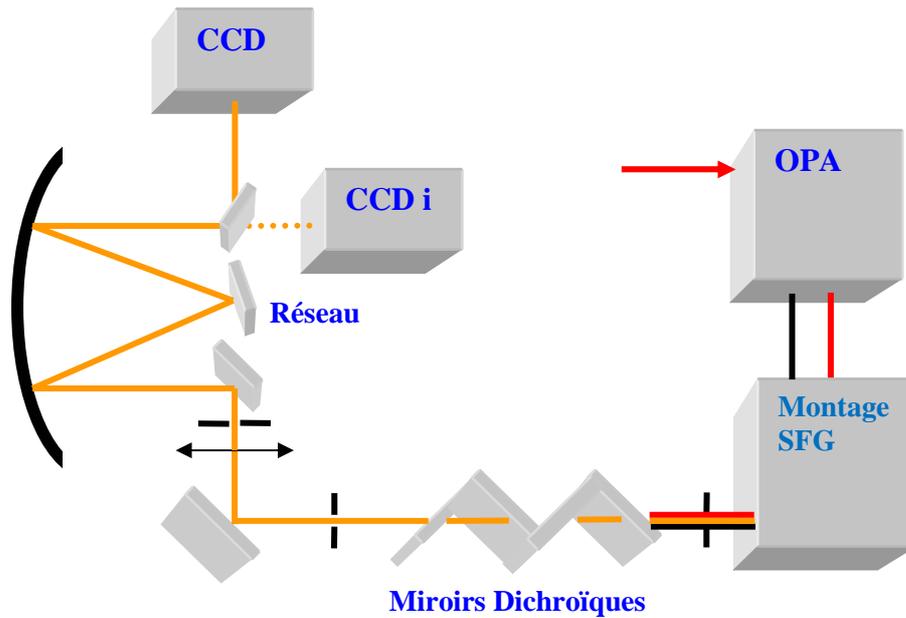


Figure 3.17 : Vue d'ensemble de la chaîne de détection. Le faisceau SFG est « débarrassé » du faisceau à 800 nm par des filtres dichroïques. Le spectre SFG est ensuite dispersé par un spectromètre de 500 mm de focale pour être détecté par une des deux caméras CCD placées aux deux sorties (CCD i = CCD intensifiée). Les CCD se trouvent dans un plan image qui est conjugué par le miroir concave avec la fente d'entrée du spectromètre sur laquelle le faisceau SFG est focalisé.

3.5.5 Mesure de référence

Comme nous venons de voir, le spectre de SFG sur 150 cm^{-1} est acquis d'un seul coup sans balayage de la longueur d'onde IR et est essentiellement limité par le bruit statistique. La mesure du spectre de la lumière ambiante, sa soustraction et un lissage du spectre résultant donnent des spectres satisfaisants du point de vue rapport signal/bruit. Toutefois lorsqu'on compare des spectres entre eux, par exemple lors de l'acquisition d'une série de spectres en fonction du retard pompe-sonde, les fluctuations à l'échelle d'une vingtaine de minutes du système laser peuvent induire des variations d'intensité globale du spectre gênantes pour l'interprétation ultérieure. D'autre part il faut mesurer le spectre du laser IR sur un échantillon de référence.

Dans notre montage expérimental, nous avons introduit en parallèle à la détection de SFG sur l'échantillon une ligne de référence basée sur la génération de la SFG à travers une lame de ZnSe. Le choix d'une référence en ZnSe au lieu de GaAs est basé sur le fait qu'on

obtient une forte intensité dans le cas de ZnSe, puisqu'il s'agit d'un signal de volume et que nous n'avons pas assez de signal en réflexion sur GaAs en ne prélevant que 7% de l'intensité des lasers. Les deux signaux (échantillon et référence) sont envoyés en même temps sur la caméra. Afin de les distinguer spatialement, le faisceau référence est décalé de 5 mm verticalement sur la fente d'entrée. A la sortie du spectromètre, sur la CCD, le spectre de ZnSe est décalé de la même distance. Le montage de référence est représenté sur la **Figure 3.18** :

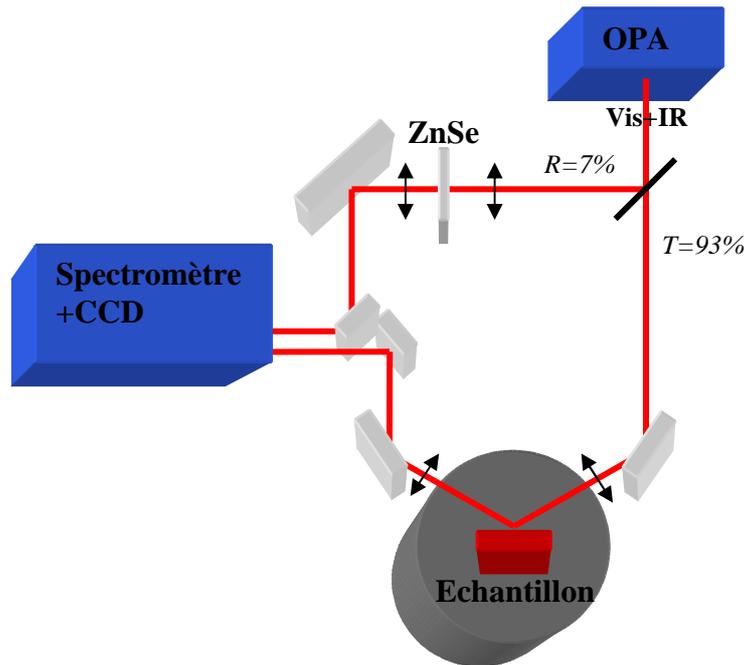


Figure 3.18 : Trajets des deux signaux de mesure sur l'échantillon et sur la référence depuis l'OPA jusqu'au spectromètre.

Les deux régions d'intérêts (ROI) sont ajustées pour enregistrer simultanément les deux signaux. Sur la **Figure 3.19** est présentée une acquisition sur l'ensemble du capteur (mode « full chip ») avec l'IR centré autour de 2000 cm^{-1} . L'axe horizontal est celui des longueurs d'onde SFG et le décalage sur l'axe vertical correspond à un décalage vertical sur la fente d'entrée. Nous distinguons clairement deux faisceaux sur le haut de l'image. Le plus fin (verticalement) correspond au signal de SFG détecté dans ce cas sur GaAs(111) et le plus large correspond au signal de référence obtenu en transmission de la lame de ZnSe. La plus grande extension verticale du signal de référence sur la caméra est due à un défaut du réglage de recollimation du faisceau SFG de la référence. Les raies d'absorption observées dans la partie gauche des signaux sont dues à l'absorption par la vapeur d'eau sur le trajet optique entre l'OPA et l'échantillon.

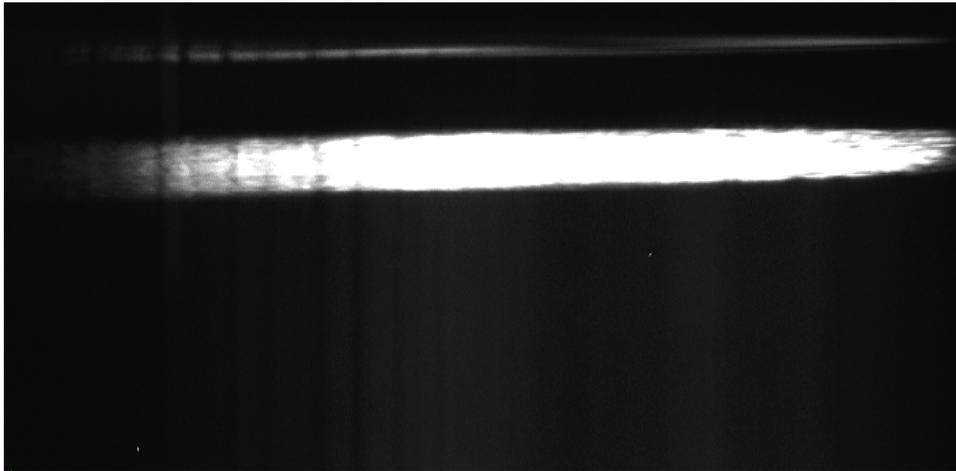


Figure 3.19 : Affichage des deux signaux sur la caméra. Le signal du haut correspond à la réponse de l'échantillon (en l'occurrence GaAs), et celle du bas correspond à la référence (ZnSe). Sur cet exemple, le cristal de BBO de l'OPA était légèrement dérégulé pour produire des impulsions plus intenses et spectralement larges, ce qui induit une double bosse dans le spectre IR.

Nous avons étudié l'efficacité de cette mesure en tant que référence spectrale et référence en intensité en comparant l'évolution des spectres signal et référence au cours du temps (**Figure 3.20**). La **Figure 3.20** indique que la corrélation de l'intensité globale du spectre est bonne. En revanche, on observe qu'il n'en est pas de même de la corrélation spectrale, qui n'est pas tout à fait satisfaisante. Nous attribuons ceci au fait que la SFG de volume réalisée dans ZnSe est affectée par des effets spectro-temporels lors de la propagation en volume, qui se manifestent notamment dans la **Figure 3.20.a** par le fait que les raies d'adsorption par l'eau atmosphérique n'ont pas la même intensité dans ZnSe et sur GaAs. Il est d'ailleurs nécessaire de limiter l'intensité des lasers dans ZnSe, faute de quoi d'autres processus que la SFG perturbent également l'enveloppe du signal mesuré.

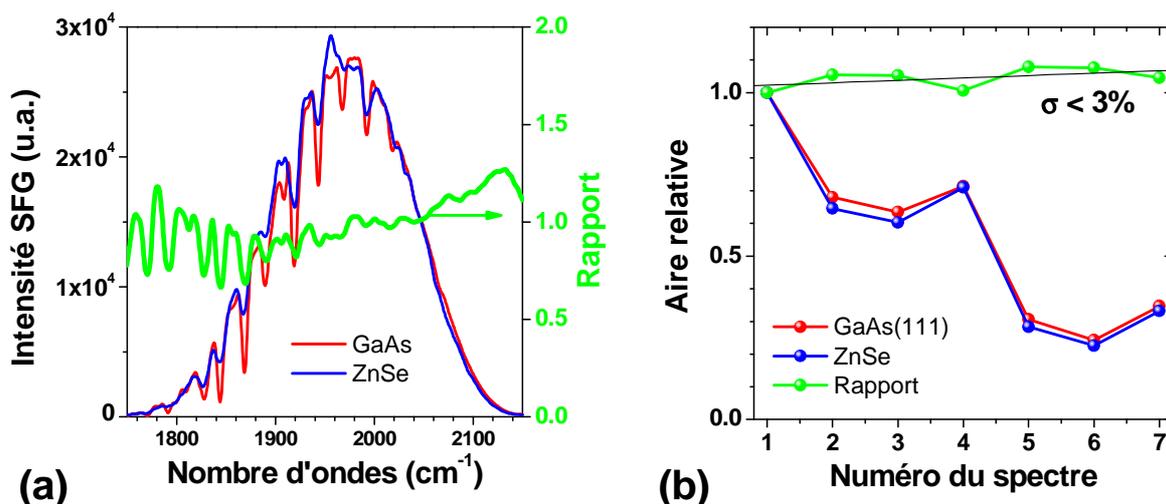


Figure 3.20 : (a) mesure simultanée des spectres de GaAs et de ZnSe. La courbe verte représente le rapport entre les deux spectres : on observe que la normalisation est fortement perturbée par la présence des raies d'absorption de l'eau. (b) Evolution de l'aire globale des spectres de l'échantillon (GaAs) et de la référence (ZnSe), et rapport des deux sur sept acquisitions pendant lesquelles on a fait varier fortement l'intensité des spectres.

3.6 Traitement des données

Lors du traitement des données obtenues à la suite des expériences de spectroscopie de SFG, plusieurs étapes sont nécessaires avant d'aboutir aux spectres vibrationnels finaux. Tout d'abord, il faut calibrer la gamme de fréquences SFG en fréquences IR. La deuxième étape consiste à soustraire la contribution de la lumière ambiante mesurée en début d'expérience comme indiqué précédemment. La contribution des raies d'absorption de la vapeur d'eau peut également être soustraite. La troisième étape, si nécessaire, consiste à normaliser chaque spectre SFG en intensité en utilisant le spectre de référence de ZnSe. La dernière étape consiste à déconvoluer les bandes vibrationnelles des molécules adsorbées sur nos échantillons de la contribution non-résonante.

3.6.1 Calibrage de la fréquence

Il faut d'abord régler la longueur d'onde centrale du spectromètre à la longueur d'onde désirée ($\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$ pour CO). Pour cela nous utilisons un échantillon de GaAs comme référence. L'absorption de l'eau en phase gazeuse sur le trajet optique entre l'OPA et

l'échantillon, qui creuse le spectre IR, permet de calibrer directement le spectre SFG en longueur d'onde IR (**Figure 3.21**), ce qui nous donne une calibration absolue.

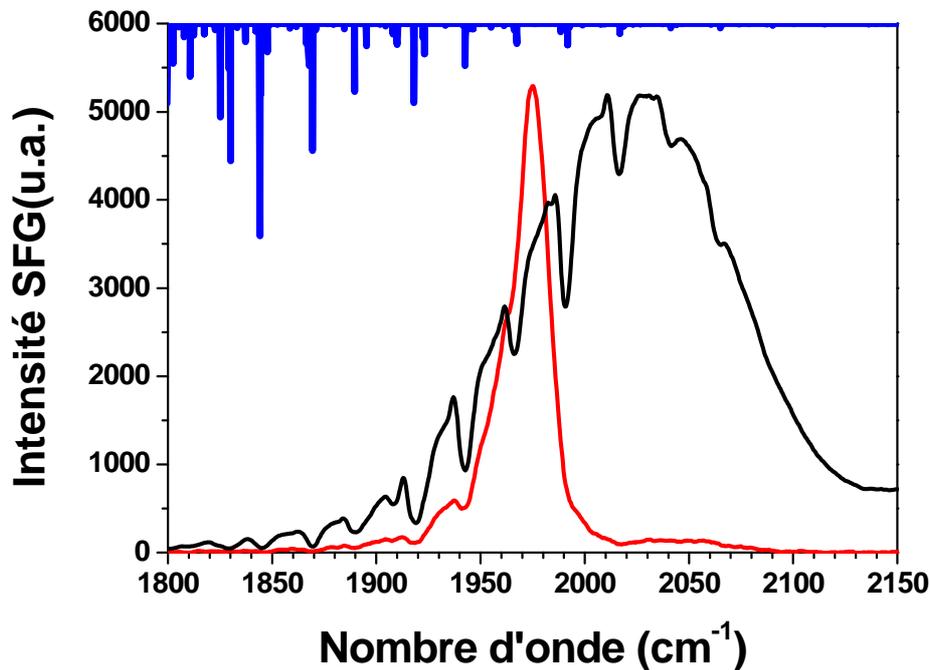


Figure 3.21 : Effet de l'absorption de l'eau sur le spectre non-résonant de GaAs(111) (noir) et le spectre résonant de CO sur des nanoparticules de Pd (rouge). En bleu et en échelle inverse est représenté le spectre d'absorption de la vapeur d'eau.

3.6.2 Suppression des bandes d'absorption de la vapeur d'eau et normalisation

L'absorption de la vapeur d'eau dans le spectre IR présente l'avantage, comme nous venons de le voir (cf. § 3.5.1), d'ajuster très précisément l'échelle des longueurs d'onde, mais elle déforme les spectres et il faut donc la supprimer. Il existe deux solutions à ce problème. La première est expérimentale. Elle consiste à purger le trajet optique de l'IR pour supprimer au maximum l'absorption de l'eau. La seconde est numérique. Le traitement numérique est réalisé à l'aide d'une interface réalisée sous Labview par Aimeric Ouvrard.

Ce programme utilise le spectre d'absorption de l'eau qu'il convolue avec le spectre du laser VIS (notre fonction d'appareil). Le spectre SFG est ensuite divisé par ce spectre. Dans ce programme, plusieurs paramètres sont automatiquement ajustés pour supprimer au mieux les raies d'absorption de l'eau. Ces paramètres sont la longueur du trajet optique, la concentration de la vapeur d'eau (ou taux d'humidité ambiant) ainsi que trois paramètres définissant la forme spectrale du laser visible. Le programme ajuste ces différents paramètres

pour produire un spectre SFG débarrassé au mieux de l'absorption de l'eau. Un exemple est présenté sur la **Figure 3.22**. Nous constatons que les raies de l'eau peuvent être pratiquement supprimées. Toutefois, un lissage du spectre est nécessaire afin de supprimer les résidus ou artefacts générés par le programme lors de la division des spectres.

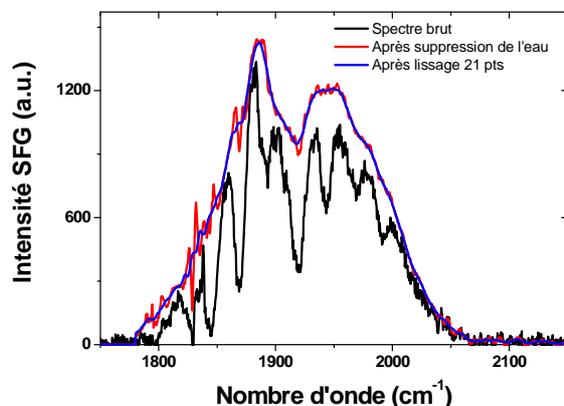


Figure 3.22 : Spectres SFG : brut (noir), après suppression de l'absorption de l'eau (rouge), et après lissage par moyenne glissante sur 21 points (bleu). Ce lissage permet de supprimer les artefacts générés par la suppression des raies de l'eau.

Ce programme réalise également les autres opérations de traitement : il supprime le signal de fond et normalise les spectres grâce aux mesures de référence traitées en parallèle (**Figure 3.23**). Enfin, il permet de visualiser les données et de les exporter regroupées lors d'expériences nécessitant une série de spectres.

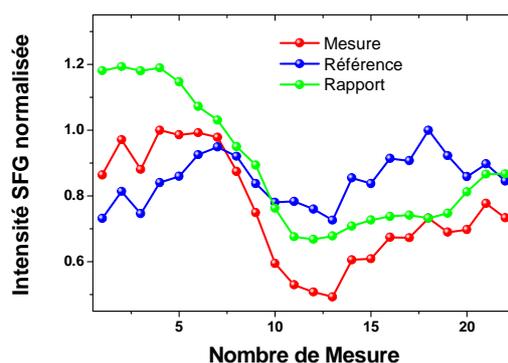


Figure 3.23 : Exemple d'un traitement de données : intensité globale de SFG au cours du temps lors d'une expérience de réadsorption de CO où un signal non-résonant provenant de la surface disparaît à mesure que la couverture en CO augmente. La suppression des fluctuations d'intensité du laser permet de mettre plus clairement en évidence l'évolution du signal SFG dans cette expérience où une compétition entre deux effets opposés donne lieu à une diminution suivie d'une augmentation du signal.

3.7 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre j'ai défini quelques concepts permettant d'appréhender l'optique non-linéaire d'ordre 2 et de comprendre son application en spectroscopie pour sonder des surfaces. Dans la deuxième partie, j'ai présenté la spectroscopie de somme de fréquences et ai montré son intérêt pour obtenir des informations sur la structure d'une interface ou sur la conformation et l'orientation de molécules adsorbées. J'ai abordé les aspects spectro-temporels de la SFG femtoseconde, permettant de réaliser une spectroscopie résolue en temps à l'échelle de la centaine de femtosecondes. Dans la troisième partie de ce chapitre j'ai présenté en détail notre chaîne laser femtoseconde ainsi que le montage optique qui nous permet de générer la SFG. La mise en place d'une voie de référence nous permet de compenser efficacement les fluctuations d'intensité du système laser au cours du temps. L'effet de l'absorption du faisceau IR par l'eau atmosphérique est compensé par un traitement numérique. L'efficacité de ce traitement n'est pas parfaite lorsque l'absorption dépasse environ 50 %.

Bibliographie :

- [1] Y. R Shen. *Surf. Sci.* 299/300, 551 (1994)
- [2] G. L Richmond. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 52, 357 (2001)
- [3] G. A. Somorjai, G. Rupprechter. *J. Phys. Chem. B*, 103, 1623 (1999)
- [4] B. Bourguignon, W. Zheng, S. Carrez, A. Ouvrard, F. Fournier, and H. Dubost. *Phys. Rev B*, 79, 125433 (2009)
- [5] G. Rupprechter. *Advances in Catalysis*, vol. 51, p. 133 (2007)
- [6] S. K. Shaw, A. Lagutchev, D. D. Dlott, A. A. Gewirth. *J. Phys. Chem. C* 113 2417 (2009)
- [7] C. Humbert, B. Busson, C. Six, A. Gayral, M. Gruselle, F. Villain, A. Tadjeddine. *J. Electroanalytical Chemistry* 621 314 (2008)
- [8] S. V. Le Clair, K. Nguyen, Z. Chen. *J. Adhesion* 85 484 (2009)
- [9] L. Dreesen, Y. Sartenaer, C. Humbert, A.A. Mani, C. Methivier, C.M. Pradier, P.A. Thiry, A. Peremans. *Chem. Phys. Chem* 5 1719 (2004)
- [10] X. Y. Chen, Z. Chen. *Biochimica Et Biophysica Acta-Biomembranes* 1758 1257 (2006)
- [11] R. B. Hall, J. N. Russell, J. Miragliotta, P. R. Rabinowitz. In *Chemistry and Physics of Solid Surfaces*; Vanselow, R., Howe, R. Eds. *Springer Series in Surface Science; Springer: Berlin*, Vol. 22, p 87 (1990)
- [12] P. S. Cremer, B. J. McIntyre, M. Salmeron, Y. R. Shen, G. A. Somorjai. *Catal. Lett.* 34, 11 (1995)
- [13] C. Klunker, M. Balden, S. Lehwald, W. Daum. *Surf. Sci.* 360, 104 (1996)
- [14] A. Bandara, S. Dobashi, J. Kubota, K. Onda, A. Wada, K. Domen, C. Hirose, S. Kano. *Surf. Sci.* 387, 312 (1997)
- [15] H. Harle, A. Lehnert, U. Metka, H. R. Volpp, L. Willms, J. Wolfrum. *J. Chem. Phys. Lett.* 293, 26 (1998)
- [16] T. Dellwig, G. Rupprechter, H. Unterhalt, H.-J. Freund. *Phys. Rev. Lett.* 85, 776 (2000)
- [17] S. Baldelli, A. S. Eppler, E. Anderson, Y. R. Shen, G. A. Somorjai. *J. Chem. Phys.* 113, 5432 (2000)
- [18] M. Bonn S. Funk, Ch. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf G. *Ertl. Science* 285, 1042 (1999)
- [19] I. M. Lane, David A. King, Zhi-Pan Liu, H. Arnolds. *Phys. Rev. Lett.* 97, 186105 (2006)
- [20] F. Fournier, W. Q. Zheng, S. Carrez, H. Dubost, B. Bourguignon. *J. Chem. Phys* 121, 4839 (2004)
- [21] Thèse de doctorat de Frédéric Fournier, Université Paris-Sud (2003)
- [22] H. L. Zhang, S. D. Evans, K. Critchley, H. Fukushima, T. Tamaki, F. Fournier, W. Zheng, S. Carrez, H. Dubost, B. Bourguignon. *J. Chem. Phys.* 122, 224707 (2005)
- [23] L. Dresson, C. Humbert, M. Celebi, J. J. Lemaire, A. A. Mami, P. A. Thiry, A. Peremans. *App. Phys B* 74, 62 (2002)
- [24] P. Guyot-Sionnest. *Phys. Rev. Lett.* 66 1489-1492 (1991)
- [25] A. N. Bordenyuk, H. Jayathilake, A. V. Benderskii. *J. Phys. Chem B.* 109, 15941 (2005)
- [26] W. G. Roeterdink, J. F. M. Aarts, A. W. Kleyn, M. Bonn. *J. Phys. Chem. B* 108 14491 (2004)
- [27] G. Q. Lu, A. Lagutchev, D. D. Dlott, A. Wieckowski. *Surf. Sci.* 58, 3(2005)
- [28] S. Roke, O. Berg, J. Buitenhuis, A. van Blaaderen, M. Bonn, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 103 13310 (2006).
- [29] S. Westerberg, C. Wang, K. Chou, G.A. Somorjai. *J. Phys. Chem B.* 108 6374 (2004)

- [30] S. K. Shaw, A. Lagutchev, D. D. Dlott, A. A. Gewirth. *Analytical Chem.* 81 1154 (2009)
- [31] A. L. Harris, L. Rothberg, L. Dhar, N. J. Levinos, L. H. Dubois. *J. Chem. Phys* 94 2438 (1991)
- [32] B. Busson, A. Tadjeddine. *J. Phys. Chem C.* 113, 21895 (2009)
- [33] A. Lagutchev, S. H Hambir and D.D. Dlott. *J. Phys. Chem C.* 111, 13645 (2007)
- [34] H. Arnolds, M. Bonn. *Surf. Sci. Rep.* 65, 4566 (2010)
- [35] E.W. M. vanderHam, Q. H. F. Vreken, E. R. Eliel. *Opt. Lett.* 21 1448 (1996)
- [36] L. J. Richter, T. P. Petrali-Mallow, J.C. Stephenson. *Opt. Lett.* 23 1594 (1998)
- [37] T. Maeda, T.A. Ishibashi. *Applied Spectroscopy* 61 459 (2007)
- [38] A. B. Sugiharto, C.M. Johnson, H.B. De Aguiar, L. Alloatti, S. Roke. *App. Phys. B.* 91 315 (2008)
- [39] A. M. Weiner. *J. Opt Soc. Am B.* 5, 8 (1988)

**4 La spectroscopie vibrationnelle SFG
pour étudier l'interaction entre
molécules et nanoparticules de palladium**

4.1 Introduction

L'objet des expériences présentées dans ce chapitre est de mettre en évidence les différents sites d'adsorption de molécules de CO sur des nanoparticules de palladium, puis d'étudier l'effet de taille des nanoparticules sur la fréquence de vibration interne de CO. Nous mettrons en évidence les modifications du couplage entre CO et les nanoparticules. Les détails de la croissance sous UHV des nanoparticules de Palladium épitaxiées sur un film mince de MgO déposé sur Ag(100) ont été donnés dans le **Chapitre 2** (cf. § 4.3 et 4.7) : le choix du film de MgO a pour conséquence que nos nanoparticules exposent sur le dessus des facettes « larges » de Pd(100), avec des facettes latérales orientées (111) de hauteur très réduite (seulement quelques plans atomiques pour nos plus petites tailles) (**Table 2.3**). La technique de détection de CO est la spectroscopie par somme de fréquences (SFG) que nous avons détaillée dans le Chapitre 3 (cf. § 3.3).

Dans la première partie de ce chapitre je présenterai les résultats disponibles dans la littérature sur l'adsorption de CO sur le palladium. Dans la deuxième partie je présenterai les résultats de spectroscopie SFG concernant l'effet de la taille des nanoparticules et de leur taux de couverture en CO sur la fréquence de vibration interne des adsorbats. Ensuite, j'expliquerai ces observations à l'aide d'un modèle d'interaction dipolaire entre les molécules de CO. Finalement quelques résultats sur la co-adsorption de CO et O₂ seront présentés avant de conclure.

4.2 Adsorption de CO sur le palladium

4.2.1 Modes de vibration du CO adsorbé

Différents modes de vibration apparaissent quand CO est adsorbé, et la vibration interne de CO est perturbée par la création de la liaison covalente entre CO et la surface. Ces modes sont représentés sur la **Figure 4.1**. Dans notre étude nous détectons CO par sa vibration interne (1820–2110 cm⁻¹), la seule accessible par SFG pour des raisons instrumentales. Les autres modes à plus basses fréquences ne sont pas accessibles actuellement avec un OPA. Ces modes ont une fréquence de ≈ 500 cm⁻¹ pour la rotation frustrée et la vibration substrat-adsorbat, et de ≈ 50 cm⁻¹ pour la translation frustrée. S'ils ne sont pas directement accessibles, leur effet sur la vibration interne est observable

spectroscopiquement en fonction de la température [1], ainsi que dans les expériences pompe-sonde [2, 3]. Ceci sera discuté dans le **Chapitre 5**.

Lors de l'adsorption de CO sur une surface de Palladium, la fréquence de vibration interne de la liaison C-O est fortement modifiée, passant de 2163 cm^{-1} en phase gazeuse à une valeur variant de 1820 à 2110 cm^{-1} suivant la nature du site d'adsorption (principalement suivant le nombre d'atomes métalliques auxquels est lié CO, **Figure 4.2**). Cette perturbation reflète le changement de l'énergie potentielle de la liaison CO induit par la chimisorption. Celle-ci se produit principalement par un transfert d'électron de la plus haute orbitale moléculaire occupée (« HOMO ») 5σ de CO vers le métal, ainsi que par une rétro-donation d'électron du métal vers la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (« LUMO ») $2\pi^*$, qui est anti-liante. L'affaiblissement de la liaison C-O induit une diminution du puits de potentiel correspondant à la vibration interne de CO, et donc un décalage de la fréquence de vibration vers le rouge. La littérature montre que les sites ternaires ($\approx 1820\text{-}1890\text{ cm}^{-1}$), pontés ($\approx 1900\text{-}1990\text{ cm}^{-1}$) ou linéaires ($\approx 2100\text{ cm}^{-1}$) se trouvent toujours à peu près à la même fréquence sur tous les métaux, alors que le site le plus stable dépend du métal : il n'y a donc pas une relation univoque entre fréquence et énergie d'adsorption. Ceci n'est pas choquant puisque l'énergie de la liaison CO et l'énergie d'adsorption (liaison surface – CO) sont deux choses différentes.

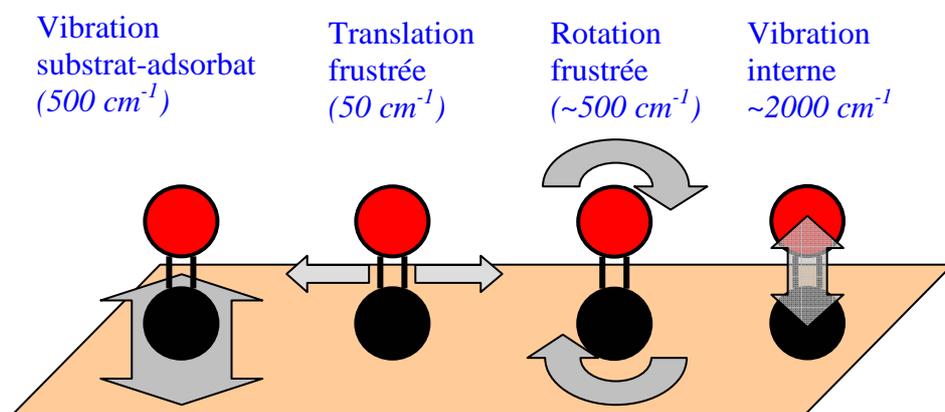


Figure 4.1 : Modes de vibration de la molécule de CO adsorbée. Lors de l'adsorption, les degrés de liberté de translation et de rotation ne sont plus libres et donnent lieu à des modes de vibration « frustrés » à cause de la liaison chimique avec la surface qui fait intervenir des orbitales moléculaires centrées principalement sur l'atome de carbone.

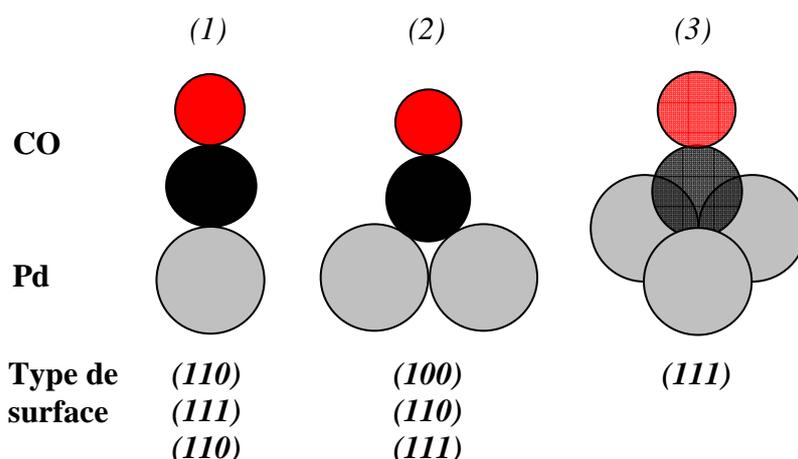


Figure 4.2 : Différents sites d'adsorption de CO sur la surface de palladium. (1) Site d'adsorption linéaire (on-top en anglais). La fréquence de vibration interne est autour de $\approx 2100 \text{ cm}^{-1}$. (2) Site ponté (bridge) entre ≈ 1900 et $\approx 1990 \text{ cm}^{-1}$. (3) Site ternaire entre 1820 et 1890 cm^{-1} . Sous chaque type de site figure le type de surface sur lequel ils peuvent être rencontrés [4].

4.2.2 Sites et phases d'adsorption connus de CO sur Pd

Lors de l'adsorption de CO sur une surface, la molécule réalise une liaison covalente avec un ou plusieurs atomes du support suivant la nature chimique, l'orientation cristalline, la température de la surface et sa couverture en CO. De nombreuses études ont été menées dans le but de comprendre l'adsorption et l'oxydation de CO sur des monocristaux de palladium. La fréquence du mode de vibration interne de CO dépend du taux de couverture en CO, du ou des sites d'adsorption occupés, de la structure d'adsorption et de la température de la surface. Dans cette partie je vais détailler l'adsorption des molécules de CO sur deux types de monocristaux de Pd, l'un orienté (111) et l'autre (100). Je traiterai par la suite le cas des nanoparticules.

L'adsorption de CO/Pd(111) a été étudiée par de nombreuses équipes [5, 6-11]. A faible taux de couverture ($\theta < 0,33 \text{ ML}$), CO s'adsorbe uniquement sur le site ternaire suivant une phase d'adsorption $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, la surface étant occupée par des îlots 2D qui coalescent à $0,33 \text{ ML}$ (Figure 4.3). La fréquence interne varie d'environ 1820 cm^{-1} pour la couverture nulle jusqu'à environ 1890 cm^{-1} . Pour une couverture comprise entre $0,33$ et $0,5$

ML, CO s'adsorbe sur des sites pontés suivant une série de phases d'adsorption désignées par $c(\sqrt{3} \times n)$ rect où n est un nombre impair [9].

Entre 0,33 et 0,5 ML, la fréquence de CO varie de 1880 à 1920 cm^{-1} . A la demi couverture CO s'adsorbe sur des sites pontés (1920 cm^{-1}) et linéaires (2090 cm^{-1}) suivant une phase $c(4 \times 2)$. Au taux de couverture le plus élevé ($\theta = 0,75$ ML), obtenu à haute pression (100 mbar, 300 K) ou basse température (10^{-6} mbar, <150 K) CO s'adsorbe sur des sites ternaires et linéaires. Les fréquences correspondantes sont respectivement d'environ 1895 cm^{-1} et 2110 cm^{-1} .

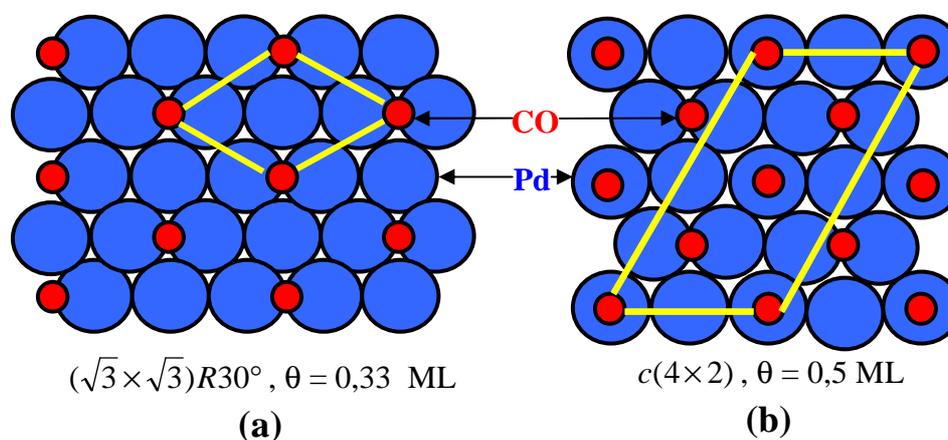


Figure 4.3: Deux des trois principales phases d'adsorption de CO/Pd(111), $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ à 0,33 ML (a) et $c(4 \times 2)$ à demi couverture (b).

Donc, après la phase d'adsorption « naturelle » dans la structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ qui occupe une fraction grandissante de la surface jusqu'à saturation à 0,33 ML, une phase de compression de la couche de CO se produit de 0,33 ML à 0,75 ML, avec une structure qui change progressivement, caractérisée par un paramètre de maille de plus en plus faible et des sites occupés par CO qui ne sont pas nécessairement les plus stables à taux de couverture nulle. Au cours de la compression, l'énergie d'adsorption diminue très fortement. Le taux de couverture maximal ne peut être atteint à température ambiante qu'en présence d'une pression élevée de CO, le taux d'adsorption compensant alors le faible temps de séjour des molécules. L'abaissement de l'énergie d'adsorption – c'est à dire de la stabilité de CO sur la surface – est dû au fait que l'interaction latérale entre molécules de CO, qui est attractive quand la phase

est non comprimée, devient répulsive dans la phase comprimée. L'augmentation du taux de couverture sur la surface fait augmenter la fréquence interne de CO pour chaque type de site. La relation entre fréquence et couverture est résumée dans le **Tableau 4.1**.

L'évolution du site d'adsorption et de la fréquence de CO/Pd(100) est également bien connu, et plus simple, que dans le cas du Pd(111) [4, 12]. Sur Pd(100) on n'observe que des sites ponté jusqu'à la compression. Les études du groupe de Bradshaw sur l'adsorption de CO/Pd(100) à 300 K montrent la présence d'un pic à 1890 cm⁻¹ à couverture nulle qui se décale vers les hautes fréquences avec l'augmentation du taux de couverture. Pour un taux de couverture inférieur à 0,5 ML, la phase d'adsorption du CO est $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ (**Figure 4.4**).

Couverture (ML)	Site(s) occupé(s)	Fréquence (cm ⁻¹)	Phase d'adsorption
0 – 0,33	Ternaire	1820 – 1890	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$
0,33 – 0,5	Ponté	1880 – 1920	$(\sqrt{3} \times n)Rect$
0,5	Ponté	1920	$c(4 \times 2)$
	Linéaire	2090	
0,5 – 0,75	Ponté	1920 – 1960	5 phases
	Linéaire	2090	
0,75	Ternaire	1895	(2×2)
	Linéaire	2110	

Tableau 4.1 : *Changement du site d'adsorption, de la fréquence interne de CO, et de la structure avec le taux de couverture sur Pd(111) [5, 6-11].*

Pour un taux de couverture de 0,5 ML, la saturation de la phase d'adsorption est atteinte et la fréquence des molécules de CO est autour de 1955 cm⁻¹. Lorsque la couverture est augmentée jusqu'à plus de 0,8 ML cette fréquence se décale jusqu'à près de 1990 cm⁻¹. La phase d'adsorption n'a pas clairement été déterminée, toutefois il a été suggéré qu'elle restait la même mais qu'il se produisait des compressions aux frontières de petits domaines $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ [12].

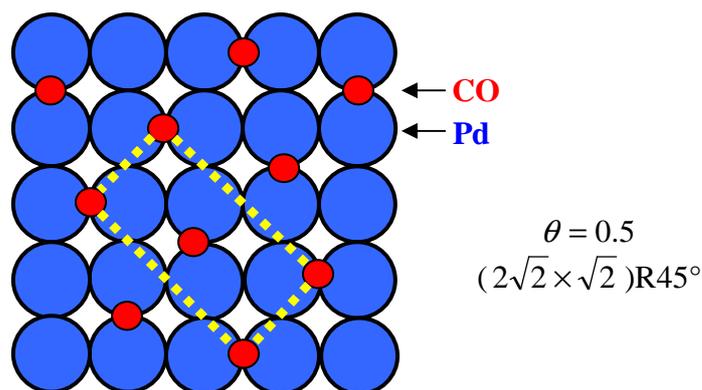


Figure 4.4 : Représentation de la phase d'adsorption de CO/Pd(100) à 0,5 ML. La structure $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ est la seule observée. La compression qui se produit à plus hauts taux de couverture se fait par insertion de zones très denses entre des domaines $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$.

Sur Pd(100), le décalage vers le bleu de la fréquence de CO sur les sites pontés avec l'augmentation de la couverture est continu et monotone. D'après les travaux de l'équipe de Bradshaw [4], cette augmentation est due à deux contributions : (i) l'augmentation des interactions dipolaires entre CO (qui sont toujours présentes quel que soit le substrat et son orientation cristallographique), et (ii) la diminution de l'interaction chimique entre CO et la surface (qui fait augmenter la fréquence). Pour séparer expérimentalement ces deux contributions, des expériences de co-adsorption de deux isotopes de CO en proportions variables de 0 à 100 % ont été réalisées. En effet, les deux isotopes présentent la même interaction avec la surface. Par contre, leurs fréquences de vibration interne étant différentes, le couplage vibrationnel entre eux est nul. On peut donc mesurer leur fréquence à saturation sans la contribution du couplage dipolaire. La mesure des fréquences en fonction de la proportion des deux isotopes permet donc de séparer les contributions de l'interaction dipolaire et de l'interaction CO-surface.

Les interactions dipolaires sont dues aux couplages vibrationnels entre les molécules de CO adsorbées sur le même type de site et ayant donc la même fréquence de vibration. A mesure que le taux de couverture augmente, la distance entre les molécules se réduit, conduisant à une interaction dipolaire plus forte (en $1/r^3$) qui augmente le décalage de la fréquence vers le bleu. La variation de la fréquence induite par la contribution chimique est interprétée par Bradshaw comme suit : lorsque le taux de couverture augmente, la rétro-donation d'électron du métal vers CO diminue car il y a moins de densité d'états du métal par

molécule de CO, et donc « compétition » entre les CO. Ceci contribue à diminuer l'énergie d'adsorption, et conduit à renforcer la liaison C-O interne (moins d'électrons dans une orbitale anti-liante pour CO). La vibration interne revenant dans un état moins perturbé, sa fréquence se décale vers celle du gaz, c'est à dire vers le bleu. Ces deux effets, dipolaire et chimique, contribuent dans le même sens au décalage de la fréquence avec l'augmentation de la couverture en CO.

4.2.3 Cas des nanoparticules de Palladium

Dans le cas des nanoparticules, les molécules peuvent s'adsorber sur les facettes (100) ou (111) ainsi que sur les sites d'arêtes et d'angles. Les arêtes sont analogues aux marches des monocristaux (mais tout de même différentes car elles séparent des plans d'orientations (111) et (100), au contraire des marches qui séparent des terrasses de même orientation). La contribution de sites de défauts peut aussi apparaître, car les nanoparticules présentent a priori beaucoup plus de défauts que les monocristaux. Dans le cas d'un monocristal on appelle défauts tous les sites autres que les terrasses : les bords de marche sont des défauts. Dans le cas des nanoparticules, les arêtes ne sont pas des défauts, mais des sites inhérents à la forme finie des nanoparticules (**Figure 4.5**). Les défauts des nanoparticules sont des sites dus aux imperfections de la forme : par exemple des bords d'arête non rectilignes.

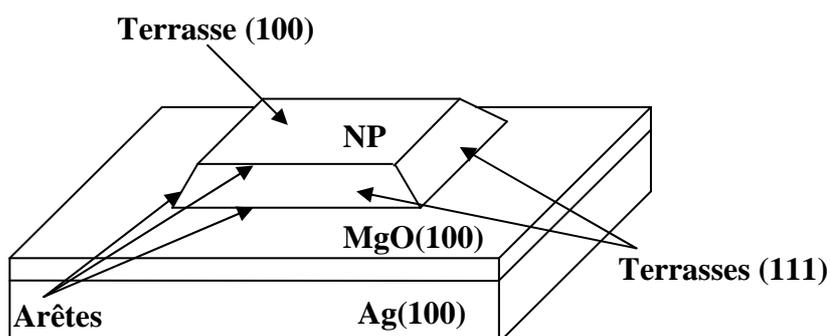


Figure 4.5 : *Forme idéale des nanoparticules. Les différents sites d'adsorption des molécules de CO sur les particules de Pd/MgO/Ag(100) se situent sur les facettes (100) et (111) et sur les arêtes aux interfaces entre facettes et avec le support.*

Compte tenu de la forme aplatie généralement observée pour les nanoparticules épitaxiées, les facettes les plus grandes sont celles situées au sommet de la nanoparticule. Leur structure dépend de celle de la couche d'oxyde sous-jacente, puisqu'il y a épitaxie. Dans le cas de nanoparticules de Pd/Al₂O₃/Ni₃Al(111), la morphologie des nanoparticules est dominée par une facette (111) parallèle au substrat avec une moindre contribution des facettes latérales (100), comme nous le montre la **Figure 4.6**. Dans les études de Freund et Bäumer [13, 14, 15] par SFG picoseconde et IRAS, on n'observe jamais la structure la plus dense (sites linéaires et ternaires) sur les facettes (111) des nanoparticules, seulement la combinaison des sites linéaires et pontés. La bande des sites pontés est beaucoup plus large que sur le monocristal à 190 K, et la fréquence des molécules de CO varie suivant l'état « rugueux » ou non des particules, suggérant qu'une partie des CO en sites pontés se trouve sur des défauts dans le cas des particules rugueuses. Dans la référence [6] les particules rugueuses ont été épitaxiées à 190 K et le Pd(100) « rugueux » a été obtenu par bombardement ionique. La bande des sites linéaires vers 2100 cm⁻¹ est d'autant plus intense que les particules sont rugueuses, et est donc attribuée en partie à l'adsorption de CO sur des sites de défauts. En résumé, les spectres de CO adsorbé sur des nanoparticules de Palladium sur film d'oxyde d'alumine montrent de nettes différences avec ceux du monocristal de Pd(111). Les raies sont plus larges, la structure la plus dense n'arrive pas à se développer, les intensités et les fréquences indiquent que beaucoup de molécules sont sur des sites de défauts, pontés et linéaires.

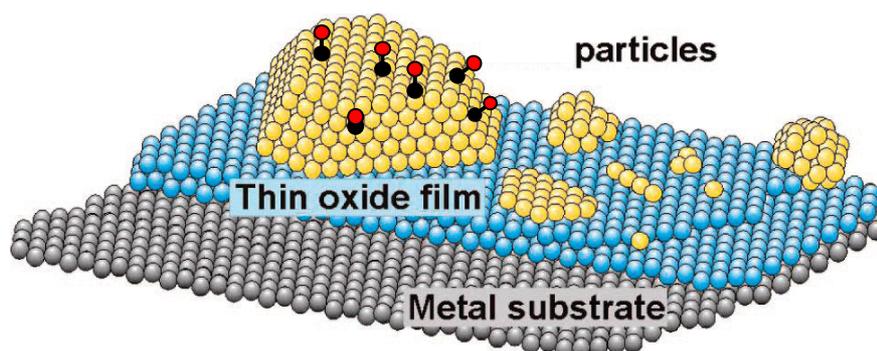


Figure 4.6. Cas d'une particule déposée sur couche mince d'oxyde. La figure montre la présence de plusieurs sites d'adsorption sur différentes facettes et arêtes. Figure prise de la référence [16].

Le système composé de nanoparticules de Palladium sur MgO(100), pour lequel la facette supérieure est orientée (100) (**Figure 4.5**), a également été étudié par spectroscopie

vibrationnelle FTIR sur des supports monocristallins [17-22, 44] et sur des poudres cristallines de MgO [23]. Dans les conditions UHV, il a été observé une bande à 1960 cm^{-1} (Figure 4.7), attribuée à CO sur les sites pontés de la facette (100), et une bande à 2050 cm^{-1} , attribuée à CO adsorbé sur des sites linéaires d'arêtes. L'augmentation du taux de couverture de CO fait augmenter la fréquence des sites pontés comme sur un monocristal [2]. Toutefois, il n'y a pas eu d'étude systématique du spectre de CO en fonction du taux de couverture de CO ni de la taille des nanoparticules.

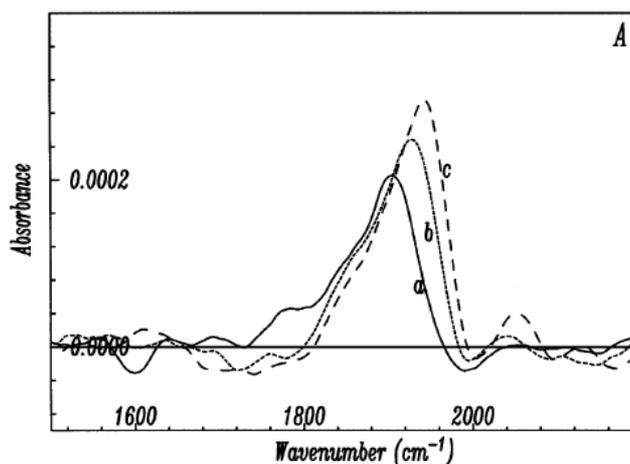


Figure 4.7 : Spectre FTIR de CO adsorbé sur des nanoparticules de palladium épitaxiées sur NaCl(100) [17]. (a) $P = 2,1 \cdot 10^{-8}$ mbar, (b) $P = 1,5 \cdot 10^{-7}$ mbar et (c) $P = 1,5 \cdot 10^{-6}$ mbar.

En résumé, nous nous attendons à observer sur nos nanoparticules de Pd / MgO(100) :

- CO en site ponté sur facette (100), qui devrait être très semblable à CO sur Pd(100) monocristallin. Ces sites sont certainement majoritaires
- CO en site ponté ou linéaire sur des facettes théoriquement (111), mais si étroites qu'on ne peut peut-être pas réellement parler de facette (111)
- CO dans des sites localisés sur les arêtes entre facettes (100) et (111), et entre facettes (111). Ces sites peuvent a priori être pontés ou linéaires
- CO sur des sites de défauts, qui peuvent être linéaires, pontés, ou ternaires

Les sites pontés de la facette (100) sont attendus dans la gamme $1890\text{-}1990\text{ cm}^{-1}$. Les sites linéaires d'arêtes sont attendus vers 2050 cm^{-1} . Les sites de défauts et les autres sites peuvent se trouver à des fréquences très diverses.

Nous allons maintenant présenter nos résultats expérimentaux en fonction du taux de couverture en CO et de la taille de nanoparticules par spectroscopie vibrationnelle SFG.

4.3 Étude de l'adsorption de CO sur des nanoparticules de Palladium par spectroscopie SFG

J'ai étudié l'adsorption de CO en deux temps : d'abord dans des conditions statiques, en fonction de la pression de CO dans la gamme de 10^{-9} à 10^{-4} mbar (je n'ai pas dépassé 10^{-4} mbar pour limiter la contamination de l'enceinte UHV), puis lors de la réadsorption de CO après un recuit des nanoparticules jusqu'à une température de 500 K environ. Je vais présenter les spectres SFG en fonction du taux de couverture en CO et de la taille des nanoparticules de Palladium.

4.3.1 Spectroscopie SFG au voisinage de la saturation en CO pour une taille de nanoparticules

Un spectre SFG de CO obtenu pour une épaisseur équivalente de palladium de 4 monocouches (ML) à une pression de CO de 10^{-4} mbar est présenté sur la **Figure 4.8**. Il montre la présence d'une bande étroite ($\approx 20 \text{ cm}^{-1}$) autour de 1985 cm^{-1} et d'une bande large très peu intenses entre 2020 et 2100 cm^{-1} . Ces observations correspondent à celles faites par FTIR [18, 19]. La fréquence et la largeur du pic intense sont très proches de celles de CO en site ponté près de la saturation en CO (structure comprimée) sur un monocristal de Pd(100). Ceci suggère que nos particules ont bien principalement une facette (100) bien ordonnée. Les bandes peu intenses correspondent à des sites linéaires qui peuvent se trouver sur des arêtes ou des défauts. La **Figure 4.9** montre un spectre SFG (de CO sur nanoparticules de palladium à la pression de 10^{-4} mbar) sur lequel un ajustement à l'**Equation 3.13** a été réalisé pour estimer la contribution des différents sites d'adsorption. Trois fréquences sont nécessaires pour rendre compte correctement des sites linéaires. Les fréquences sont 1986 cm^{-1} et 2048 , 2071 et 2103 cm^{-1} . La valeur de 1986 cm^{-1} à 10^{-4} mbar de CO correspond à un taux de couverture effectivement très proche de la saturation des facettes (100) à 300 K. Sur le monocristal de Pd(100), la fréquence de CO atteint 1990 cm^{-1} à la saturation ($\theta = 0,8 \text{ ML}$) [4]. Les fréquences des sites de terrasse (100) en fonction du taux de couverture seront discutées plus loin. La déconvolution montre que la contribution non-résonante provenant du substrat ou des nanoparticules est faible en comparaison à celle de CO (**Figure 4.9**). Elle n'est toutefois pas complètement nulle, car la forme du spectre ne peut être reproduite exactement

sans fond non résonant. Les fréquences, amplitudes et largeurs obtenues pour les différentes bandes sont données dans le **Tableau 4.2**.

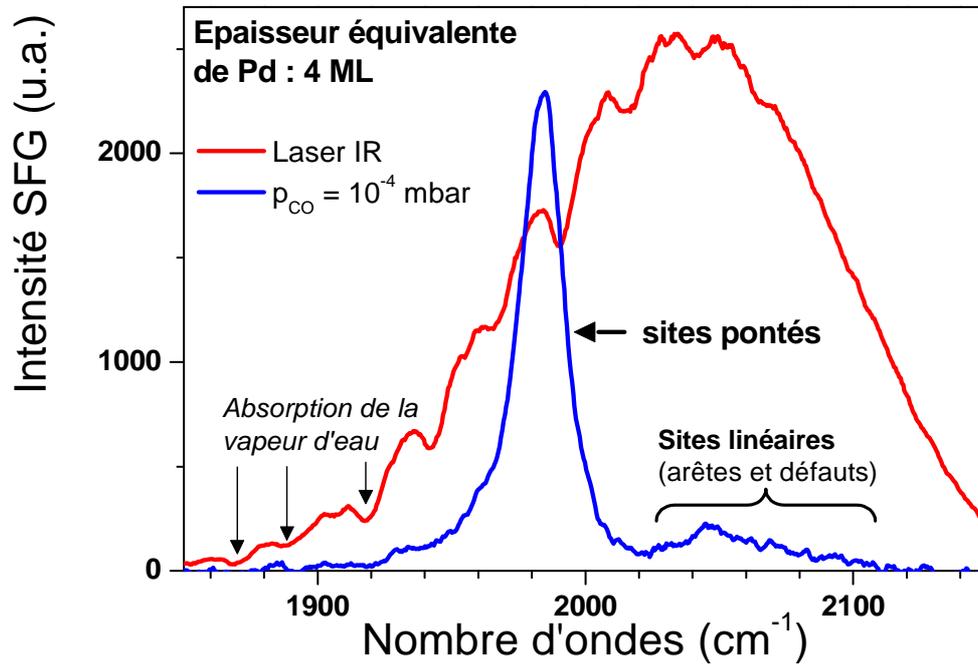


Figure 4.8 : Spectre SFG de CO sur des nanoparticules de palladium correspondant à l'épaisseur équivalente de 4 ML de Palladium sur 2 ML de MgO sur Ag(100). Le spectre rouge a été obtenu sur GaAs(111). Il permet de visualiser le profil d'intensité spectrale du laser IR. Celui-ci est perturbé par l'absorption de l'eau atmosphérique.

	ω_i (cm ⁻¹)	A_i (u.a.)	Γ_i (cm ⁻¹)
Site ponté	1986 ± 1	342 ± 0,2	10 ± 1
Site linéaire #1	2048 ± 1	76 ± 0,2	16 ± 1
Site linéaire #2	2071 ± 3	54 ± 0,2	20 ± 1
Site linéaire #3	2103 ± 3	59 ± 0,2	20 ± 1

Tableau 4.2 : Résultats de la déconvolution en Lorentziennes du spectre de la **Figure 4.8** avec l'**Equation 3.13**. ω_i fréquence, A_i amplitude, Γ_i demi largeur à mi-hauteur.

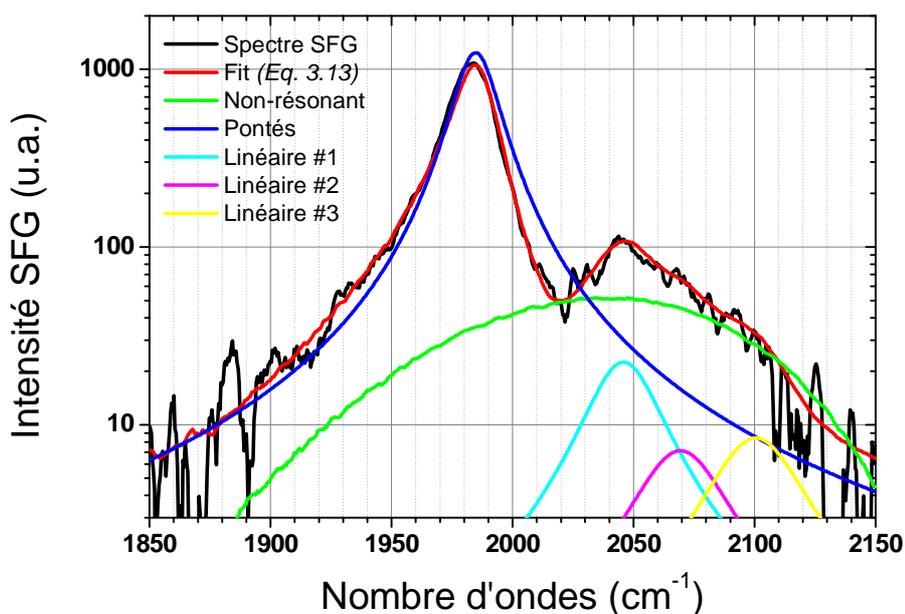


Figure 4.9 : Spectre SFG de la **Figure 4.8** (noir) et son ajustement (rouge) en échelle logarithmique, permettant de mieux mettre en évidence les sites linéaires (cyan, magenta et jaune) et la contribution non-résonante (vert). Les bandes pontés et linéaires sont déconvoluées grâce à la formule d'ajustement donnée dans l'**Equation 3.13**. Le déphasage entre le fond non-résonant et les bandes de CO vaut $20 \pm 5^\circ$.

Nous observons que la contribution des sites linéaires au signal SFG est 11 fois plus faible que celle des sites pontés. Comme l'intensité de SFG est proportionnelle au carré du nombre de molécules contribuant au signal (cf. **Chapitre 3**), le rapport du nombre de sites d'arêtes occupés par rapport au nombre de sites de facettes est de l'ordre de 3,3, à comparer au facteur 2,6 estimé au chapitre 2 (**Table 2.3**). Ce relativement bon accord n'est pas systématiquement observé en fonction de la taille, et nous sommes donc conduits à supposer que les sites linéaires ne correspondent pas uniquement aux arêtes : l'intensité des bandes des sites linéaires n'augmente pas significativement quand la taille de nos nanoparticules diminue. Or, le **Table 2.3** suggère que l'intensité relative de CO en site d'arête par rapport à CO en site de facette devrait augmenter d'un facteur 4 quand l'épaisseur équivalente varie de 4 ML à 0,5 ML de palladium. D'autre part, les intensités relatives des sites linéaires et de terrasse (100) varient suivant les échantillons, suggérant que l'intensité des sites linéaires correspond plus à la densité fluctuante de défauts d'un échantillon à l'autre, ce qui ne devrait pas être le cas si ces sites correspondaient uniquement aux arêtes de la forme « idéale » de pyramide tronquée. Enfin, on retrouve les sites linéaires sur la couche de nanoparticules coalescées (10 ML de palladium) : nous sommes donc conduits à conclure que les sites linéaires observés

correspondent plutôt à des défauts qu'à des arêtes bien définies. Si les bords des facettes étaient irréguliers (ce qui est très possible) alors les sites d'arête pourraient correspondre à une distribution extrêmement large de fréquences et à des sites aussi bien ternaires que pontés et linéaires, et donc à une intensité plus faible que prévue avec l'hypothèse d'arêtes bien définies. Il n'est pas exclu que le petit fond non résonant soit lié à une telle distribution de sites.

Il se pourrait aussi que les sites linéaires d'arête soient relativement peu intenses par rapport aux sites pontés parce qu'une partie des sites d'arête seraient des sites pontés ; la bande des sites pontés aurait une contribution des sites d'arête, comme sur les nanoparticules à facettes (111) sur film d'alumine : mais la bande des sites pontés a une très faible largeur (contrairement au cas des facettes (111) rapportées dans la littérature [6]), ce qui rend improbable le fait que deux types de sites y contribuent : les résultats exposés plus loin en fonction du taux de couverture en CO confirment que les sites pontés correspondent très majoritairement aux facettes (100).

Nous avons étudié par SFG l'effet de la pression de CO entre 10^{-9} et 10^{-4} mbar. Les spectres SFG sont effectués après que l'équilibre entre la phase adsorbée de CO et la phase gazeuse ait été atteint. Ceci est quasiment instantané aux pressions supérieures ou égales à 10^{-6} mbar, mais prend beaucoup de temps à 10^{-9} mbar. 1 ML est obtenue en 1 Langmuir (1 sec à 10^{-6} mbar) si le coefficient de collage est égal à 1, ce qui n'est pas le cas ici : le coefficient de collage diminue à mesure que le taux de couverture augmente [24]. Pour faire les mesures suffisamment rapidement, nous exposons donc la surface des nanoparticules à une dose d'environ 200 Langmuir à 10^{-6} mbar, et nous baissons ensuite la pression de CO jusqu'à la valeur souhaitée.

La **Figure 4.10** montre l'évolution du spectre SFG de CO adsorbé sur les nanoparticules de palladium d'une épaisseur équivalente de 4 ML en fonction de la pression de CO. On remarque un changement continu de la bande des CO en site ponté en fréquence et en intensité, tandis que les bandes de CO en site linéaire varient beaucoup moins, et de manière variable suivant les échantillons : ceci renforce l'attribution de la majorité de ces sites à des défauts plutôt qu'à des arêtes bien définies, et suggère qu'ils sont peu sensibles à la compression, ce qui est raisonnable : il est bien connu que les sites de défaut sont peuplés les premiers et servent de germes sur les monocristaux pour l'adsorption par îlots ; d'autre part la notion de compression a un sens à deux dimension et n'a pas de sens pour des défauts.

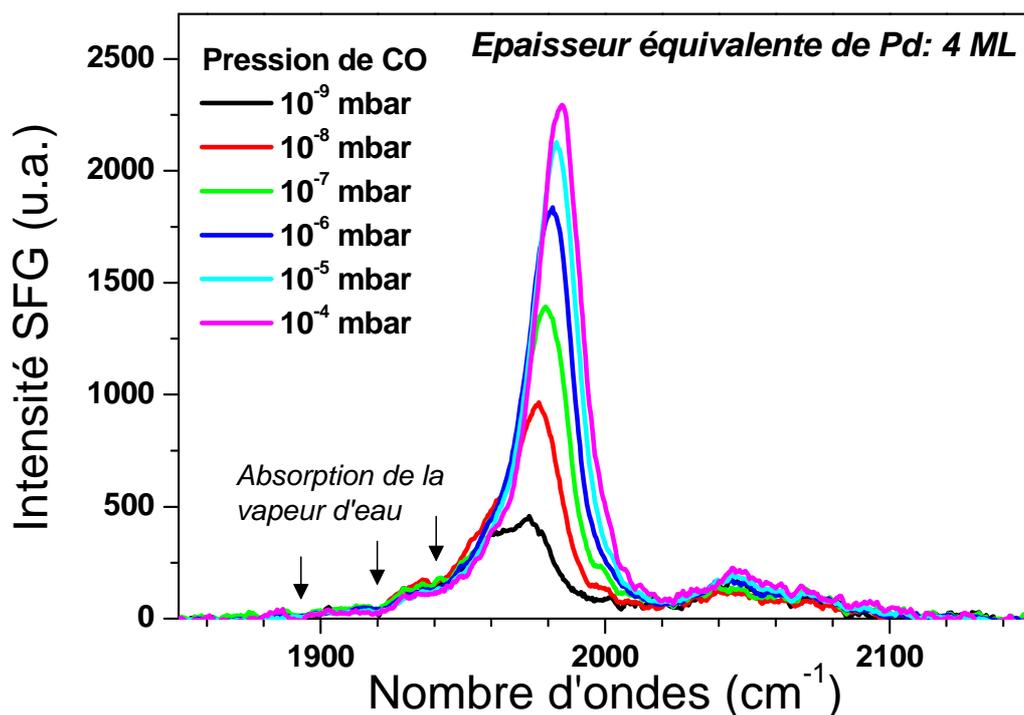


Figure 4.10 : Évolution de la bande de CO en site ponté en fonction de la pression de CO pour 4 ML Pd / 2 ML MgO / Ag(100).

La fréquence de CO en site ponté varie de 1970 cm^{-1} à 10^{-9} mbar à 1984 cm^{-1} à 10^{-4} mbar, c'est-à-dire augmente avec le taux de couverture, ce qui correspond au « blue shift » lié au couplage dipolaire bien connu, déjà observé sur des nanoparticules de palladium de taille 7,5 nm déposées sur du silicium [25], sur alumine [26], sur oxyde de titane [27], et sur des particules de palladium déposées sur MgO(100) monocristallin [18, 19, 22] et bien sûr sur les monocristaux d'orientation (100) et (111) comme rappelé plus haut [4]. Il nous faut comparer le décalage que nous observons ($1970 - 1984\text{ cm}^{-1}$) à celui rapporté pour les monocristaux de Pd(100), sur lesquels on observe une fréquence maximale un peu plus élevée ($\sim 1990\text{ cm}^{-1}$) et une fréquence minimale beaucoup plus basse ($\sim 1890\text{ cm}^{-1}$) [4] : cette grande différence résulte du fait que sur les facettes (100) nous sommes a priori dans une gamme de taux de couverture élevé, compris entre $> 0,5$ et $0,8$ ML, puisque la couverture complète de la surface est obtenue à $0,5$ ML (CO adsorbé étant stable à ce taux de couverture). La compression de CO ne commence qu'ensuite ; au-delà d'un taux de couverture de l'ordre de $0,6$ ML, l'augmentation du taux de couverture à 300 K n'est possible qu'en équilibre entre les phases gazeuse et adsorbée.

Pour déterminer le taux de recouvrement en fonction de la pression, nous nous sommes basés sur la comparaison entre les fréquences rapportées pour le monocristal [4] et nos mesures sur 10 ML de palladium (qui correspond à un film de Pd(100) épitaxié présentant des défauts certainement liés à la coalescence, puisque nous observons CO en site linéaire sur ces films). Nous supposons que le taux de couverture sur les facettes (100) à une pression donnée est indépendant de la taille des nanoparticules. Cette approximation conduit probablement à une erreur sur θ_{CO} , car l'énergie d'adsorption de CO diminue quand la taille des nanoparticules diminue [28] : or, dans la gamme de pression correspondant à la compression de la couche de CO, quand l'énergie d'adsorption diminue, le temps de séjour des molécules diminue, conduisant à un taux de couverture plus faible à une pression donnée. L'évolution de la fréquence de CO obtenue avec cette approximation, en fonction du taux de couverture pour l'épaisseur équivalente de 4 ML de palladium, ainsi que la largeur de la bande sont présentées sur la **Figure 4.11.a**. L'intensité SFG varie en fonction du taux de couverture de manière monotone dans la gamme de couverture accessible (**Figure 4.11.b**), alors que l'intensité en FTIR sur le monocristal de Pd(100) est constante au-delà de 0,5 ML [4]. Il n'est pas possible d'interpréter ce résultat, puisque le comportement de l'intensité FTIR lui-même n'a pas été interprété à notre connaissance. Le fait que les intensités FTIR et SFG diffèrent n'est pas impossible puisque la polarisabilité Raman intervient en SFG et pas en FTIR. D'autre part la largeur décroît de 35 à 20 cm^{-1} : ceci est également observé en FTIR, et traduit le fait que les phases très comprimées sont très ordonnées.

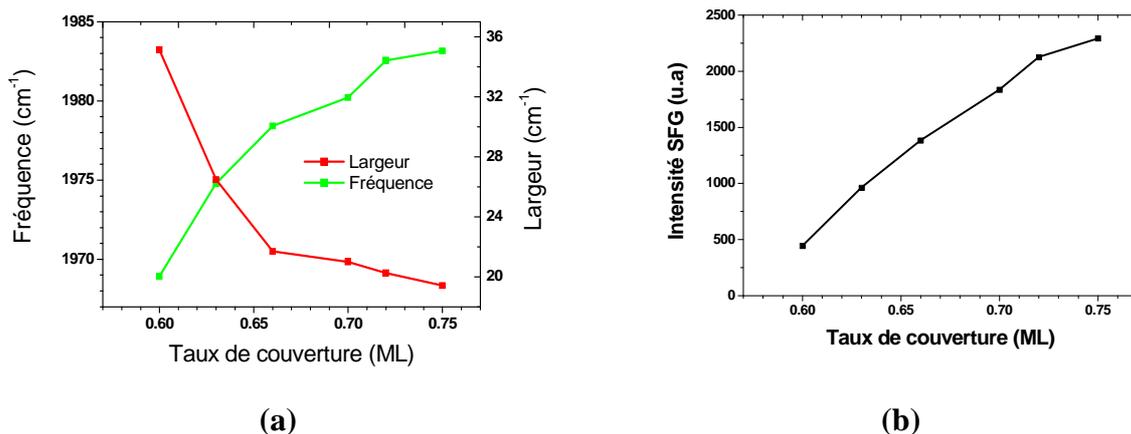


Figure 4.11 : (a) Dépendance de la fréquence du site ponté et de la largeur de la bande en fonction de la couverture en CO pour un dépôt de 4 ML de Palladium. (b) Dépendance de l'intensité des spectres SFG en fonction de la couverture en CO. Pour une pression de 10^{-9} à 10^{-4} mbar, le taux de couverture en CO varie de 0,6 à 0,75 ML.

4.3.2 Spectres de CO de $\theta = 0$ ML à la quasi saturation en fonction de la taille des nanoparticules

Nous montrons d'abord l'effet de taille sur les fréquences de CO dans la même gamme de taux de couverture ($\theta > 0,5$ ML) que ci-dessus, pour des épaisseurs équivalentes de palladium de 0,5 ML à 10 ML (coalescence). La **Figure 4.12** montre que la gamme de fréquences de CO en site ponté dans la gamme de pression de CO allant de 10^{-9} mbar à 10^{-4} mbar se décale vers le bleu quand la taille des nanoparticules augmente. La fréquence maximale observée (pour l'épaisseur équivalente de 10 ML de palladium) est égale à la fréquence maximale observée sur monocristal (100) à 2 cm^{-1} près. Les résultats de la **Figure 4.12** sont présentés différemment sur la **Figure 4.13** : les fréquences sont représentées en fonction du taux de couverture en CO estimé (avec la même approximation que ci-dessus) pour différentes épaisseurs équivalentes de palladium : on voit que les fréquences décroissent avec la taille des nanoparticules, et que les mesures faites à 10 ML d'épaisseur équivalente de palladium sont compatibles avec celles du monocristal.

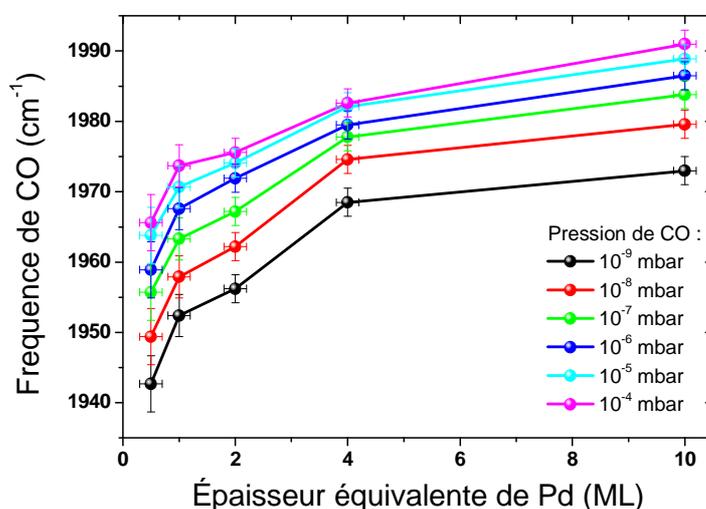


Figure 4.12 : évolution de la fréquence du site ponté avec la taille des nanoparticules de palladium pour différentes pressions de CO. La fréquence maximale observée sur le monocristal de Pd(100) est de 1990 cm^{-1} à la saturation en CO [4]. L'incertitude sur la mesure de la fréquence est de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Celle sur l'épaisseur équivalente de palladium est inférieure à 5%, mais l'effet lié à la distribution de taille des nanoparticules pour une épaisseur donnée n'est pas pris en compte ici.

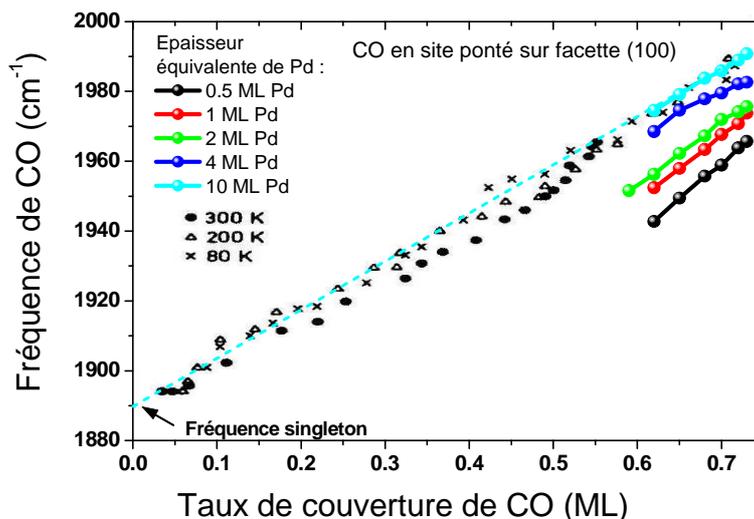


Figure 4.13 : Fréquence de CO ponté sur facette (100) en fonction du taux de couverture de CO estimé pour différentes épaisseurs équivalentes de palladium. Les ronds, triangles et croix noires sont les mesures du groupe de Bradshaw pour différentes températures d'adsorption [4].

Pour avoir accès à la gamme de taux de couverture entre 0 et 0,6 ML, nous avons réalisé des expériences de désorption-réadsorption : nous chauffons l'échantillon jusqu'à désorber toutes les molécules de CO. La température maximale estimée est de 500 K. Ensuite nous enregistrons des spectres SFG à intervalles de temps réguliers pendant la réadsorption que nous réalisons d'abord à la pression de 2.10^{-9} mbar de CO. A cette pression, il faut environ 500 secondes pour une exposition de 1 Langmuir. Nous augmentons ensuite progressivement la pression de CO pour compenser la diminution du coefficient de collage et atteindre la saturation en un temps raisonnable. Les résultats de cette expérience sur un échantillon d'épaisseur équivalente de 0,5 ML de palladium sont présentés sur la **Figure 4.13**. Les résultats de la déconvolution sont présentés sur la **Figure 4.14**. Celles concernant une épaisseur équivalente de 4 ML de palladium sont montrées sur les figures **4.15**.

Ces expériences donnent lieu à plusieurs observations inattendues : (i) les nanoparticules de palladium nues et « chaudes » donnent un signal non résonant assez fort, surtout à petite taille, alors que les observations à 300 K avec CO montrent que le fond résonant est faible pour les nanoparticules et négligeable pour le palladium monocristallin. L'intensité du fond non résonant diminue lors du refroidissement (ce qui peut correspondre à un effet de température ou de taux de couverture en CO), pour revenir à son niveau normal

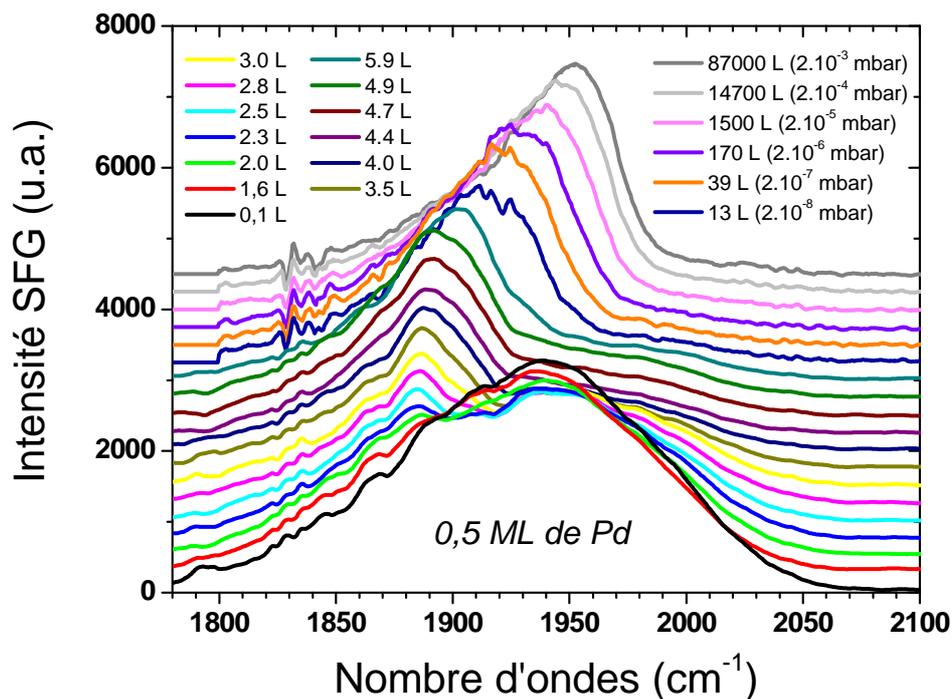


Figure 4.14 : spectres SFG durant la réadsorption de CO sous une pression de CO de 2.10^{-9} mbar pendant le refroidissement de l'échantillon (0,5 ML de palladium) consécutif à un recuit à environ 500 K. Au-delà de 5,9 Langmuir, la pression de CO est augmentée progressivement comme indiqué sur la figure.

quand l'échantillon refroidit. (ii) La demi-largeur Γ de la bande diminue quand la couverture augmente, puis augmente fortement autour de $\theta = 0,35 \pm 0,1$. Ce comportement a été observé en FTIR sur monocristal mais autour de $\theta = 0,5$ ML, lorsque débute la compression de la phase d'adsorption. Dans cette expérience, le taux de couverture est obtenu de façon approximative car il dépend de la vitesse de réadsorption qui dépend à son tour de deux facteurs mal connus : la vitesse de refroidissement, et le coefficient de collage qui dépend de la couverture en CO. Une modélisation plus précise de la réadsorption est nécessaire pour comparer précisément les largeurs SFG et FTIR. (iii) Nous obtenons pour la limite à taux de couverture nul la fréquence « singleton », qui varie de 1855 cm^{-1} pour 0,5 ML d'épaisseur équivalente à 1875 cm^{-1} pour 4 ML (**Figure 4.16**), la fréquence singleton étant de 1890 cm^{-1} sur le monocristal : la fréquence singleton dépend significativement de la taille des nanoparticules. L'ensemble des mesures est reporté dans la figure **4.17**.

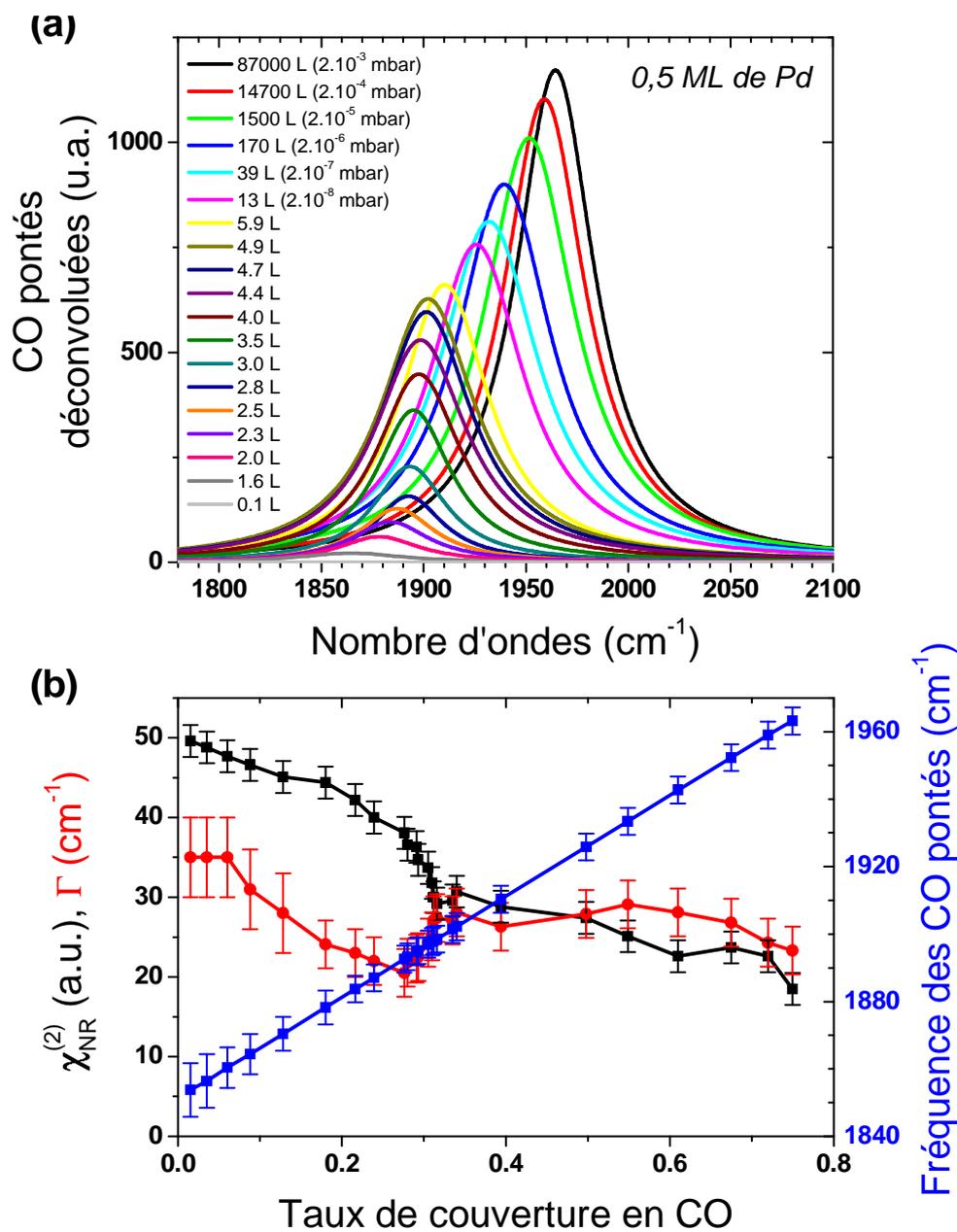


Figure 4.15 : (a) spectres SFG dans la région de la bande de CO en site ponté sur facette (100) déconvoluée à l'aide de l'Equation 3.13 en fonction de l'exposition à CO en Langmuir. (b) fréquence et largeur de la bande de CO et intensité de la contribution non-résonante en fonction du taux de couverture en CO.

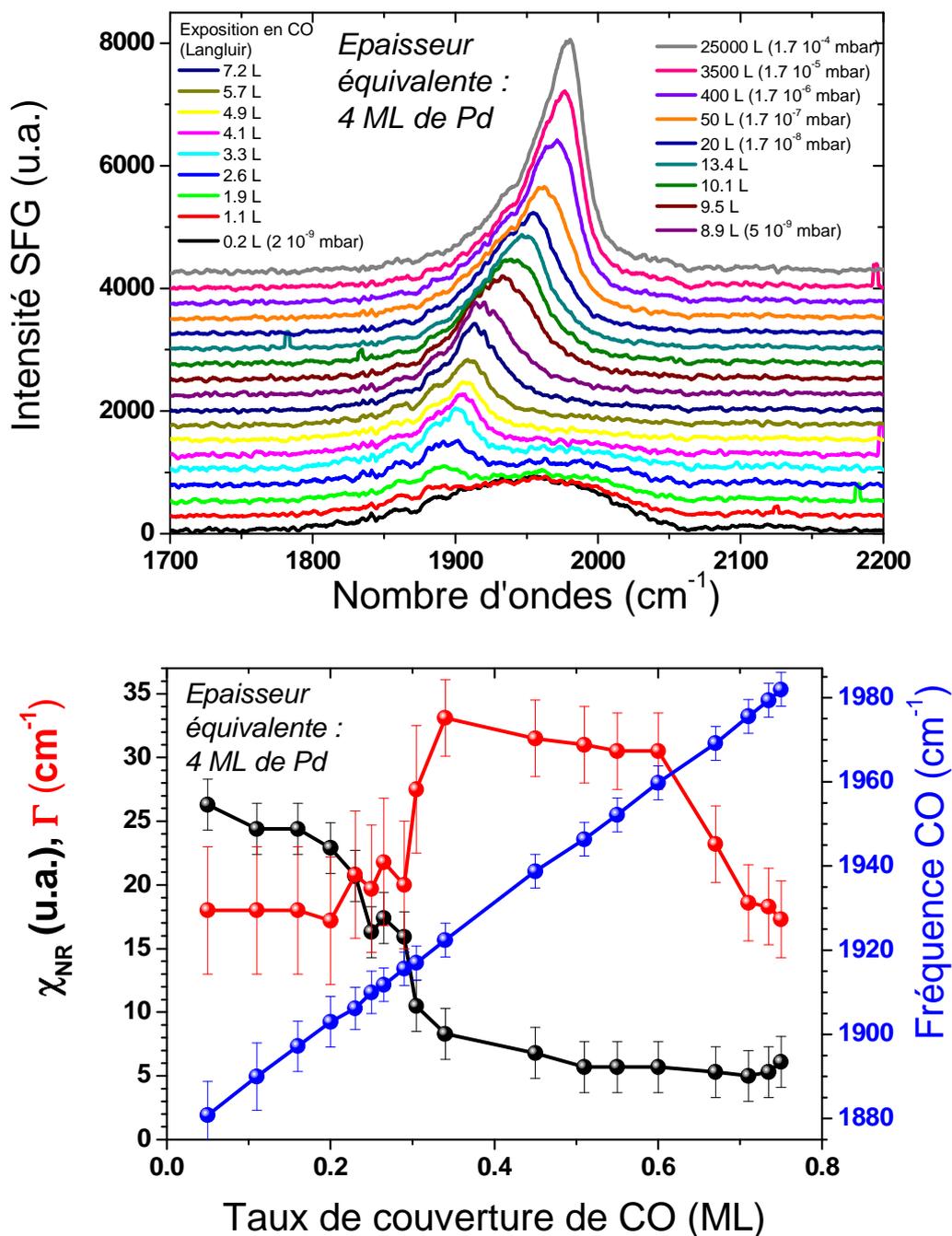


Figure 4.16: (a) spectres SFG durant la réadsorption de CO sur des nanoparticules correspondant à une épaisseur équivalente de 4 ML de palladium, après un recuit à environ 500 K. La pression de CO est de $2 \cdot 10^{-9}$ mbar, puis au-delà de 13,4 Langmuir, elle est augmentée progressivement comme indiqué la figure. (b) Fréquence et largeur de la bande de CO et intensité de la contribution non-résonante en fonction du taux de couverture de CO estimé.

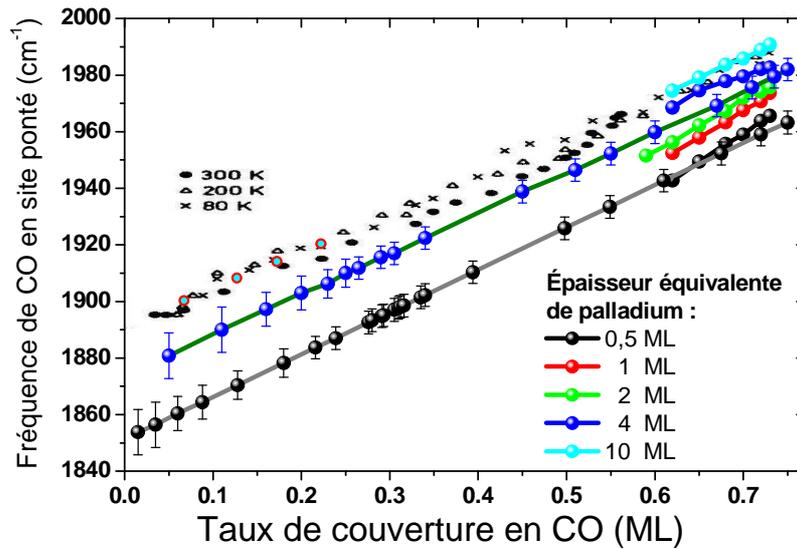


Figure 4.17 : Résultats des expériences d'adsorption de CO à 300 K et de recuit à 450 K suivi de réadsorption de CO : fréquence de CO en site ponté sur facette (100) en fonction du taux de couverture de CO estimé, pour différentes épaisseurs équivalentes de palladium. Les ronds, triangles et croix noires sont les données du groupe de Bradshaw pour différentes températures d'adsorption indiquées sur la figure [4].

En résumé, le décalage de fréquence vers le bleu quand le taux de couverture en CO augmente, bien connu sur les monocristaux, est dépendant de la taille des nanoparticules. Les fréquences se décalent vers le rouge quand la taille des nanoparticules diminue, et ce jusqu'à la limite du taux de couverture nulle. Ceci montre que l'interaction dipolaire ne peut pas être seule responsable de l'évolution du décalage avec la taille. Si c'était le cas, la fréquence singleton serait indépendante de la taille (pas d'interaction dipolaire à taux de couverture nulle). Par ailleurs, plus la taille des nanoparticules est faible, plus le nombre maximal de molécules pouvant contribuer à l'interaction dipolaire est faible, et plus le décalage vers le bleu devrait être faible : or on observe au contraire que l'amplitude du décalage vers le bleu tend à augmenter quand l'épaisseur équivalente de palladium diminue.

Par ailleurs, les sites linéaires sont quant à eux peu affectés par le taux de couverture de CO, et ce quelle que soit la taille des nanoparticules : ceci va dans le sens de leur attribution à des défauts, plutôt qu'à des arêtes bien définies correspondant à une forme parfaite des nanoparticules, qui devraient montrer des variations avec la taille.

En conclusion, les expériences d'adsorption et de réadsorption sondées par SFG conduisent à des résultats cohérents en fonction de la taille et avec les données de la littérature sur monocristal. Une modélisation plus précise du taux de couverture s'avère nécessaire pour interpréter plus précisément les variations de largeur de bande. De même, la compréhension de l'origine du fond non résonant présent à faible taux de couverture de CO et dépendant de la taille des nanoparticules présenterait un intérêt indéniable. Cependant, nous nous sommes concentrés sur l'interprétation de l'effet de taille sur les fréquences de vibration. Pour préciser les contributions relatives de l'effet dipolaire et de la chimisorption sur l'effet de taille, nous avons développé un modèle décrivant l'intensité du couplage vibrationnel entre molécules de CO (interactions dipolaires) en fonction de la taille des nanoparticules.

4.4 Simulation des spectres SFG

4.4.1 Modèle d'interaction dipolaire

Le but de ce modèle est de quantifier l'importance de l'effet de taille sur la chimisorption des molécules sur les nanoparticules. Ce modèle traite quantitativement les interactions dipolaires, ou couplage vibrationnel, entre molécules adsorbées. L'ampleur de la contribution de l'effet de taille sur la chimisorption sera déduite de la comparaison des résultats expérimentaux avec les calculs d'interaction dipolaire en se basant sur les résultats obtenus sur le monocristal de Pd(100) [4].

Nous avons besoin de calculer la contribution dipolaire dans le cas de nanoparticules. Mahan et Lucas [29] ont créé un modèle électrostatique pour des molécules adsorbées sur monocristal. La fréquence ω résultant du couplage dipolaire entre les molécules ayant une fréquence individuelle (singleton) ω_0 , une polarisabilité électronique α_e et une polarisabilité vibrationnelle α_v a pour expression :

$$\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 = 1 + \frac{\alpha_v \langle U_{ij} \rangle}{1 + \alpha_e \langle U_{ij} \rangle} \quad (4.1)$$

où $\langle U_{ij} \rangle$ désigne l'interaction dipolaire moyenne entre molécules. Ce modèle a été ensuite amélioré par Persson et al. [30], puis Cho et al. l'ont adapté au cas de la SFG sur monocristal [31] : il nous faut donc l'adapter au cas de la SFG de molécules adsorbées sur des

nanoparticules. Nous avons développé une méthode pour déconvoluer les spectres SFG avec une formule incluant les interactions dipolaires (au lieu de la formule phénoménologique **3.13**). Contrairement au cas du monocristal où les molécules de CO sont adsorbées sur une surface quasiment infinie, dans le cas des nanoparticules elles sont confinées sur les facettes (100) qui ont une extension limitée. Nous ne prenons pas en compte les molécules de CO adsorbées sur les facettes latérales d'orientation (111), ni celles adsorbées sur les sites linéaires, car le couplage dipolaire n'est efficace qu'entre dipôles de mêmes fréquences.

Le modèle décrit les interactions dipolaires à partir de la polarisation moléculaire [**29**, **30**] : en présence d'un champ électrique externe E , la polarisation induite p_i d'une molécule i est donnée par l'expression suivante :

$$p_i = \alpha(\omega) \left(E - \sum_{j \neq i} U_j p_j \right) \quad (4.2)$$

où $\sum_{j \neq i} U_j p_j$ est le champ électrique rayonné par l'ensemble des CO voisins dans un état de polarisation p_j induit par le champ E . $\alpha(\omega)$ est la polarisabilité moléculaire [**31**] et s'écrit comme suit :

$$\alpha(\omega) = \alpha_e + \frac{\alpha_v}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 (\omega + 2i\Gamma)} \quad (4.3)$$

α_e et α_v sont respectivement les polarisabilités d'origine électronique et vibrationnelle de la molécule, ω_0 est la fréquence d'une molécule de CO isolée (fréquence singleton), celle-là même que nous avons mesurée dans la partie précédente. 2Γ est la largeur à mi-hauteur de la transition considérée. U_j a pour expression [**32**] :

$$U_j = \frac{1}{|\vec{r}_j|^3} + \left(\frac{1}{|\vec{r}_j + 2\vec{d}_{im}|^3} - \frac{3 \cdot |2\vec{d}_{im}|^2}{|\vec{r}_j + 2\vec{d}_{im}|^5} \right) \quad (4.4)$$

Le premier terme est l'interaction dipôle-dipôle, tandis que le second terme est l'interaction du dipôle avec sa propre image générée dans le métal. $2d_{im} = 0,8 \text{ \AA}$ est la distance entre le centre de masse de la molécule et son dipôle image dans le métal [**32**]. r_j est la distance séparant la molécule i de la molécule perturbatrice j . Dans le cas du monocristal, $p_i = p_j$ à cause de l'invariance par translation du système. On peut alors réécrire l'Eq. 4.2 de la façon suivante :

$$p_i = \frac{\alpha}{1 + \alpha \sum_{j \neq i} U_j} E \quad (4.5)$$

Dans le cas des nanoparticules, $p_i \neq p_j$ à priori. Il faudrait donc résoudre le système d'équations couplées correspondant à l'**Eq. 4.2**. En fait, la situation est semblable à celle d'une couche d'adsorbats incomplète sur monocristal, qui a été étudiée par Persson et al [30], pour laquelle ils ont montré que l'erreur commise est négligeable si on adopte l'**Eq. 4.5** pour calculer les p_i des différentes molécules contribuant au spectre.

Nous utilisons le formalisme développé par Cho et al. [31] qui ont calculé dans le cas d'un monocristal l'expression de la susceptibilité non-linéaire : le couplage dipolaire se traduit par un terme correctif aux lorentziennes qui décrivent les bandes de vibration dans les équations **3.12** et **3.13** (page 87), où il faut remplacer A_n par A'_n :

$$A'_{nij} = \frac{A_n}{[1 + \alpha(\omega_{IR})U_{i,j}].[1 + \alpha_e U_{i,j}]^2} \quad (4.6)$$

où les indices i et j désignent deux molécules en interaction. La susceptibilité totale est la somme des $\chi^2_{i,j}$ pour toutes les molécules présentes sur la facette de la nanoparticule :

$$I_{SFG}(\omega) \propto g(\omega) \left| A_{NR} e^{i\phi_{nr}} + \sum_n \sum_{i,j} \frac{A'_{nij}}{\omega_n - \omega - i\Gamma_n} \right|^2 \quad (4.7)$$

ϕ est la différence de phase entre la réponse non-résonante du substrat et la réponse résonante des molécules de CO. Le troisième terme de l'équation correspond à CO sur les arêtes, pour lesquels les $U_{i,j}$ sont nuls. L'équation **4.7** se substitue à **3.13**.

Nous devons définir géométriquement les domaines dans lesquels se trouvent les molécules. L'interaction dipolaire diminuant rapidement avec la distance, nous limitons le nombre de molécules prises en compte à toutes celles présentes sur une nanoparticule et sur les huit particules voisines. Pour simplifier le calcul, nous supposons que les nanoparticules occupent des positions régulièrement espacées (et non aléatoires comme c'est en fait le cas).

Pour une densité de nanoparticules de $2.10^{12} \text{ cm}^{-2}$, la distance moyenne entre les centres de deux nanoparticules voisines est d'environ 7,1 nm. L'aire totale utilisée dans le calcul est donc de $21 \times 21 \text{ nm}^2$ (**Figure 4.18**).

L'étape suivante consiste à disposer les molécules en fonction du taux de couverture. Pour décrire leur répartition, nous nous basons sur les structures décrites dans la littérature pour le monocristal. Les molécules sont disposées sur le domaine $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2}) \text{ R}45^\circ$ pour $\theta \leq 0,5 \text{ ML}$ (**Figure 4.18**). Toutefois, comme nous l'avons vu précédemment (cf. § 4.3.1) les sites d'arêtes sont rapidement occupés à faible couverture. En conséquence certains sites de facette doivent être exclus compte tenu de leur trop grande proximité avec les CO d'arêtes. Ce point est présenté sur la **Figure 4.19**.

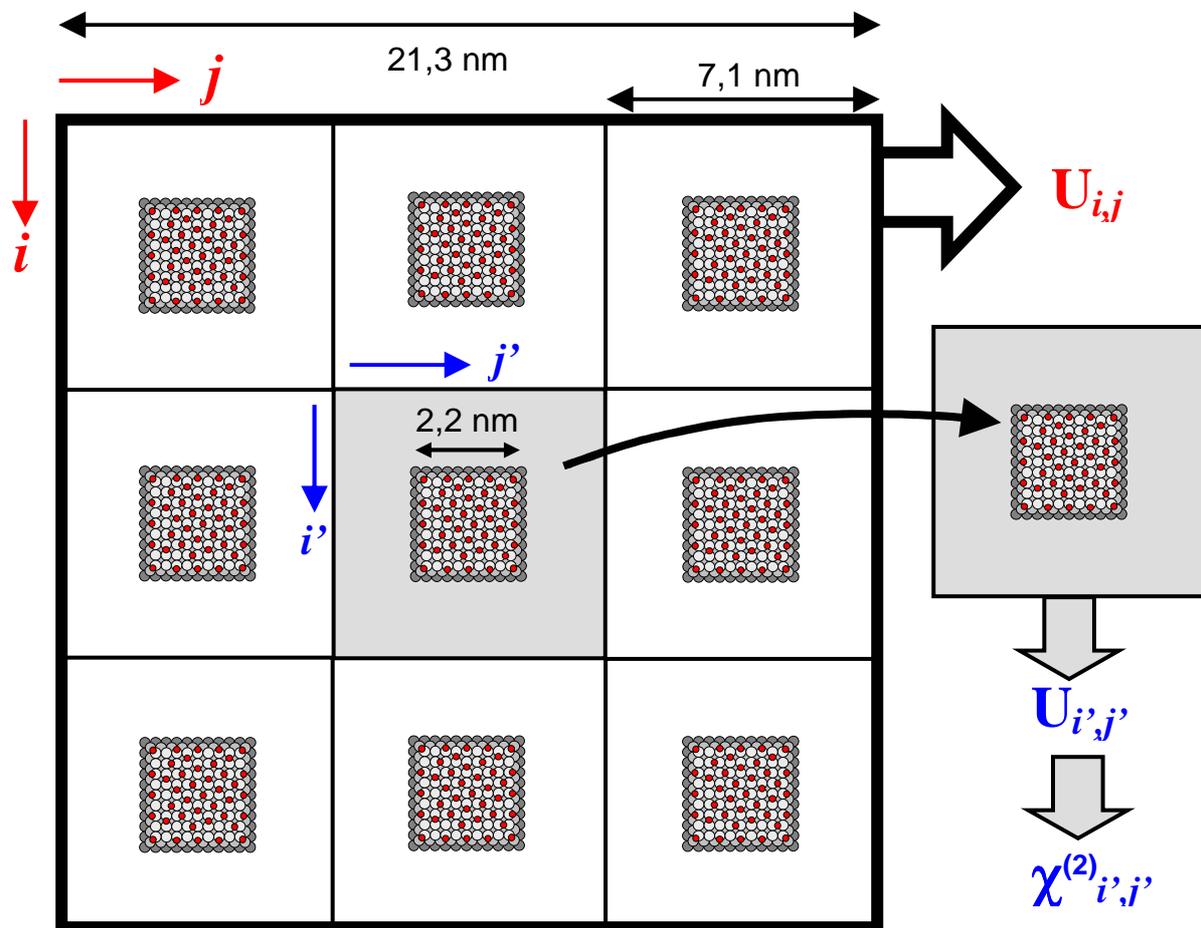


Figure 4.18 : Ensemble du domaine sur lequel la matrice de perturbation U est calculée. Disques rouges : molécules de CO, disques gris : atomes de palladium. Cet exemple correspond à un taux de couverture en CO de 0,5 ML, et à une épaisseur équivalente de palladium de 0,5 ML.

Pour $\theta < 0,5$ ML, les CO occupent les sites de la phase d'adsorption $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$, avec une probabilité dépendante du taux de couverture. Par exemple, à $\theta = 0,4$ ML la probabilité pour qu'un site soit occupé est de 80%. Pour le régime de compression $\theta > 0,5$, nous partons d'une phase 1x1 (correspondant à $\theta = 1$ ML, couverture non atteinte dans la réalité), pour laquelle nous calculons $\langle U_{ij} \rangle$. Les valeurs de $\langle U_{ij} \rangle$ aux couvertures 0,5 à 0,8 ML sont interpolées entre les valeurs calculées pour 0.5 ML et 1 ML (**Figure 4.19**).

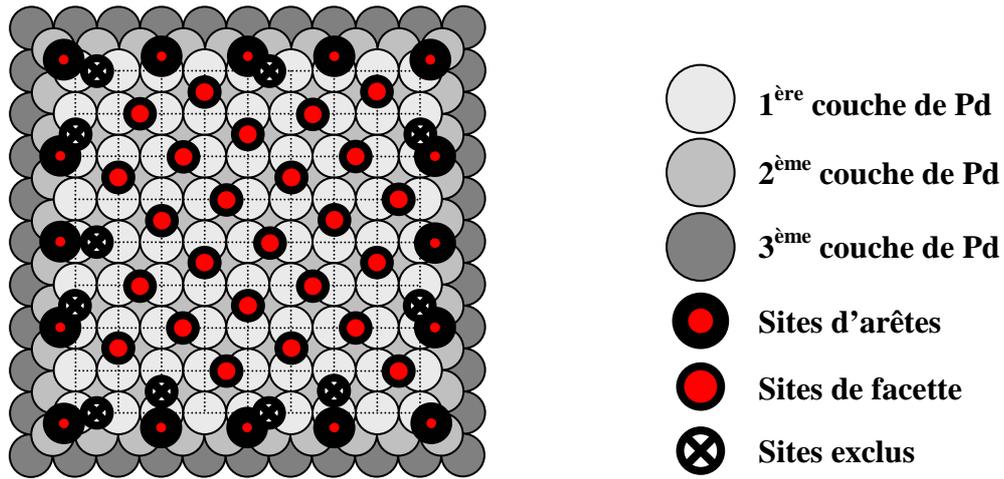


Figure 4.19 : Représentation schématique de la facette (100) d'une nanoparticule avec ses différents sites d'adsorption à saturation de la phase $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ ($\theta = 0,5$ ML).

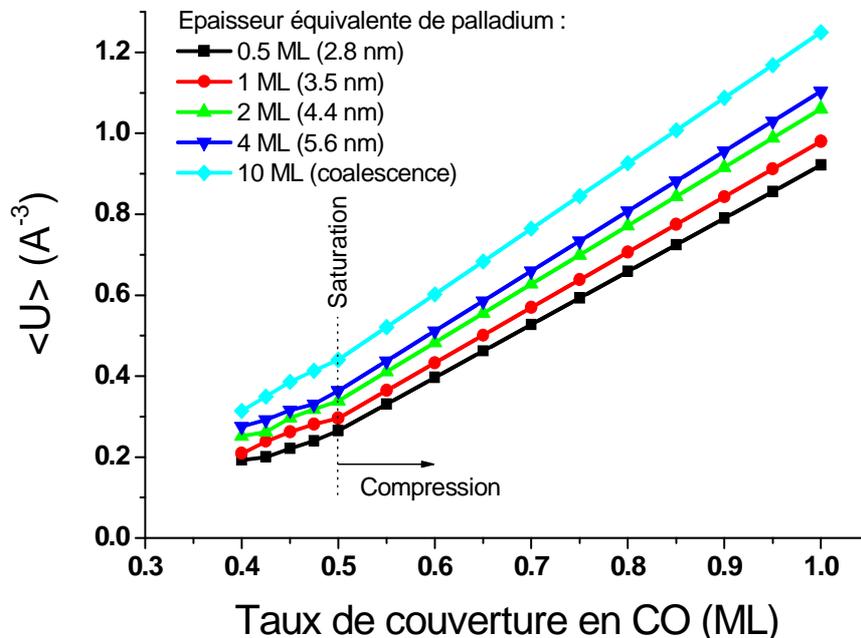


Figure 4.20 : perturbation par couplage dipolaire calculée en fonction du taux de couverture de CO pour différentes tailles de nanoparticules.

Nous pouvons alors ajuster nos spectres à l'aide de la formule **4.7** (au lieu de **3.13**). Le terme de perturbation U est pré-calculé pour chaque taille de nanoparticule et chaque taux de couverture. La valeur de la polarisabilité électronique α_e est fixée à $2,3 \text{ \AA}^3$, valeur moyenne rencontrée dans la littérature, qui varie très peu d'un métal à l'autre. La variation de la fréquence singleton a été déterminée expérimentalement par les expériences de réadsorption (de 1855 à 1890 cm^{-1} quand l'épaisseur équivalente de palladium varie de $0,5$ à 10 ML).

La présence simultanée des deux effets, dipolaire et chimique, sur la fréquence de vibration de CO complique l'analyse quantitative d'avantage que prévu. Si on se rapporte à la formule **4.1** de Mahan et Lucas, les choses seraient simples si α_v était indépendant de la taille des nanoparticules : dans ce cas, la mesure des fréquences singleton ω_0 et le calcul de $\langle U_{ij} \rangle$ permettrait de prédire l'effet dipolaire pour toutes les tailles, et de déduire de la comparaison des calculs avec l'expérience la contribution de l'effet chimique. Malheureusement, il s'avère que α_v n'est pas constant avec la taille des nanoparticules, de sorte que nous ne pouvons pas désintriquer les deux contributions.

Toutefois nous connaissons les deux contributions pour le cas du monocristal grâce aux données de Ortega et Bradshaw [4]. Nous allons nous en servir pour déconvoluer les données dans deux cas limites. Nous mettons la variation de fréquence $\Delta\omega_C(\theta, e)$, e étant l'épaisseur équivalente de palladium (**Tableau 2.3**), due à la contribution chimique sous la forme empirique :

$$\Delta\omega_C(\theta, e) = A(\theta, e) (0,25 + 40 \theta) \quad (4.8)$$

où $A(\theta, e)$ est ajusté aux spectres expérimentaux ($A(\theta, \infty) = 1$ pour le monocristal). Nous nous sommes aperçus en effet qu'on ne peut pas se contenter d'une simple constante pour ajuster $A(\theta)$. Dans notre modèle d'ajustement des spectres expérimentaux, nous remplaçons la fréquence singleton ω_0 par $(\omega_0 + \Delta\omega_C)$. Nous déconvoluons ensuite les spectres dans deux cas limites. Le premier cas limite consiste à fixer la contribution chimique à la valeur du monocristal ($A(\theta, e) = 1$) et à ajuster la polarisabilité vibrationnelle pour chaque spectre. Le deuxième cas limite consiste à fixer la polarisabilité vibrationnelle à la valeur connue pour le monocristal, et à ajuster les spectres en faisant varier $A(\theta, e)$.

4.4.2 Résultats de la simulation

La déconvolution n'a été effectuée pour l'instant que sur les spectres obtenus à saturation de CO ($0,5 < \theta < 0,8$ ML) en fonction de la pression de CO. Des spectres SFG déconvolués dans le premier cas (contribution dipolaire ajustée, contribution chimique fixe) sont présentés sur la **Figure 4.21**. Considérons d'abord le cas de la coalescence (10 ML de Pd), qui, aux défauts induits par la coalescence près, est identique au cas du monocristal. Nous constatons une augmentation de la polarisabilité vibrationnelle avec l'augmentation du taux de couverture en CO (**Figure 4.22**). Nous avons également indiqué sur la **Figure 4.22** la variation de α_v obtenue en appliquant la formule 4.1 de Mahan et Lucas [29] aux données d'Ortega et Bradshaw sur Pd(100) [4] (données indépendantes de la contribution chimique). Nous obtenons un bon accord (à 12 % près) entre le monocristal et le film de palladium coalescé. Ceci permet de valider notre modèle, au moins dans la gamme de couverture en CO explorée. La variation de α_v en fonction du taux de couverture en CO et de la taille des

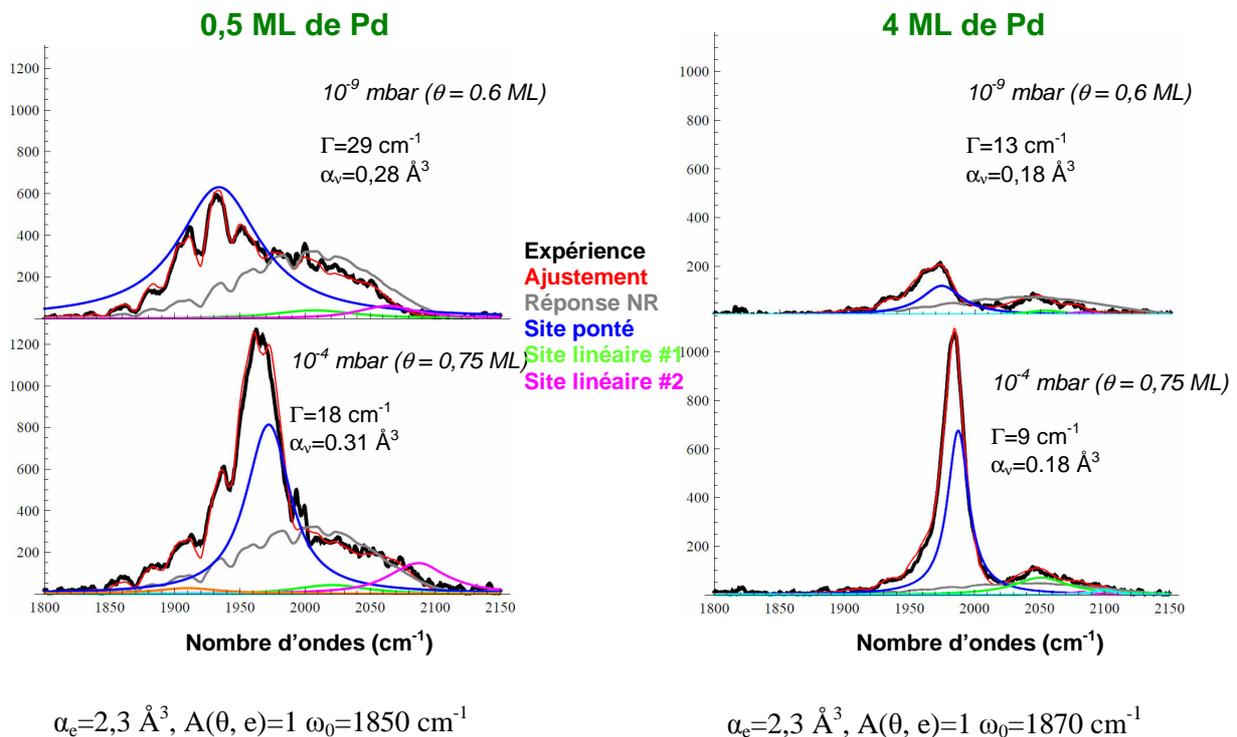


Figure 4.21 : ajustement des spectres SFG avec la formule 4,8 (qui prend en compte les effets dipolaire et chimique) pour des épaisseurs équivalentes de 0,5 et 4 ML de palladium et une pression de CO de 10^{-9} et 10^{-4} mbar. L'effet chimique a été maintenu constant lors de l'ajustement à la valeur du monocristal ($A(\theta, e) = 1$).

nanoparticules est présentée sur la **Figure 4.23.a** : la polarisabilité vibrationnelle augmente avec le taux de couverture en CO de typiquement 15 % lors de la compression (θ_{CO} entre 0,6 et 0,75 ML) et diminue avec la taille des nanoparticules : elle est plus élevée de 75 % pour nos plus petites particules en comparaison avec le monocristal.

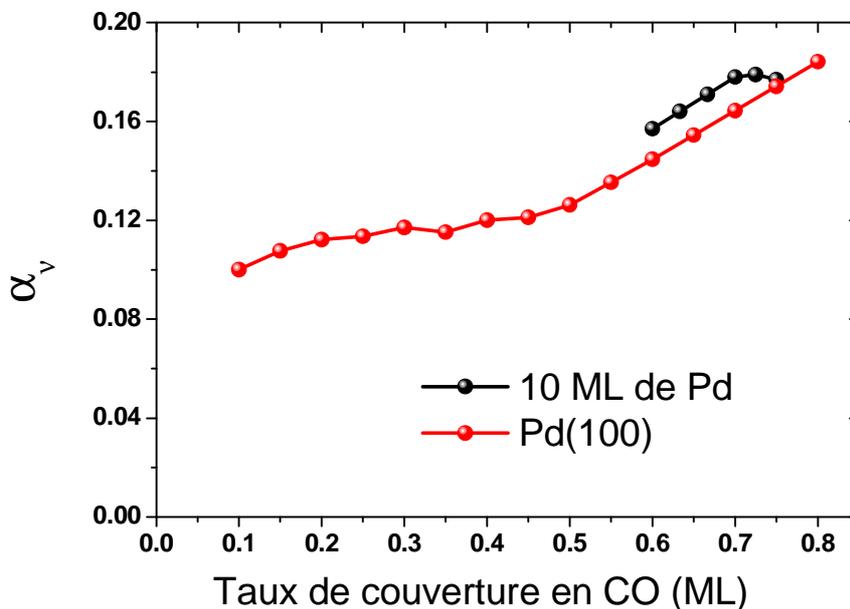


Figure 4.22 : En noir : Polarisabilité vibrationnelle de CO sur nanoparticule déduite de l'ajustement des spectres SFG pour l'épaisseur équivalente de 10 ML de palladium, en maintenant constante la contribution chimique ($A(\theta, \infty) = 1$). En rouge : Polarisabilité vibrationnelle de CO sur Pd(100) extraite des données de [4] (effet dipolaire seul) avec la formule 4.1.

Dans le deuxième cas (ajustement de $A(\theta, e)$ avec la polarisabilité vibrationnelle $\alpha_v(\theta)$ fixée à la valeur qu'elle a pour une épaisseur équivalente de palladium de 10 ML (**Figure 4.22**)), le résultat de l'ajustement des spectres est indiqué dans la **Figure 4.23b**. Pour l'épaisseur équivalente de palladium de 10 ML, on obtient logiquement $A(\theta, \infty) = 1$. La contribution chimique augmente avec le taux de couverture en CO aux petites tailles. Elle augmente quand la taille des nanoparticules diminue. L'effet du taux de couverture en CO ne dépasse pas 10 % et est dépendant de la taille, tandis que l'effet de la taille des nanoparticules est nettement plus significatif puisque l'effet chimique augmente de 50 % entre le film de palladium coalescé et les plus petites nanoparticules.

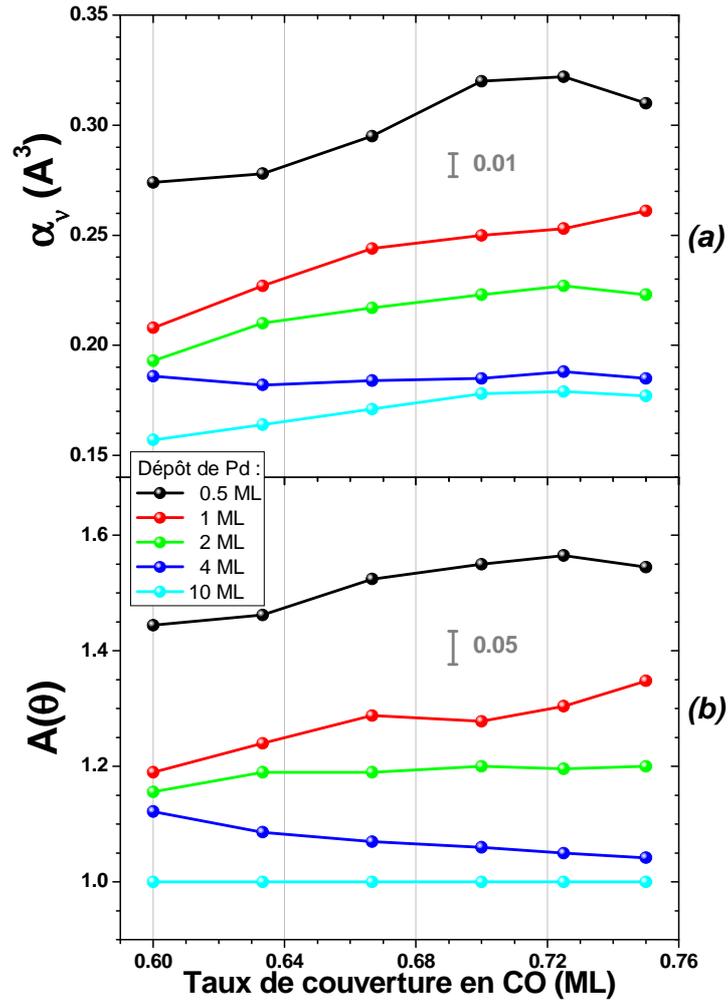


Figure 4.23 : (a) Polarisabilité vibrationnelle obtenue par l'ajustement des spectres de SFG pour différentes épaisseurs équivalentes de palladium lorsqu'on maintient constante la contribution chimique à sa valeur sur Pd(100) ($A(\theta, \infty) = 1$). (b) Contribution chimique obtenue par l'ajustement des spectres de SFG pour différentes épaisseurs équivalentes de palladium lorsqu'on maintient constante la polarisabilité vibrationnelle α_v à sa valeur sur le film de palladium coalescé.

4.4.3 Discussion

La polarisabilité vibrationnelle est de $0,05 \text{\AA}^3$ pour CO en phase gazeuse. Elle augmente nettement sur les monocristaux métalliques pour atteindre des valeurs comprises entre $0,12$ et $0,20 \text{\AA}^3$ [29-32]. L'hypothèse que la contribution chimique au décalage de fréquence est identique sur les nanoparticules et sur le monocristal conduit à des valeurs encore plus élevées qui dépassent $0,30 \text{\AA}^3$ pour nos plus petites particules. L'hypothèse

inverse, que la polarisabilité de CO ne dépend pas de la taille des nanoparticules, nous conduit à augmenter la contribution chimique au décalage de fréquence de près de 75 % pour les plus petites particules : les deux hypothèses nous conduisent donc à des effets de taille plutôt forts, mais pas irréalistes. Les deux effets (changement de la fréquence propre de la vibration interne de CO suite à la chimisorption, et changement de la polarisabilité de la molécule) ont la même cause, qui est que la structure électronique de la molécule se trouve fortement couplée à celle de la surface de palladium, qui change avec la taille des nanoparticules. Le changement de la fréquence singleton est un troisième « témoin » du changement de structure électronique avec la taille. Il est d'une quarantaine de cm^{-1} sur la gamme de tailles de nanoparticules considérées. L'effet de la taille des nanoparticules sur la fréquence de CO est donc de 40 cm^{-1} , alors que l'effet de la couverture de CO est de 50 [4] à 80 cm^{-1} suivant le cas considéré (**Figure 4.24**).

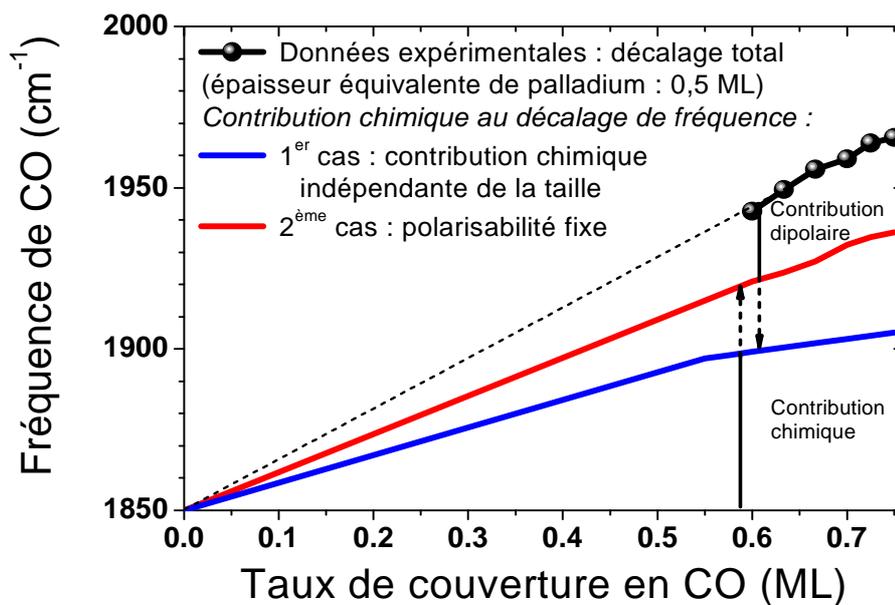


Figure 4.24 : Part de la contribution chimique sur le décalage de fréquence du site ponté dans les deux cas limites traités pour une épaisseur équivalente de palladium de 0,5 ML. Si on fixe la contribution de la polarisabilité vibrationnelle à celle du monocristal (courbe rouge) on a besoin d'une contribution chimique plus forte d'environ 50 % pour nos plus petites particules.

Nous sommes donc conduits à conclure que la réalité se trouve probablement entre les deux cas limite que nous avons considérés, à savoir une augmentation de α_v de l'ordre de 40 % quand la taille diminue, conduisant à une valeur maximale de l'ordre de $0,25 \text{ \AA}^3$, accompagnée d'une augmentation de la contribution chimique au décalage de fréquence de l'ordre de 40 %.

L'ampleur de ces changements spectroscopiques est plutôt inattendu, mais il faut la rapprocher de la variation très importante de l'énergie d'adsorption de CO avec la taille des nanoparticules, qui a été mesurée récemment dans le cas d'un substrat d'alumine [28], et qui diminue de 50 % entre 4 nm et 1 nm. Il est probable que la situation est similaire sur MgO.

Les orbitales les plus concernées par la chimisorption sont la « HOMO » (5σ , centrée sur le carbone) qui perd des électrons, et la « LUMO » ($2\pi^*$, répartie sur les deux atomes de carbone et d'oxygène), qui gagne des électrons. Il est donc normal que la répartition des charges dans CO, et donc sa polarisabilité, soit affectée. De même, la modification des fonctions d'onde conduit nécessairement à un changement de la fréquence de vibration interne de CO.

La variation de la fréquence de CO avec le taux de couverture de CO a été attribuée à une compétition entre molécules de CO qui a pour effet de diminuer la rétro-donation d'électrons du métal vers l'orbitale $2\pi^*$ anti-liante de CO, conduisant à un renforcement de la liaison C-O et une augmentation de la fréquence de la vibration interne de CO [34, 35]. Ainsi on obtient simultanément une réduction de l'énergie d'adsorption [28] accompagnée d'une augmentation de la fréquence interne des CO [36]. Il faut noter que ces observations ne sont pas générales : dans le cas des métaux nobles, l'effet du taux de couverture en CO sur la chimisorption est opposé et la fréquence est décalée vers le rouge [37], compensant l'effet des interactions dipolaires sur la fréquence de CO. Il faut noter que ce mécanisme de diminution de la rétro-donation pour augmenter le décalage vers le bleu n'explique pas l'effet de taille chimique. En effet on peut supposer que la diminution de taille s'accompagne d'une plus faible densité d'états, donc de moins de rétro-donation d'électrons vers $2\pi^*$, donc d'un décalage vers le bleu : or à θ_{CO} constant l'effet de taille est au contraire de diminuer la fréquence (**Figure 4.17**). La chimisorption est extrêmement complexe et il n'est pas évident qu'un paramètre particulier lié à la chimisorption puisse expliquer l'ensemble des observations. Par exemple, en dehors de la densité d'états électroniques et de la largeur des

bandes qui diminuent avec la taille, la longueur des liaisons Pd-Pd est de plus en plus contrainte par celle des liaisons du substrat quand la taille diminue, modifiant également la chimisorption [28, 36, 39].

4.5 Étude de la coadsorption de CO et O₂ à 300 K

4.5.1 Introduction

L'oxydation de CO a fait l'objet de très nombreuses études sur les monocristaux comme le Pd(111) [40], le Pt(111) [41] et Rh(111) [42]. C'est la première réaction catalytique dont le mécanisme a été complètement compris. Depuis plus d'une décennie maintenant, les recherches se sont orientées vers l'étude de la réactivité catalytique de nanoparticules métalliques. En effet des études comme celle de Haruta montrent que l'efficacité catalytique augmente avec la diminution de la taille des particules (**Figure 4.25**) [43]. Dans le cas de l'or, l'augmentation de la réactivité catalytique aux petites tailles est due à un effet quantique qui est la perte des propriétés métalliques des particules de taille inférieure à 2-3 nm [44].

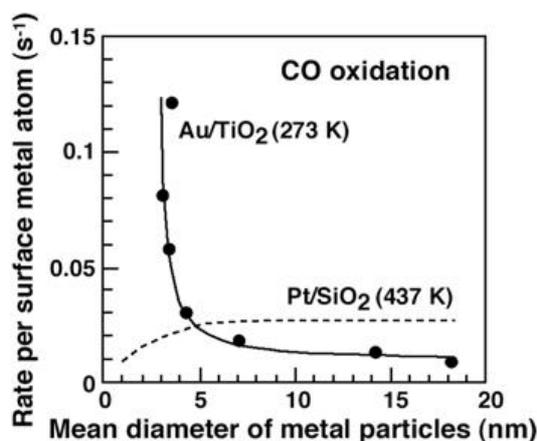
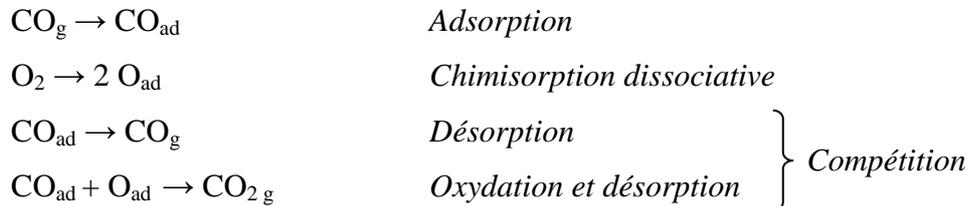


Figure 4.25 : Taux d'oxydation de CO par atome de surface en fonction du diamètre de la particule. Figure prise dans l'article de Haruta et al. [43].

La réaction d'oxydation de CO doit être activée thermiquement ou à l'aide d'un catalyseur pour abaisser la barrière de potentiel qui correspond à la dissociation de O₂. La réaction d'oxydation passe par quatre étapes : la première est la coadsorption de CO et O₂. O₂ s'adsorbe en se dissociant sur le Palladium [24]. La deuxième étape est la diffusion des espèces, qui dépend de la température. Une température suffisamment élevée pour permettre

que CO puisse désorber s'avère nécessaire pour éviter de bloquer l'adsorption de O₂. La troisième étape est la réaction d'oxydation CO + O proprement dite. La dernière étape est la désorption du produit de réaction CO₂, qui est spontanée :



Les étapes d'adsorption-désorption sont schématisées sur la **Figure 4.26**.

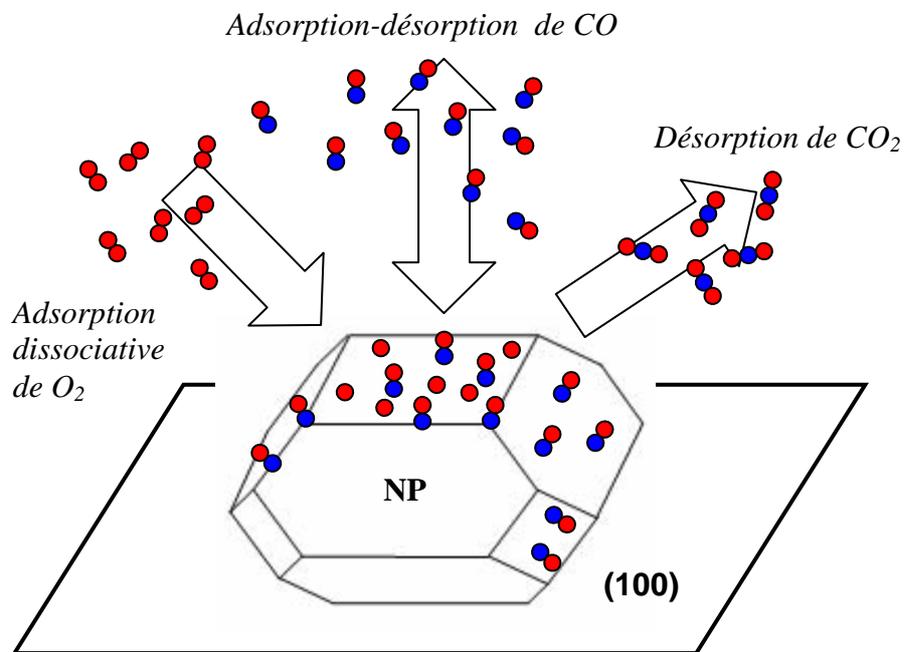


Figure 4.26 : Schéma représentatif de la réaction d'oxydation des molécules de CO à la surface d'une nanoparticule métallique.

O₂ ne peut pas s'adsorber sur une surface couverte de CO, parce qu'il lui faut deux sites adjacents pour se dissocier. A basse température CO tend à couvrir la surface, la réactivité est limitée par la dissociation de O₂, et l'augmentation de la pression de CO inhibe la réaction. A plus haute température, CO commence à désorber, ce qui permet la dissociation de O₂. A température élevée, la désorption de CO devient le facteur limitant pour la réaction [24].

Dans ce travail, nous avons seulement effectué une étude préliminaire, de co-adsorption de CO et d'oxygène à température ambiante en fonction de la taille des nanoparticules, et de réaction à 450 K à basse pression. Nous n'avons pas eu le temps d'explorer la gamme des pressions de CO et de O₂ utilisées en catalyse industrielle, à savoir plusieurs dizaines de mbar.

4.5.2 Co-adsorption de CO et O₂ à température ambiante

Ces expériences ont consisté à pré-adsorber de l'oxygène sur les nanoparticules à une pression de O₂ de 10⁻⁶ mbar à 300 K. Nous savons que O₂ peut s'adsorber en se dissociant sur le palladium si les sites d'adsorption sont disponibles [24]. Il est donc important que la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte soit toujours supérieure ou égale à celle du monoxyde de carbone. Nous avons observé par SFG la bande de vibration interne de CO pour différentes combinaisons des pressions de CO et O₂.

Les résultats sont présentés sur la **Figure 4.27**. Les molécules de CO adsorbées sur les sites pontés de la facette (100) sont nettement affectées par la présence de O₂, à la fois à basse (10⁻⁸ mbar) et haute (10⁻⁴ mbar) pression de CO, l'intensité diminuant de 35% environ quand l'oxygène est adsorbé. A cette diminution d'intensité est associée une très légère diminution de la fréquence de la bande de quelques cm⁻¹. Cette diminution de fréquence est nettement plus faible que celle observée quand CO est seul sur la surface et que son taux de couverture diminue : on peut en conclure que l'adsorption de l'oxygène change la relation entre le taux de couverture de CO et sa fréquence. On s'attend à ce que l'adsorption d'oxygène modifie la structure de bande autour du niveau de Fermi et perturbe ainsi l'interaction entre CO et la nanoparticule. Il ne semble pas y avoir d'oxydation à ces pressions à 300 K. En effet, à 10⁻⁴ mbar de CO, soit 100 fois plus que l'oxygène, on s'attend en conditions catalytiques à une consommation totale de l'oxygène au bout d'un certain temps. Le spectre SFG à cette pression de CO devrait donc évoluer vers celui de CO seul, ce qui n'est pas observé. Les sites d'arêtes quant à eux sont peu affectés par la présence d'oxygène. Ils semblent toutefois montrer une légère augmentation de leur intensité tandis que celle de CO en site ponté diminue.

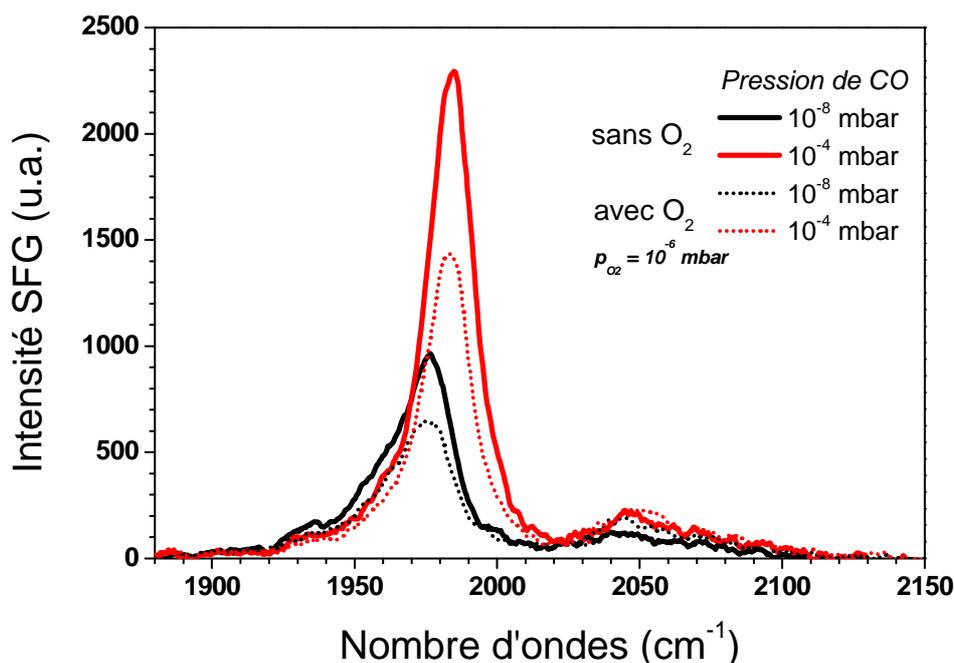


Figure 4.27 : spectres SFG de CO sur des nanoparticules correspondant à une épaisseur équivalente de 4 ML de palladium en présence ou non de O₂ pour différentes pressions de CO. La figure montre une diminution sensible de l'intensité de la bande de CO dans les sites pontés, accompagnée d'une légère diminution de fréquence.

4.5.3 Effet de taille des nanoparticules :

La **Figure 4.28** présente l'évolution de la fréquence de la bande de CO en site ponté en fonction de la taille des nanoparticules pour différentes pressions de CO en présence ou non de O₂ préadsorbé sur les nanoparticules. On observe sur la figure que l'effet de l'oxygène est de décaler aux petites tailles la fréquence de CO vers le bleu, alors qu'il le décale légèrement vers le rouge pour les grandes tailles et pour le monocristal.

L'effet de taille des nanoparticules est un décalage vers le rouge quand la taille diminue à taux de couverture de CO constant. Nous avons vu que ce décalage vers le rouge ne semble pas pouvoir s'expliquer simplement par un effet sur la rétro-donation vers l'orbitale $2\pi^*$ de CO. Ici au contraire l'effet de l'oxygène, qui diminue l'amplitude du décalage vers le rouge, peut s'interpréter par un effet sur la rétro-donation : comme il est très électronégatif, l'oxygène conduit à un certain appauvrissement de la surface en électrons, défavorable à la rétro-donation d'électrons à CO, qui se traduit par un décalage vers le bleu.

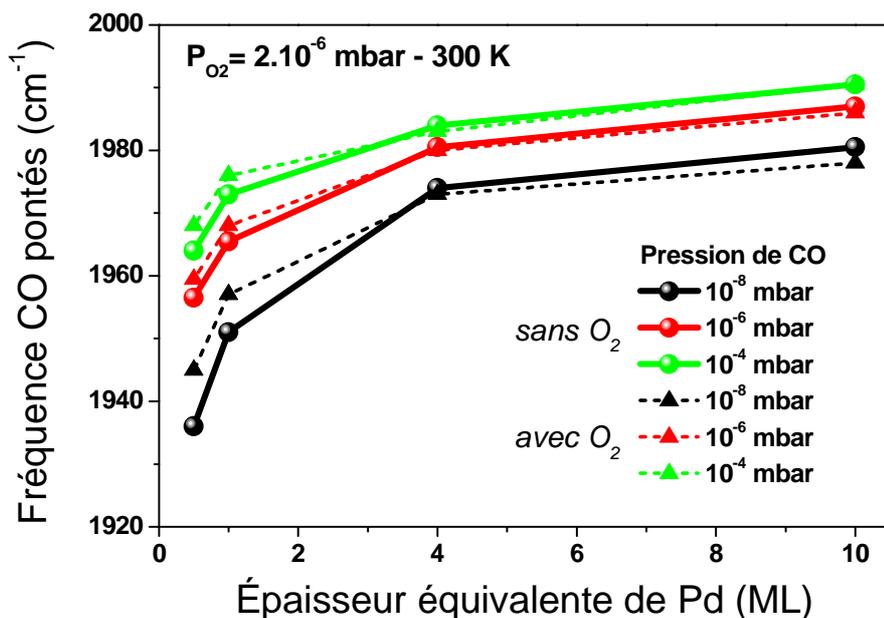


Figure 4.28 : Effet de la co-adsorption de CO et O_2 à 300 K en fonction de l'épaisseur équivalente de palladium.

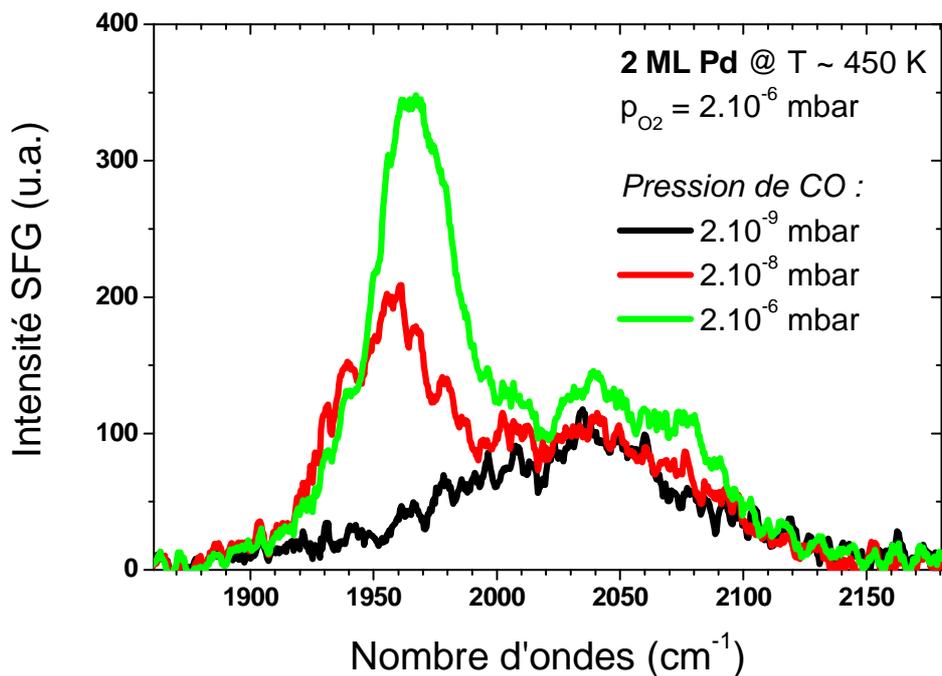


Figure 4.29 : spectres SFG de CO sur des nanoparticules correspondant à une épaisseur équivalente de 2 ML de palladium en présence de 2.10^{-6} mbar de O_2 pour trois pressions de CO. Nous observons la disparition totale de CO de la facette (100) à 2.10^{-9} mbar de CO due à la réaction d'oxydation.

4.5.4 Observation de la surface dans les conditions catalytiques

Nous nous sommes placés dans des conditions plus proches de celles utilisées en catalyse hétérogène en chauffant les nanoparticules à environ 450 K (mais en restant à basse pression). Nous constatons que les molécules de CO présentes sur les facettes disparaissent complètement lorsque la pression de CO est de 10^{-9} mbar et celle d'oxygène de 2.10^{-6} mbar (**Figure 4.29**). Cela suggère qu'ils ont été consommés par la réaction d'oxydation. Par contre les molécules de CO sur les sites linéaires ne semblent pas affectées par la présence d'oxygène, indiquant que la réaction d'oxydation n'a lieu que sur les facettes à cette température : ceci est en accord avec le fait que CO est plus fortement lié sur les défauts et sur les sites d'arête que sur les sites de facette.

4.6 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier l'adsorption des molécules de CO sur les nanoparticules de palladium en fonction du taux de couverture de CO et de la taille des particules. Cette étude a été menée au moyen de la spectroscopie SFG décrite dans le Chapitre 3. Les étapes de fabrication des supports nanostructurés ont été décrites dans le Chapitre 2.

La SFG s'avère très sensible pour détecter l'adsorption de CO sur des nanoparticules. Le niveau de signal est très bon, bien que le taux de couverture moyen de CO sur la surface soit faible, et la variation de la taille des nanoparticules s'accompagne de changements spectroscopiques importants. On peut estimer le seuil de détection à environ 3×10^{-3} ML sur des nanoparticules recouvrant 15 % de la surface, soit une amélioration d'un facteur environ 20 par rapport à CO sur un monocristal. Nous attribuons cette amélioration à un effet d'exaltation du champ au voisinage des nanoparticules.

CO s'adsorbe sur les sites pontés de la facette principale des particules, qui est orientée dans la direction (100) sur les films de MgO, ainsi que sur différents sites linéaires qui correspondent aussi bien à des défauts qu'à des sites d'arêtes. La fréquence de CO se décale vers le rouge au fur et à mesure que la taille des nanoparticules diminue. Le décalage de fréquence vers le bleu qui est observé lors de l'adsorption de CO sur monocristal est amplifié sur les nanoparticules par effet de taille, dû à la fois au couplage dipolaire entre

molécules de CO et à l'évolution de la chimisorption avec la taille. La coadsorption d'oxygène au contraire ramène légèrement les fréquences vers le bleu. J'ai adapté un modèle d'interaction dipolaire initialement développé pour les surfaces de monocristaux pour interpréter quantitativement son influence. Il s'avère que les effets de chimisorption et de couplage dipolaire sont très intriqués. La polarisabilité vibrationnelle de CO augmente d'environ 40 % dans la gamme de taille que nous avons étudiée, tandis que la fréquence de CO à couverture nulle décroît de près de 40 cm^{-1} . Certaines tendances observées sont interprétables avec des arguments qualitatifs simples (tels que l'ampleur de la rétro-donation vers l'orbitale $2\pi^*$ de CO, qui semble responsable du décalage vers le bleu induit par CO aussi bien que par l'oxygène). Toutefois ce n'est clairement pas le seul facteur en jeu dans les effets de taille.

Ces expériences sont également très encourageantes pour de futures études de la réaction catalytique par SFG.

L'objectif du chapitre suivant est d'étudier la dynamique de transfert d'énergie entre CO et nanoparticules. En utilisant des expériences SFG pompe-sonde résolue en temps à l'échelle de la centaine de femtosecondes, nous essayerons de répondre aux questions suivantes :

- Est-ce que les molécules adsorbées sur les facettes et les arêtes sont couplées de la même manière au bain d'électrons photoexcités ?
- Est-ce que la dynamique dépend de la taille de nanoparticules et de la nature du support ?
- Peut-on relier les changements de couplage CO-nanoparticule à l'augmentation de la réactivité catalytique aux petites tailles de nanoparticules ?

Bibliographie :

- [1] B. Persson et F. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 88, 3349 (1987)
- [2] F. Fournier W. Zheng, S. Carrez, H. Dubost et B. Bourguignon. *Phys. Rev. Lett.* 92, 21 (2004)
- [3] F. Fournier, W. Zheng, S. Carrez, H. Dubost et B. Bourguignon. *J. Chem. Phys.* 121, 10 (2004)
- [4] A. Ortega et A. M. Bradshaw. *Surf. Sci.* 119, 79 (1982)
- [5] M. Tüshaus, W. Berndt, H. Conrad, A.M. Bradshaw et B. Persson. *Appl. Phys. A* 51, 91 (1990)
- [6] H. Unterhalt, G. Rupprechter, et H.-J. Freund. *J. Phys. Chem. B.* 106, 356 (2002)
- [7] H. Unterhalt P. Galletto, M. Morkel, G. Rupprechter, et H.-J. Freund. *stat. sol. (a)* 188, No. 4, 1495 (2001)
- [8] W. K. Kuhn, J. Szanyi, et D. W. Goodman. *Surf. Sci. Lett.* 274, L611 (1992)
- [9] D. Loffreda, P. Simon, P. Sautet. *Surf. Sci.* 425, 68 (1999)
- [10] A. M. Bradshaw et F. M. Hoffmann. *surf. Sci* 72, 513 (1978)
- [11] W. K. Kuhn, J. Szanyi, et D.W. Goodman. *Surf. Sci. Lett.* 274, L611 (1992).
- [12] W. Berndt et A. M. Bradshaw. *Surf. Sci. Lett.* 279 L165 (1992)
- [13] T. Dellwig, G. Rupprechter, H. Unterhalt, et H.-J. Freund. *Phys. Rev. Lett.* 4, 85 (2000)
- [14] S. Bertarione, D. Scarano, A. Zecchina, V. Johaneck, J. Hoffmann, S. Schaueremann, M. M. Frank, J. Libuda, G. Rupprechter, et H.-J. Freund. *J. Phys. Chem. B.* 108, 3603 (2004)
- [15] M. Frank et M. Bäumer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 3723 (2000)
- [16] T. Risse, S. Shaikhutdinov, N. Nilius, M. Sterrer, et H.-J. Freund. *Acc. Of Chem. Res.* 949, 41 (2008)
- [17] G. Sitja, C. R. Henry. *Surf. Sci.* 517, 115 (2002)
- [18] C. Henry. *Surf. Sci. Rep.* 31, 231 (1998),
- [19] C. Goyhenex, M. Croci, C. Claeys, C. R. Henry. *Surf. Sci.* 352, 475 (1996)
- [20] N. Kasper. *Surf. Sci* 600, 2860 (2006)
- [21] P. Nolte, *Catal. Today.* 145, 243 (2009)
- [22] H.-J. Freund, M. Bäumer, H. Kuhlenbeck. *Adv. Catal.* 45, 333 (2000)
- [23] H. Borchert, *J. Catal.* 247, 145 (2007)
- [24] K. W. Kolasinski. *Foundation of Catalysis et Nanoscience, University of London, UK.* (2001)
- [25] P. Gelin, A. Siedle, et J. Yates. *J. Phys. Chem.* 88, 2978 (1984)
- [26] D. R. Rainer *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. A* 14, 1184 (1996)
- [27] J. Evans, B. E. Hayden, et G. Lu. *Surf. Sci.* 360, 61 (1996)
- [28] C. R. Henry et coll., à paraître ; S. Le Moal, G. Sitja, and C. R. Henry, 28th *European Conference On Surface Science (ECOSS 28)* (2011).
- [29] G. Mahan et A. Lucas. *J. Chem. Phys.* 68, 1344 (1978)
- [30] B. Persson et R. Ryberg. *Phys. Rev. B* 24, 6954 (1981)
- [31] M. Cho, C. Hess, et M. Bonn. *Phys. Rev. B* 65, 205423 (2002)
- [32] H. Kato, H. Okuyama, S. Ichihara, M. Kawai, et J. Yoshinobu. *J. Chem. Phys.* 112, 1925 (2000)
- [33] R. Behm, K. Christmann, G. Ertl, M. Van Hove, P. Thiel, et W. Weinberg. *Surf. Sci.* 88, L59 (1979)
- [34] G. Blyholder. *J. Phys. Chem.* 68, 2772 (1964).
- [35] G. Blyholder et M. Allen. *J. Am. Chem. Soc.* 91 3158 (1969)
- [36] I. V. Yudanov. *J. Phys. Chem. C.* 112, 20269 (2008)
- [37] C. Lemire, R. Meyer, Sh. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund. *Surf. Sci* 552, 27 (2004)

- [38] S. Park, S. A. Wasileski, M. J. Weaver. *Electrochimica* 47, 3611 (2002)
- [39] J.H. F-Wolfarth, J. A. Farmer, J. M. F-Camacho, A. Genest. I. V. Yudanov, N. Rösch, C. T. Campbell, S. Schauerman, H-J. Freund *Phys. Rev B.* 81, 24141(R) (2010)
- [40] T. Engel, G. Ertl. *J. Chem. Phys* 69, 1267 (1978)
- [41] C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner. *J. Chem. Phys.* 73, 5862 (1980)
- [42] L.S. Brown, S.J. Sibener. *J. Chem. Phys.* 89, 1163(1988)
- [43] M. Haruta. *Gold Bull.* 37, 27 (2004)
- [44] C. Louis. La catalyse hétérogène à base d'or. *L'actualité chimique - janvier 2005 - n° 282*
- [45] H. L. Abbott, A. Aumer, Y. Lei, C. Asokan, R. J. Meyer, M. Sterrer, S. Shaikhutdinov, et H.-J. Freund. *J. Phys. Chem C.* 114, 17099, (2010)

5 L'excitation femtoseconde pour étudier le couplage électronique entre molécules adsorbées et nanoparticules métalliques

5.1 Introduction

La connaissance de la dynamique des processus d'interaction entre molécules et surfaces, tels que les échanges d'énergie entre électrons, phonons et vibrations des molécules adsorbées, la diffusion des molécules, la photodésorption, et les réactions chimiques est d'une importance fondamentale en science des surfaces [1-5]. En électronique moléculaire, les processus de transfert d'électron entre plots métalliques et molécules sont des caractéristiques essentielles. En particulier le lien entre la structure atomique des surfaces hybrides, la structure électronique des molécules et les propriétés photoniques de l'ensemble sont interdépendantes. Les échelles de temps de ces processus sont dans la gamme de la pico à la femtoseconde. Le développement des lasers à impulsions courtes a permis l'observation directe de la dynamique ultrarapide à la surface des monocristaux. L'état transitoire des molécules excitées par l'impulsion de la pompe a été sondé en temps réel [3, 4, 6]. La SFG s'est avérée être l'outil le plus pertinent pour étudier la dynamique de l'interaction molécule-surface [7-9]. Elle a permis de mesurer les temps caractéristiques d'échange d'énergie entre électrons et molécules adsorbées, d'identifier le mode de vibration molécule-surface prépondérant, de déterminer si les processus de photodésorption et de réaction photoinduite d'oxydation impliquaient une excitation électronique directe ou encore de mesurer l'échelle de temps de la diffusion de molécules des marches vers les terrasses.

Dans ce chapitre nous appliquons la technique pompe-sonde SFG au cas de molécule en interaction avec des nanoparticules sur le film d'oxyde. Je commencerai par décrire le mécanisme de photoexcitation électronique des molécules adsorbées. Puis j'expliquerai quels types d'information on peut obtenir avec la SFG femtoseconde comme sonde d'une excitation électronique. Je rappellerai les résultats principaux obtenus sur les molécules adsorbées sur monocristal, et quelles différences on peut attendre pour les molécules en interaction avec des nanoparticules. Puis je présenterai les résultats expérimentaux. Enfin je présenterai les résultats des deux modèles théoriques, l'un permettant de décrire les propriétés optiques du système à double couche nanoparticule / oxyde déposé sur un substrat d'argent, l'autre d'estimer les températures transitoires atteintes par les électrons, les phonons, et les molécules adsorbées, et j'en discuterai les conséquences sur l'interprétation des données expérimentales.

5.2 Mécanisme d'excitation électronique des molécules adsorbées

5.2.1 Mécanisme d'excitation

Les impulsions disponibles avec un laser Ti :saphir « standard » (100 fs / 1 mJ) sont largement assez intenses pour « détruire » les surfaces solides (ablation). Nous nous plaçons à une énergie d'excitation beaucoup plus faible que pour l'ablation, qui ne produit que des effets transitoires sur la surface. Sur les métaux, l'excitation directe des molécules par les photons incidents n'a pas beaucoup de sens : la structure électronique des molécules chimisorbées dont il est question dans ce travail est totalement « diluée » dans celle du substrat. Il en résulte que les électrons excités ne restent localisés que quelques femtosecondes sur les molécules. D'autre part un plan atomique de molécules ne peut absorber qu'une fraction infime du faisceau de pompe incident. Le reste des photons est absorbé sur moins d'une dizaine de nanomètres car l'absorption des métaux est très forte à la longueur d'onde du faisceau pompe ; par ailleurs les électrons excités ont une vitesse considérable, ce qui permet à une fraction d'entre eux de venir interagir avec les molécules adsorbées. C'est donc tout le substrat qui est excité électroniquement sur une dizaine de nanomètres d'épaisseur.

La durée des impulsions est plus longue que le temps de collision moyen entre électrons, mais plus courte que les temps caractéristiques des échanges d'énergie entre électrons et phonons d'une part, électrons et molécules adsorbées d'autre part, de sorte qu'à la fin d'une impulsion laser la surface est dans un état où les électrons sont très fortement excités, avec une distribution d'énergie caractérisable par une « température électronique » T_e de plusieurs milliers de Kelvin, hors d'équilibre avec les phonons et les molécules adsorbées, qui sont encore froids. Les électrons excités évoluent de trois manières : ils diffusent très rapidement vers le volume, ils relaxent vers les phonons, et ils interagissent avec les molécules adsorbées.

L'interaction avec les molécules adsorbées s'effectue par un nombre important de transferts d'électrons transitoires successifs sur chaque molécule, lesquels induisent chacun un transfert d'énergie $E \rightarrow V$ dans la molécule. Ceci est considéré comme le principal mécanisme d'excitation des molécules (modèles « MGR » et d'Antoniewicz) [22, 23]. Si l'excitation transférée à la molécule est suffisante, celle-ci peut diffuser, réagir avec une molécule co-adsorbée, désorber. La principale preuve expérimentale de ce mécanisme a été apportée en mesurant les effets isotopiques, car l'efficacité des transferts $E \rightarrow V$ pour induire la

photodésorption dépend de la masse de la molécule : la fréquence d'excitation de la molécule est indépendante de l'isotope, mais la rapidité de déplacement sur la surface de potentiel dépend de la masse de la molécule. Si la molécule ne réagit pas par excitation électronique directe, elle a une seconde chance de réagir puisque la relaxation des électrons vers les phonons finit par échauffer ceux-ci à une température typique de plusieurs centaines de Kelvin en environ 1 ps (sur les métaux), ce qui peut induire des réactions activées thermiquement. Les expériences pompe-sonde SFG permettent de faire la différence temporellement entre les cas d'excitation électronique directe des molécules et de processus « thermiques ». La **Figure 5.1** résume schématiquement le mécanisme d'excitation électronique.

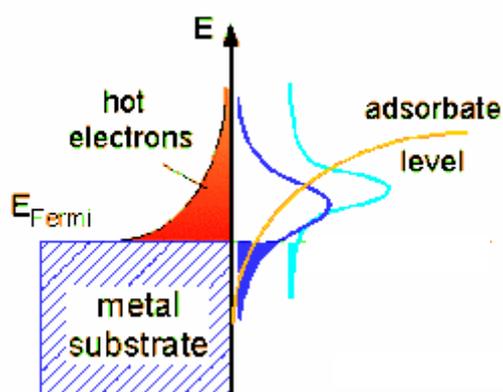


Figure 5.1: schéma des niveaux électroniques (à gauche) et de l'énergie potentielle molécule-surface (à droite) : sont représentés la bande de conduction du substrat métallique jusqu'au niveau de Fermi (en bleu), la distribution d'électrons excités produite par l'impulsion laser (en rouge), l'énergie moyenne de la plus basse orbitale moléculaire non occupée (LUMO) de l'adsorbate en fonction de sa distance à la surface (courbe orange), et la bande d'états correspondante élargie par la chimisorption (en bleu et en cyan, pour deux distances molécule - surface) : seule la partie de la bande de la LUMO sous le niveau de Fermi (en bleu) est normalement occupée. En revanche, l'excitation laser se traduit par une forte probabilité de transfert d'électron vers la partie normalement inoccupée de la LUMO, ce qui déclenche un transfert d'énergie $E \rightarrow V$ et des processus de diffusion, désorption, et réaction. L'efficacité de ces processus est limitée par le très faible temps de séjour des électrons sur les adsorbats, lequel est compensé en partie par le fait qu'il se produit de multiples transferts d'électron pendant une impulsion laser [10].

5.2.2 Aspect quantitatif : modèle à deux températures

Pour comprendre quantitativement la dynamique de transfert d'énergie substrat-adsorbat dans le cas d'un monocristal ou dans le cas des nanoparticules supportées sur une couche mince d'oxyde, on utilise le modèle à deux températures. Ce modèle, développé à l'origine par M. I. Kaganov *et al.* [11], a pour but de décrire l'évolution temporelle de l'échauffement d'un métal soumis à une excitation laser. Comme décrit plus haut, on est amené à définir une température électronique distincte de la température du réseau, pour tenir compte des temps caractéristiques différents de relaxation entre électrons par rapport à la relaxation électron-phonon. La troisième température a été introduite plus tard : il s'agit de la température des modes de basse fréquence des molécules adsorbées. Le modèle prend en compte le couplage électrons-phonons, la diffusion d'énergie électronique dans le volume du substrat, et les couplages adsorbats-électrons et adsorbats-phonons.

Le chauffage par un laser des métaux est décrit par l'équation suivante :

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\kappa_e \nabla T) + S(r, t) \quad (5.1)$$

où C est la capacité calorifique volumique, κ_e est la conductivité thermique des électrons et S est le terme source du laser de chauffage.

Anisimov *et al.* [14] ont proposé que la conversion de l'énergie du rayonnement en énergie interne ne soit pas instantanée, mais implique deux étapes : la première étape est le chauffage par le rayonnement des électrons libres du métal, et la deuxième étape est la redistribution subséquente d'énergie entre les électrons et le réseau métallique. Les électrons et le réseau métallique du système sont caractérisés par une température électronique T_e et une température du réseau T_{lat} respectivement. L'évolution temporelle de T_e et T_{lat} induit par une excitation électronique décrite par un terme source S , est décrite par les expressions suivantes :

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(\kappa_e \nabla T_e) + g(T_{lat} - T_e) + S(r, t) \quad (5.2)$$

$$C_{lat}(T_{lat}) \frac{\partial T_{lat}}{\partial t} = -g(T_{lat} - T_e) + \nabla(\kappa_{lat} \nabla T_{lat}) \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial T_{ads}}{\partial t} = \frac{(T_e - T_{ads})}{\tau_e} + \frac{(T_{lat} - T_{ads})}{\tau_{lat}} \quad (5.4)$$

où C_e et C_{lat} sont les capacités thermique des électrons et du réseau respectivement, g caractérise l'efficacité du transfert d'énergie électrons-phonons [24, 25] et κ_{lat} est la conductivité thermique du réseau cristallin. Dans l'équation 5.3 le terme de diffusion de chaleur par les phonons du réseau est habituellement négligé. Dans notre cas nous devons prendre en compte ce terme car la couche de MgO est isolante. La nature des paramètres utilisés dans les équations est indiquée dans le tableau 5.1.

Symbole	Fonction	Unité
C_e, C_{lat}	Capacité calorifique volumique	$J.m^{-3}.K^{-1}$
G	Facteur de couplage e-phonons	$W.m^{-3}.K^{-1}$
S	Source	$W.m^{-3}$
T_e, T_{lat}, T_{ads}	Température électronique, température du réseau	K
κ_e, κ_{lat}	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$

Tableau 5.1 : Paramètres de calculs dans le modèle à deux températures

Le résultat d'une simulation numérique de l'échauffement produit par une impulsion laser est montré dans la **Figure 5.2**. Il s'agit d'un cristal de platine échauffé par une impulsion de 130 fs. Dans ce cas l'excitation électronique atteint une température environ trois fois plus élevée que la température maximale des phonons. Des auteurs ont rapporté des expériences sur le ruthénium où une température électronique de 6000 K a été atteinte [15]. Le maximum de la température électronique est atteint une 100 de fs après le moment où l'impulsion laser maximal. La relaxation électron-phonon prend environ 1 ps dans le cas du platine. Ce temps assez court correspond au fait que le platine est un conducteur médiocre : sur le cuivre, la relaxation prend presque 10 ps. Le temps nécessaire pour que la surface revienne à la température ambiante (non montré sur la figure) est de l'ordre de 200 ps.

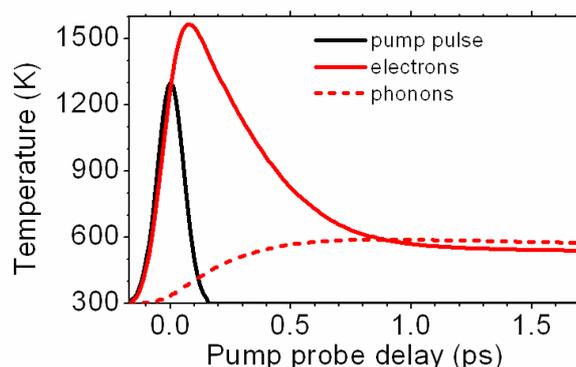


Figure 5.2 : résultat du modèle à deux températures appliqué à une impulsion pompe de 130 fs sur platine (flux laser : 55 μJ focalisés sur un diamètre de 300 μm , d'après [16]).

5.3 SFG pompe-sonde : problématique, état de l'art concernant les monocristaux, cas des nanoparticules

5.3.1 SFG pompe-sonde : que mesure-t-on ?

Dans le cas de CO, il s'avère que le transfert d'énergie des électrons excités vers la vibration interne de CO est inefficace : on n'a pas observé l'apparition des niveaux vibrationnels excités pour aucun des systèmes étudiés. Cette vibration sert donc de spectateur lors d'une expérience pompe-sonde. Ce spectateur est sensible à l'excitation des modes de vibration substrat-adsorbat de plus basse fréquence, qui sont associés :

- à la translation frustrée (mode associé à la diffusion dans le plan de la surface),
- à la translation perpendiculaire à la surface : vibration substrat-adsorbat (mode a priori associé à la photodésorption),
- à la rotation frustrée (correspondant au retournement des molécules de CO sur la surface). Ce mode est lié à la réactivité des molécules de CO (notamment à la désorption) car CO n'est efficacement lié que par l'atome de carbone : l'excitation de la rotation frustrée conduit donc à un affaiblissement de la liaison substrat-CO.

Les fréquences de ces modes sont d'environ 50 cm^{-1} pour la translation frustrée et environ 600 cm^{-1} pour la vibration substrat-adsorbat et la rotation frustrée sur des métaux comme platine et palladium. Ces fréquences sont trop basses pour être directement sondées par SFG (il n'y a pas de laser femtoseconde suffisamment intense aux longueurs d'onde

correspondantes). La translation frustrée a un quantum de vibration très faible : des niveaux vibrationnels excités sont déjà peuplés à température ambiante, et il arrive que les fluctuations thermiques permettent de sortir du puits de potentiel correspondant, ce qui entraîne un saut de la molécule vers le site d'adsorption voisin. Les niveaux excités des deux autres modes de basse fréquence ne sont pratiquement pas peuplés à température ambiante, mais il est possible de les peupler en chauffant la surface, et d'observer leur effet spectroscopique sur la vibration interne de CO. La translation frustrée et la rotation frustrée ont pour effet de déplacer vers le rouge [4, 15] la fréquence de vibration interne, et d'élargir sa bande. La vibration substrat-adsorbat a pour effet de déplacer vers le bleu la fréquence, et également d'élargir la bande de vibration interne.

Dans une expérience pompe-sonde conduisant à une excitation significative des modes de basse fréquence, on s'attend donc à observer des changements de largeur et de fréquence de la vibration interne. Les changements de largeur s'accompagnent nécessairement d'un changement de l'intensité au pic de la bande (en SFG, dans le cas d'une Lorentzienne, cette intensité est B^2/Γ^2 , où B est la susceptibilité non linéaire et Γ la largeur).

On s'attend également à ce que l'intensité de la bande de vibration diminue si l'excitation électronique induit la diffusion de la molécule vers un autre site, ou conduit à la désorption des molécules. Pour estimer le taux de désorption, il est important de préciser les échelles de temps et leur lien avec la photodésorption. Si la pression est suffisamment élevée (soit de l'ordre de 10^{-2} mbar pour une fréquence de répétition de 1 kHz) toutes les molécules désorbées sont remplacées entre deux impulsions par de nouvelles molécules. Dans ce travail, la pression a été limitée à 10^{-4} mbar pour préserver la propreté de l'enceinte UHV et de l'échantillon. Il en résulte que la photodésorption induite par les impulsions laser n'est pas complètement compensée par la réadsorption entre deux impulsions, ce qui se traduit par le fait que la surface est non saturée quand arrive l'impulsion de pompe suivante (couverture relative à la saturation $\theta_0 < 1$) : aux délais pompe-sonde négatifs (la sonde arrivant avant la pompe), l'intensité de SFG est plus petite que sur la surface saturée en CO.

D'autre part la gamme de retard explorée dans l'expérience pompe-sonde est de -10 ps à +200 ps. A 200 ps, le retour à l'équilibre de la surface (relaxation électron-phonon et diffusion de chaleur) est pratiquement terminé. En 200 ps, le taux de réadsorption à 10^{-3} mbar est totalement négligeable ($\approx 10^{-7}$ ML). L'intensité de la bande SFG nous donne donc directement la couverture résultant de la photodésorption ($\theta_1 < \theta_0$) et donc la couverture désorbée en un pulse ($\theta_1 - \theta_0$).

Une autre particularité de la sonde SFG est que, comme il a été dit au chapitre 3, l'impulsion de SFG à une largeur à mi-hauteur de $T_2/2$ (décroissance exponentielle de l'amplitude en $1/T_2$, et de l'intensité en $2/T_2$). En pratique, la sonde est influencée par la pompe dans une gamme de retards égale à environ T_2 : de ce fait il apparaît une réponse aux délais compris entre $-T_2$ et 0 qui pourrait sembler a-causale. Il n'en est rien évidemment. Ceci correspond à une dégradation de la résolution temporelle par rapport à la durée des impulsions laser (120 et 140 fs pour les impulsions visible et IR, respectivement), mais on peut remédier à ce problème si on dispose d'un rapport signal sur bruit suffisamment bon pour mesurer la forme spectrale du spectre de SFG : autour du délai nul, l'environnement des molécules varie si vite que les caractéristiques de la transition vibrationnelle changent plus vite que T_2 , de sorte que le profil de la bande de vibration n'est plus lorentzien (un profil lorentzien correspondant dans le domaine temporel à une décroissance purement exponentielle). La modélisation de ce profil permet alors de remonter à la variation temporelle jusqu'à une résolution limitée par la durée des impulsions. A notre connaissance, ceci n'a été réalisé que pour CO/Pt(111) [4]. Dans ce travail, nous n'avons pas eu le temps de faire de telles simulations.

Notre résolution temporelle est donc limitée à environ $T_2/2$. Notons que T_2 est une propriété du système étudié, indépendante des caractéristiques des lasers. Dans le cas de CO / Pt(111), $T_2/2 = 500$ fs [4]. Dans le cas de CO sur nanoparticules de palladium, la moyenne des mesures (faite comme indiquée dans le § 3.4.2.2) est de $T_2/2 = 300 \pm 50$ fs pour des particules correspondant à une épaisseur équivalente de 1, 2 et 4 ML sur 2 ou 5 ML de MgO, la variation avec la taille, si elle existe, étant inférieure à l'incertitude de mesure. Il en résulte que notre résolution temporelle dans l'expérience pompe-sonde (puisque nous n'avons pas simulé le profil spectral de SFG dans ce travail) est meilleure dans le cas des nanoparticules (de l'ordre de 300 fs) qu'elle ne le serait dans le cas du Pt(111) (500 fs).

5.3.2 SFG pompe-sonde : problématique

Décrivons schématiquement le processus pompe-sonde pour un monocristal (**Figure 5.3**). Une impulsion laser de pompe excite « instantanément » les électrons du solide jusqu'à une température de quelques milliers de Kelvin. Ceux-ci commencent alors à relaxer vers le bain de phonons dont la température T_{lat} s'élèvera de quelques centaines de Kelvin en environ 1 ps sur un métal médiocre conducteur comme le platine, 10 ps sur un meilleur conducteur

comme le cuivre. Dans l'intervalle, les électrons peuvent exciter les molécules adsorbées, et nous voulons découvrir si cette excitation est efficace, ce qui veut dire en pratique si elle a lieu en quelques centaines de femtosecondes. Cette excitation a pour effet d'échauffer les modes de vibration substrat-adsorbat (schématisés en jaune sur la **Figure 5.3**, qui sont à basse fréquence par rapport à la vibration interne de CO qui est sondée) ; ces modes se manifestent par des changements ultra-rapides, mesurables, de fréquence et de largeur de la vibration sondée. Les temps caractéristiques sont déduits de la comparaison des spectres expérimentaux avec des spectres calculés.

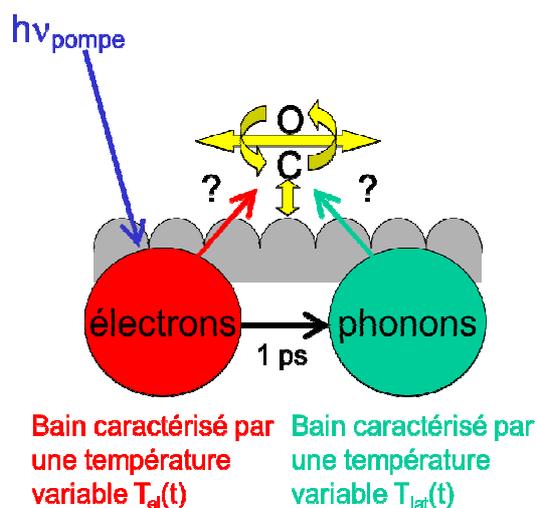
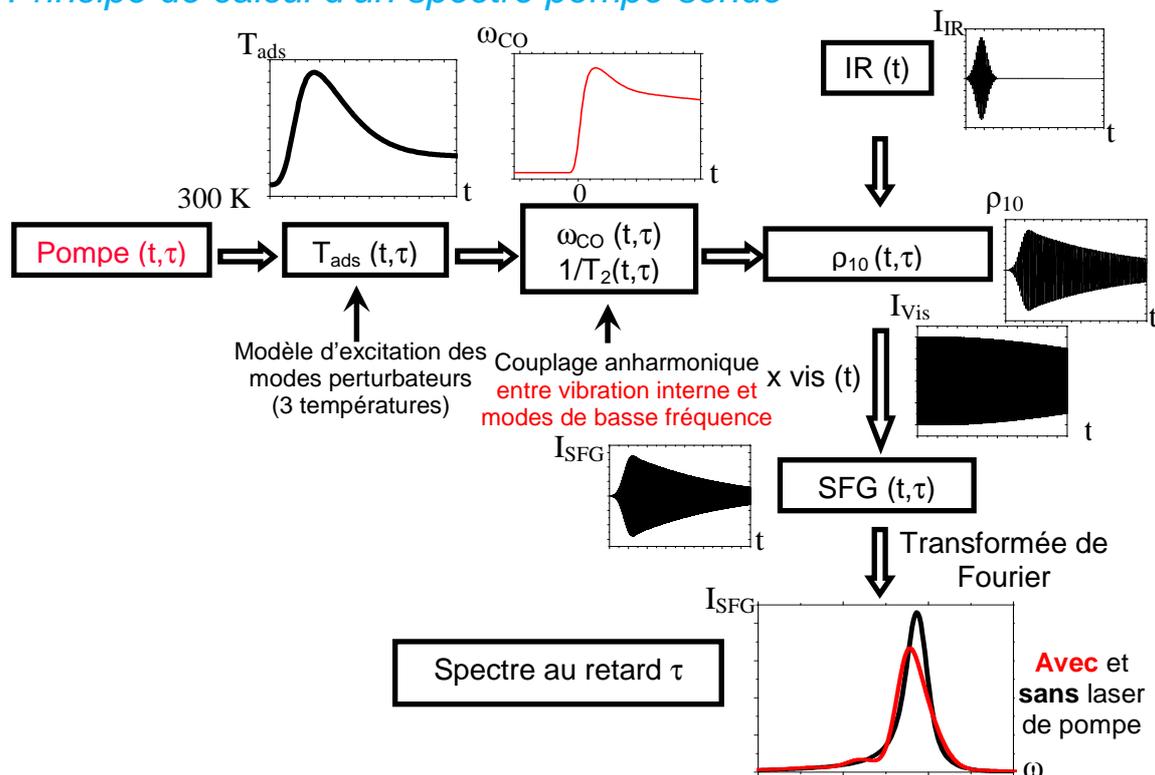


Figure 5.3 : problématique d'une expérience pompe-sonde SFG de molécules adsorbées (voir texte).

5.3.3 Mode de calcul des spectres simulés

Les impulsions de SFG sont calculées dans le domaine temporel, dans un modèle d'excitation optique à deux niveaux ($v=0$ et $v=1$) qui calcule la cohérence ρ_{10} induite entre $v=0$ et $v=1$ par l'impulsion IR en fonction de la fréquence de la transition et de la durée de vie de $v=1$ (haut de la **Figure 5.4**). Celle-ci est multipliée par l'impulsion visible pour obtenir l'impulsion SFG. Les transitoires de température $T_{el}(t)$ et $T_{lat}(t)$ (calculées par le modèle à trois températures) interviennent en tant que paramètres dont dépendent les constantes spectroscopiques (fréquence et durée de vie) de la transition IR. Le calcul des températures est fait séparément, à partir de données de la littérature, sans coefficient ajustable. Le spectre correspondant à l'impulsion de SFG est ensuite obtenu par transformée de Fourier.

Principe de calcul d'un spectre pompe-sonde



Retards positifs et négatifs en pompe-sonde

La vibration sondée est spectatrice. La perturbation par l'impulsion de pompe s'« inscrit » dans l'impulsion SFG. Aux retards négatifs un effet d'interférence apparaît entre les parties perturbées et non perturbées de l'impulsion SFG

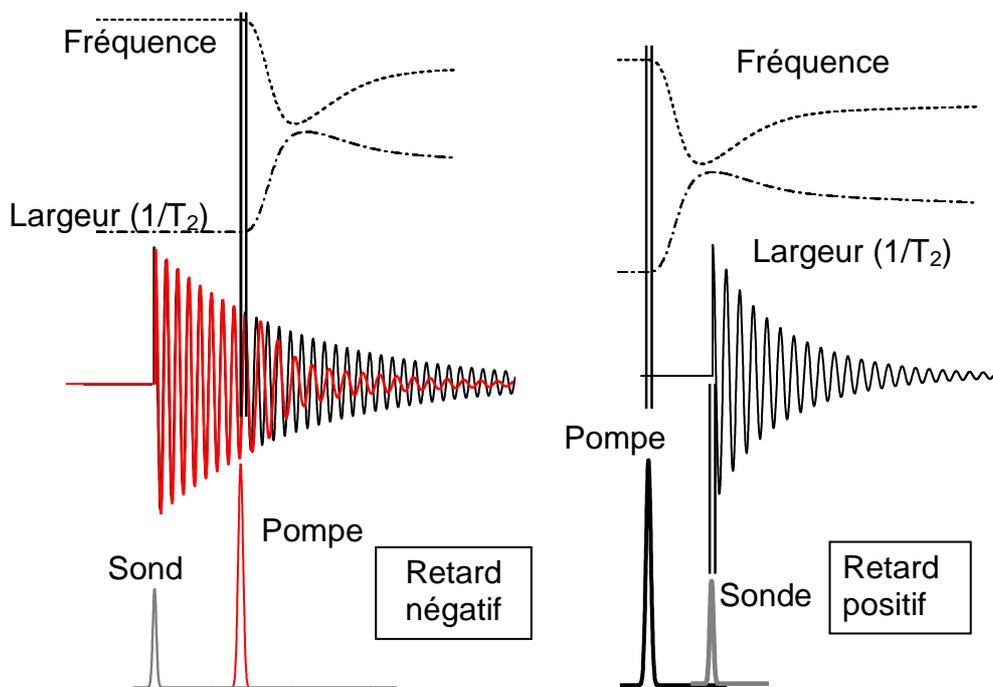


Figure 5.4 : Principe de calcul des spectres SFG

5.3.4 Résumé de la littérature sur les monocristaux

Le **Tableau 5.2** résume les résultats les plus marquants obtenus dans la littérature. Leur nombre relativement faible s'explique par la diffusion limitée de la technique en raison de la double exigence expérimentale (ultra-vide et chaîne laser femtoseconde). Il ne se dégage pas de tendance systématique : le mécanisme de photodésorption peut être thermique ou électronique sur des systèmes semblables (platine et ruthénium) ; sur un même système (ruthénium) le mécanisme de photodésorption est thermique tandis que celui de la réaction induite par laser est électronique ; suivant l'intensité du flux laser, le mode de vibration substrat-adsorbat joue un rôle significatif ou non (platine). Ceci s'explique par un fait que l'on rencontre aussi en chimisorption et en catalyse, et qui se comprend bien par des calculs de chimie quantique : des variations assez subtiles de la structure des bandes (surtout celles qui impliquent les orbitales HOMO et LUMO) autour du niveau de Fermi ont un impact très important sur la réactivité. Le laser de pompe a pour fonction d'injecter brutalement des électrons au dessus du niveau de Fermi, à une énergie qui peut aller jusqu'à 1 eV, voire plus : si la LUMO a une densité d'état suffisante dans cette gamme d'énergie, alors le laser est efficace pour induire une réaction chimique ou la photodésorption, selon les cas.

Système	Fait marquant	Résultat	Groupe	Année
CO / Ru	1 ^{ère} expérience pompe-sonde en SFG femto	Processus thermique. Mode de vibration prépondérant : rotation frustrée (décalage vers le rouge)	M. Bonn, M. Wolf (groupe de Ertl) [9]	1999
CO + O / Ru	Autocorrélation : détection de CO et CO ₂ par spectrométrie de masse	Processus électronique. L'excitation électronique permet de surmonter une barrière de potentiel de 1,8 eV correspondant à l'excitation de O	M. Bonn, M. Wolf (groupe de Ertl) [15]	1999
CO / Pt	Analyse des profils de raies non lorentziens: résolution sub-T ₂	Processus électronique. Mode de vibration prépondérant : rotation frustrée (décalage vers le rouge). Transfert électron-molécule : < 200 fs	Bourguignon et al [4]	2003
CO / Pt	Expérience réalisée à énergie de pompe plus élevée que la précédente	Fait apparaître la contribution de la vibration substrat adsorbat à haut flux laser (décalage vers le bleu)	Watanabe, Matsumoto [26]	2010
NO + O / Ir	Excitation vibrationnelle de NO couplée à la réaction NO+O	Processus électronique adiabatique	Arnolds et al [17]	2004

Tableau 5.2 : sélection des résultats les plus marquants en SFG pompe-sonde femtoseconde.

5.3.5 Différences entre nanoparticules sur couche d'oxyde et monocristaux

La structure en double couche de nos échantillons peut modifier significativement l'excitation électronique à la surface et son évolution temporelle. Sur un monocristal, l'excitation électronique dépend des propriétés optiques (coefficient de réflexion et longueur d'absorption des photons du laser de pompe dans le monocristal) et des propriétés thermiques (dont dépend la diffusion de l'excitation initiale vers le volume). Or les propriétés optiques et thermiques sont affectées par la structure de nos échantillons, tandis qu'un effet de taille concernant les collisions des électrons avec la surface des nanoparticules est probable.

La couche d'oxyde n'est pas absorbante, et les électrons s'y propagent très mal : c'est un facteur de réduction de l'excitation électronique reçue par les nanoparticules, puisque la fraction des photoélectrons excités plus loin que la couche d'oxyde a moins de chances d'exciter les molécules que dans le cas d'un métal. Plus l'épaisseur d'oxyde est grande, plus la probabilité pour un photoélectron excité par le laser dans le substrat d'interagir avec les molécules adsorbées est faible.

La couche de nanoparticules peut être considérée comme équivalente optiquement à une couche homogène, dont l'indice effectif dépend de la couverture de la surface par les nanoparticules. Il varie entre 1 et n_{Pd} quand la couverture varie de zéro à l'épaisseur de coalescence, puis il est constant. La couche de nanoparticules a donc, suivant son épaisseur équivalente, les propriétés d'un isolant puis d'un métal. Par ailleurs, le système nanoparticules / oxyde constitue une double couche optique. Il génère donc des interférences multiples à l'intérieur des deux couches. On peut donc s'attendre à ce que l'absorption par la couche de nanoparticules varie fortement avec l'épaisseur équivalente des nanoparticules, éventuellement de manière non monotone. Des résultats préliminaires obtenus avec un modèle quantitatif sont décrit plus loin.

La probabilité qu'un électron excité dans une nanoparticule subisse une collision avec la surface des nanoparticules augmente au fur et à mesure que la taille diminue. Une petite taille serait donc un facteur de plus grande excitation des molécules adsorbées. Cependant, la vitesse de relaxation électron phonon augmente également lors des collisions avec la surface, ce qui réduit le temps pendant lequel l'excitation électronique peut induire une réaction des

molécules adsorbées : il n'est pas évident a priori de savoir si le facteur de taille est favorable ou non à l'excitation électronique des molécules.

La variation du temps caractéristique de relaxation électron-phonon a été mesurée à partir d'expériences pompe-sonde femtoseconde (en absorption) en fonction de la taille de nanoparticules d'or et d'argent sphériques déposées dans divers oxydes et halogénures, verres, et polymère (**Figure 5.5**) [18]. Les temps mesurés ne dépendent pas de l'environnement des nanoparticules, ce qui montre que les processus de relaxation efficaces sont localisés dans les nanoparticules et à leur surface, et indique que les résultats sont transposables à des nanoparticules épitaxiées. Dans le cas de l'argent, le temps de relaxation décroît typiquement de 0,86 ps au-dessus de 20 nm à 0,52 ps vers 3 nm, et la décroissance est de plus en plus rapide aux petites tailles. La **Figure 5.5** montre la variation observée, décrite phénoménologiquement par la formule : $\tau_{e-ph} = 0,87 \text{ [ps]} - \text{Exp}(-0,24(\text{taille [nm]} + 0,75))$: par extrapolation, on peut s'attendre à un temps de relaxation de $\approx 200 \text{ fs}$ pour une taille de 1 nm.

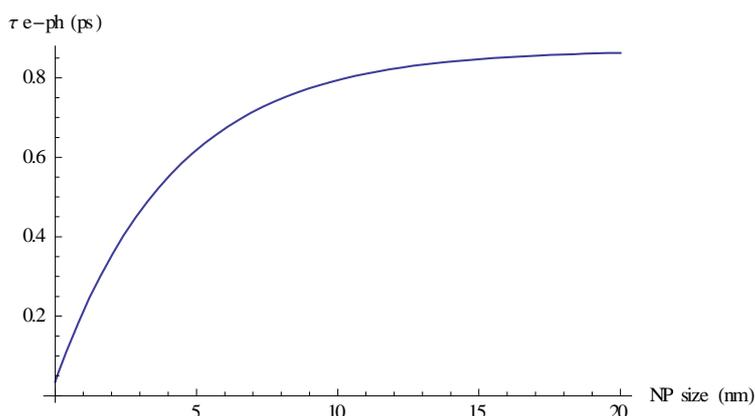


Figure 5.5 : temps de relaxation électron-phonon en fonction de la taille de nanoparticules sphériques d'argent dans un vert (courbe phénoménologique déduite de [18] et extrapolée entre 0 et 3 nm).

Ces nombres sont seulement indicatifs pour nos particules, car elles sont en palladium et non en argent, et leur forme est carrée et plate, et non sphérique. Si on admettait que le palladium et l'argent ont le même temps de relaxation, la **Figure 5.5** nous conduirait à estimer le temps de relaxation pour nos particules suivant la **Tableau 5.3** : si on se base sur l'épaisseur des nanoparticules comme « taille », τ_{e-ph} diminuerait de 0,34 ps à 0,16 ps quand l'épaisseur équivalente diminue de 10 ML à 0,5 ML. Si on se base sur la longueur du côté du carré de la base de la nanoparticule, τ_{e-ph} diminuerait de 0,87 à 0,44 ps.

Epaisseur équivalente	Hauteur	Côté du carré	τ_{e-ph}	τ_{e-ph}
			Critère : hauteur des NP	Critère : largeur des NP
0,5 ML	0,67 nm	2,8 nm	159 fs	443 fs
1 ML	0,85 nm	3,5 nm	190 fs	509 fs
2 ML	1,7 nm	4,4 nm	224 fs	579 fs
4 ML	1,34 nm	5,6 nm	264 fs	652 fs
10 ML	1,95 nm	∞	347 fs	870 fs

Table 5.3 : temps de relaxation electron-phonon extrapolé des mesures rapportées pour des nanoparticules d'argent sphériques [18], en supposant que le temps de relaxation dépend de la hauteur des nanoparticules, ou de la longueur du côté du carré de leur base.

Les considérations ci-dessus sont résumées sur les **Figures 5.6** et **5.7**. Elles ne permettent pas de prédire la variation de l'efficacité de l'excitation électronique en fonction de la taille : plusieurs paramètres entrent en jeu, ils ne sont pas connus et a priori ils ont des effets contraires : seule l'expérience peut donc nous renseigner.

5.3.6 SFG pompe-sonde : problématique pour les nanoparticules épitaxiées sur couche d'oxyde

Dans le cas des nanoparticules, la problématique est donc plus complexe que sur les monocristaux (**Figure 5.7**). Comme pour les monocristaux, nous voulons savoir si l'excitation électronique des molécules en interaction avec les nanoparticules est efficace : nous voulons mesurer la constante de temps du transfert d'énergie des électrons vers les modes de basse fréquence. Nous avons plus d'inconnues (comme le temps de relaxation des électrons à la surface des nanoparticules, ou le transport d'électron à travers la couche d'oxyde), mais nous pouvons faire varier expérimentalement la taille des nanoparticules et l'épaisseur de la couche d'oxyde pour étudier ces phénomènes.

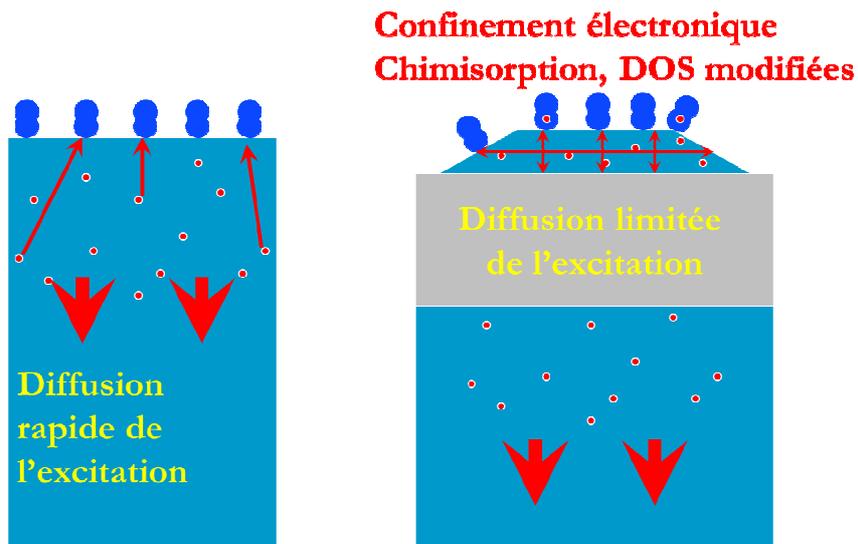


Figure 5.6 : différences entre monocristal et nanoparticules

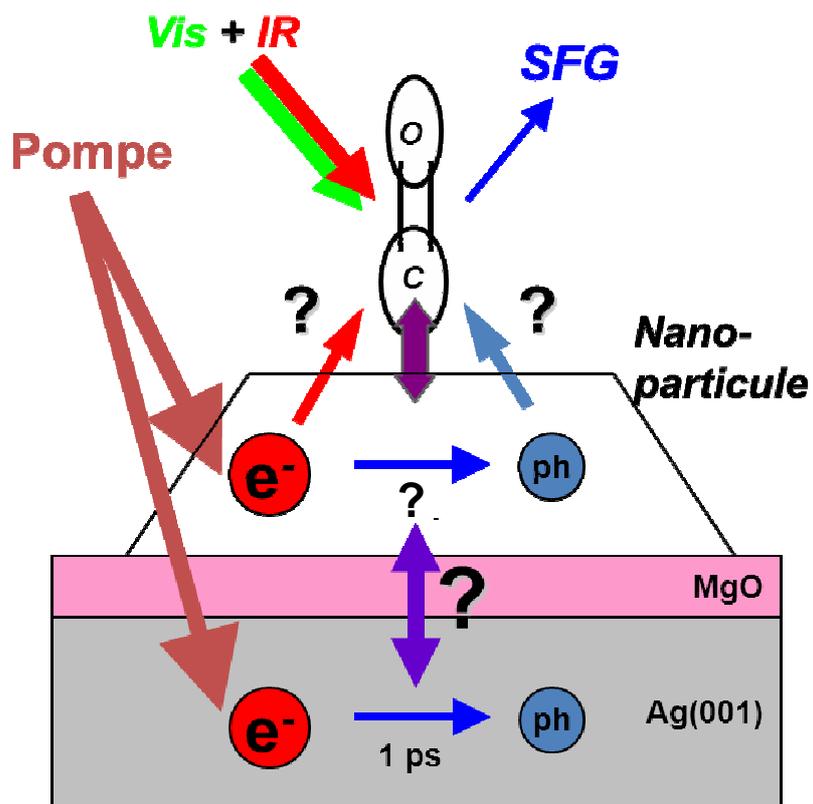


Figure 5.7 : Problématique d'une expérience pompe-sonde SFG de molécules adsorbées sur nanoparticule (voir texte).

5.4 Résultats expérimentaux

Nous présentons d'abord des résultats obtenus sur le monocristal de Pd(111), puis ceux obtenus sur les nanoparticules de Palladium sur couche d'oxyde de MgO.

5.4.1 Expériences pompe-sonde sur CO / Pd(111)

5.4.1.1 Spectres pompe-sonde en fonction du retard entre la pompe et la sonde

De grandes variations de la forme des bandes de CO sont observées (**Figure 5.8**). Aux délais négatifs, le spectre commence à évoluer vers -1 ps. Des changements importants et complexes de la forme sont observés, avec une baisse de l'intensité maximale, un élargissement et un changement de profil, une bande supplémentaire qui se développe, s'écarte de la bande de CO vers les grandes fréquences, et disparaît au délai nul, ainsi qu'un

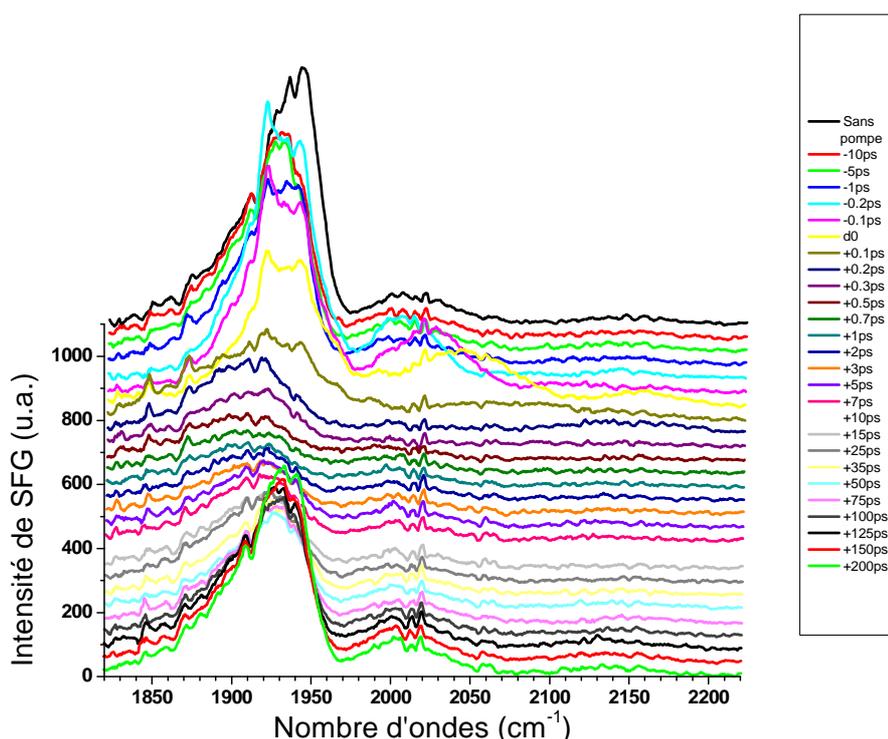


Figure 5.8 : SFG résolue en temps: spectres transitoires de CO / Pd(111) dans la région des sites pontés. Les spectres sont mesurés pour des retards pompe-sonde variant de -10 à 200 ps. L'impulsion pompe a pour effet d'exciter les modes de basse fréquence qui perturbent la vibration interne. On n'observe pas de photodésorption. Ce comportement est analogue au cas de CO/Pt(111) [3, 4].

dédoublage transitoire de la bande (**Figure 5.8**). Le délai nul indiqué dans la figure est défini expérimentalement comme le maximum de la SFG pompe + IR. Le véritable délai nul est légèrement décalé par rapport à cette valeur et se trouve en fait à + 200 fs (ceci a été montré par les simulations numériques dans le cas du platine [4]). Après le délai nul la bande revient à un profil normal en ≈ 1 ps, avec toutefois un décalage vers le rouge ainsi qu'un élargissement de la bande de CO. Le décalage et l'élargissement disparaissent après environ 200 ps.

Ces observations sont semblables à celles faites sur Pt(111), et leur origine a été schématiquement rappelée dans la **Figure 5.4**. Les délais négatifs font apparaître des effets d'interférence. L'influence de l'excitation électronique se manifeste jusqu'à ≈ 1 ps, instant où la relaxation entre électrons et phonons se termine. Les spectres après 1 ps correspondent à CO « chaud », le refroidissement par diffusion thermique prenant environ 200 ps. Sur la **Figure 5.8**, la comparaison des intensités aux temps longs (-10 ps, + 200 ps) fait apparaître qu'il n'y a pas de photodésorption significative à l'énergie de pompe utilisée dans la figure : les effets observés sont entièrement dus à la perturbation de la vibration interne de CO par les modes de basse fréquence. Pour une énergie de pompe plus élevée, on observe la photodésorption (**Figure 5.10**).

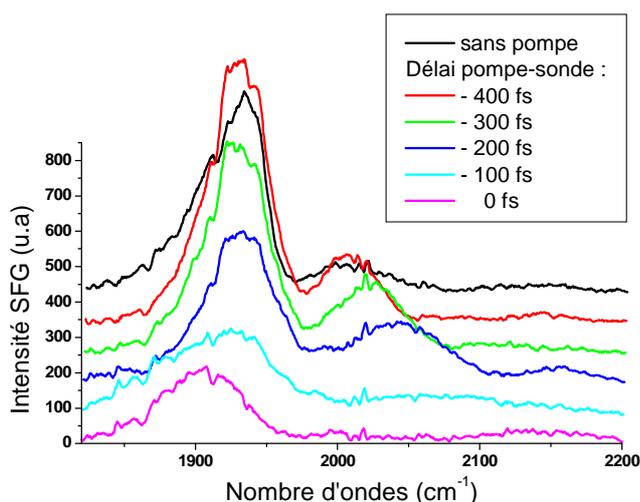


Figure 5.9 : Évolution du spectre SFG avant le retard nul, montrant la bande de CO et la bande due à l'effet d'interférence. Le délai nul a été corrigé (voir texte).

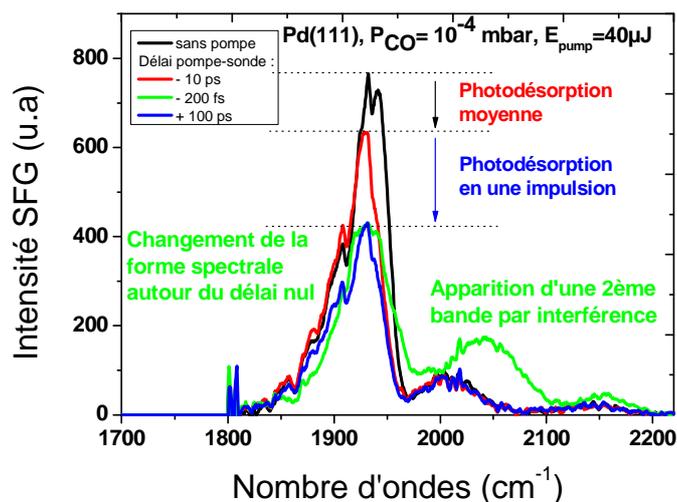


Figure 5.10 : Spectre de CO sur monocristal de Pd(111) en l'absence de pompe (en noir, couverture θ_{sat}) et pour des retards pompe-sonde particuliers. Le spectre rouge correspond à la surface juste avant la pompe (couverture $\theta_0 < \theta_{sat}$, résultant d'un équilibre entre photodésorption et réadsorption). Le spectre vert correspond à -200 fs : l'effet d'excitation électronique est très fort (la forme du spectre est nettement différente). Le spectre bleu correspond à un retard de 100 ps : le refroidissement de la surface par diffusion thermique est pratiquement terminé ; la faible intensité de la bande traduit le fait qu'une fraction des molécules a désorbé (couverture $\theta_1 < \theta_0$). Avant la prochaine impulsion de pompe, la couverture remontera de θ_1 à θ_0 par réadsorption (celle-ci étant limitée par la pression de CO).

5.4.1.2 Effet de l'énergie du laser de pompe :

On peut représenter phénoménologiquement l'évolution de CO par l'intensité maximale de la bande en fonction du retard pompe-sonde (**Figure 5.11**), ou par la fréquence de CO (**Figure 5.12**). Ceci permet de visualiser l'effet de la pompe en termes de photodésorption (comparaison entre l'état initial et l'état final) ainsi que les échelles de temps : effet électronique « violent » autour du délai nul et photodésorption, retour lent à la normale. La relaxation électron-phonon est « rapide » (≈ 1 ps) et le refroidissement par diffusion de chaleur est « lent » (≈ 200 ps). Dans le cas de la **Figure 5.11**, le pic fin observé au retard nul correspond probablement à la SFG induite par les faisceaux pompe et sonde, qui a été imparfaitement filtrée. On observe que la photodésorption moyenne (appréciée à -10 ps), négligeable à 20 μ J, est clairement présente à 40 μ J.

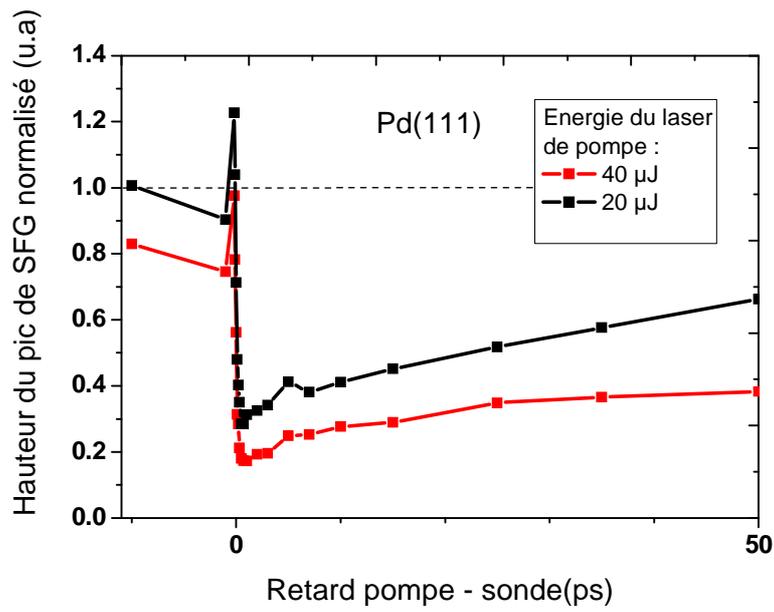


Figure 5.11 : Effet de l'énergie du laser de pompe sur l'intensité maximale de CO. L'intensité est normalisée à sa valeur en l'absence d'impulsion de pompe.

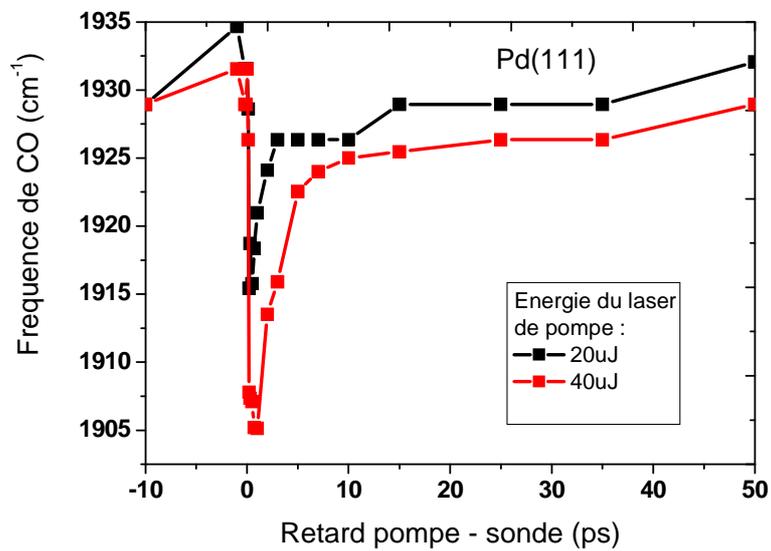


Figure 5.12 : Fréquence de CO en fonction du retard pompe-sonde pour deux énergies du laser de pompe.

5.4.2 Expériences pompe-sonde sur CO adsorbé sur nanoparticule

La **Figure 5.13** montre une sélection de spectres pompe-sonde mesurés pour CO adsorbé sur des nanoparticules correspondant à une épaisseur équivalente de 1 ML de palladium. On observe un comportement analogue à celui de Pd(111), avec une claire indication de photodésorption : la comparaison du spectre sans pompe avec celui à -10 ps montre que la réadsorption ne compense pas la photodésorption, et la comparaison des spectres à -10 ps et à $+100$ ps indique une baisse de couverture importante. En revanche l'effet de la pompe sur la forme de la bande est assez faible, et l'effet d'interférence aux délais négatifs n'est pas visible. On observe également que les sites linéaires ne sont pas affectés par

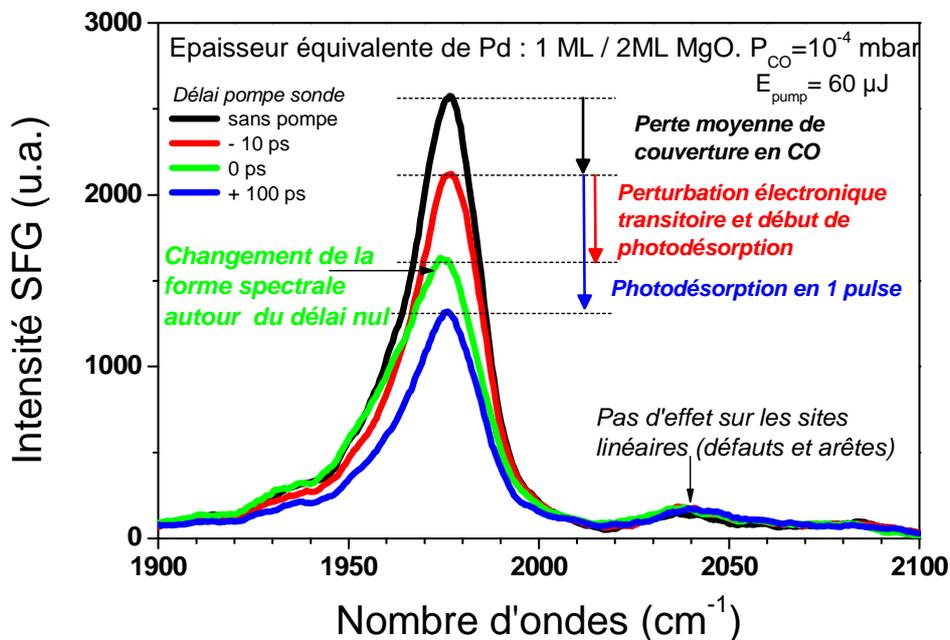


Figure 5.13 : Spectre de CO en l'absence de pompe et pour des retards pompe-sonde particuliers, pour des nanoparticules de palladium correspondant à une épaisseur équivalente de 1ML, et pour 10^{-4} mbar de CO. En rouge : 10 ps avant la pompe (couverture $\theta_0 < \theta_{sat}$). En vert : retard nul : l'effet d'excitation électronique est maximale (de ce fait la forme du spectre a changé). En bleu : 100 ps après la pompe : la relaxation et la diffusion de chaleur sont très avancées, la faible intensité de la bande traduit le fait qu'une fraction des molécules a désorbé (couverture $\theta_1 < \theta_0$). Avant la prochaine impulsion de pompe, la couverture remontera de θ_1 à θ_0 par réadsorption (celle-ci étant limitée par la pression de CO). Seules les molécules de CO adsorbées en site ponté sont significativement perturbées par le laser.

l'excitation laser. Les spectres enregistrés entre le délai nul et 1 ps indiquent que l'intensité ne varie plus après le retard de 400 fs, ce qui montre que la photodésorption se produit dans des temps très courts, et qu'elle est donc due à l'excitation électronique directe de CO (**Figure 5.14**).

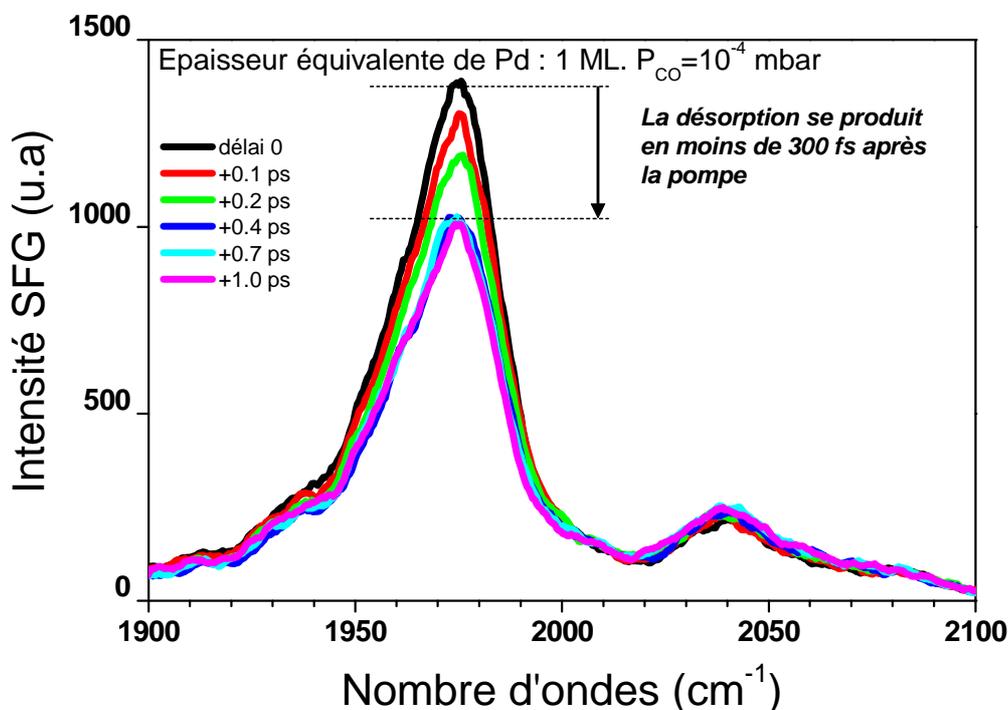


Figure 5.14 : Spectres de CO entre le délai nul et + 1 ps : l'intensité de la bande se stabilise dès 300 fs, montrant que la photodésorption est due à l'excitation électronique directe de CO.

5.4.2.1 Effet de la taille des nanoparticules et de l'épaisseur du support de MgO

La **Figure 5.15** montre l'intensité maximale de la bande de CO en fonction du retard pompe-sonde pour différentes épaisseurs équivalentes de palladium allant au-delà de la coalescence, et pour une épaisseur de MgO de 2 ML : aucun effet de taille n'est évident. Au contraire, la **Figure 5.16** montre les résultats obtenus pour une épaisseur de MgO de 10 ML : un effet de taille important est au contraire observé. La photodésorption est très forte pour le film coalescé de palladium, et nettement moins forte pour les nanoparticules correspondant à l'épaisseur équivalente de 1 ML. La **Figure 5.17** permet de comparer les deux épaisseurs de MgO pour une même taille de nanoparticules.

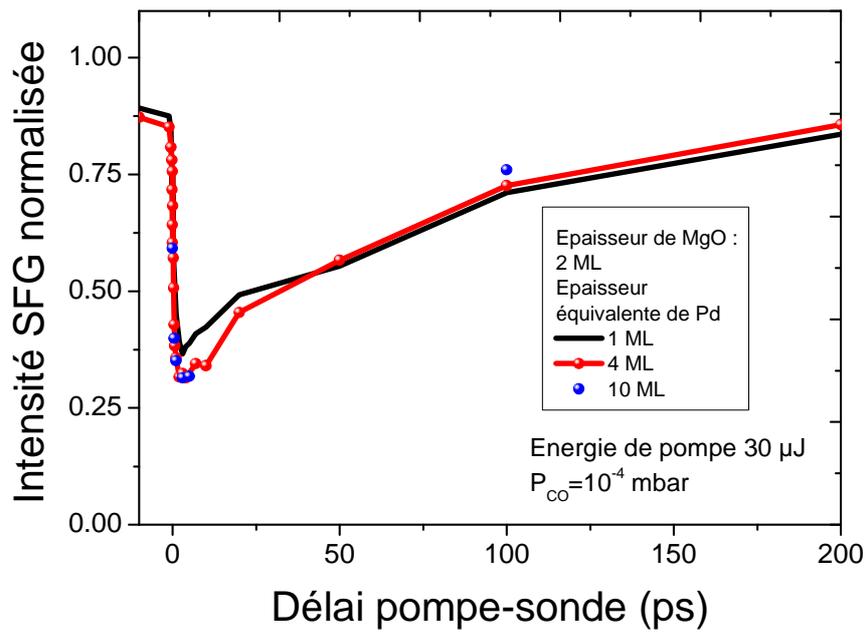


Figure 5.15 : Intensité de la bande de CO ponté (normalisée à celle obtenue sans laser de pompe) en fonction du retard pompe – sonde, pour une épaisseur de MgO de 2 ML, pour différentes quantités de palladium déposées.

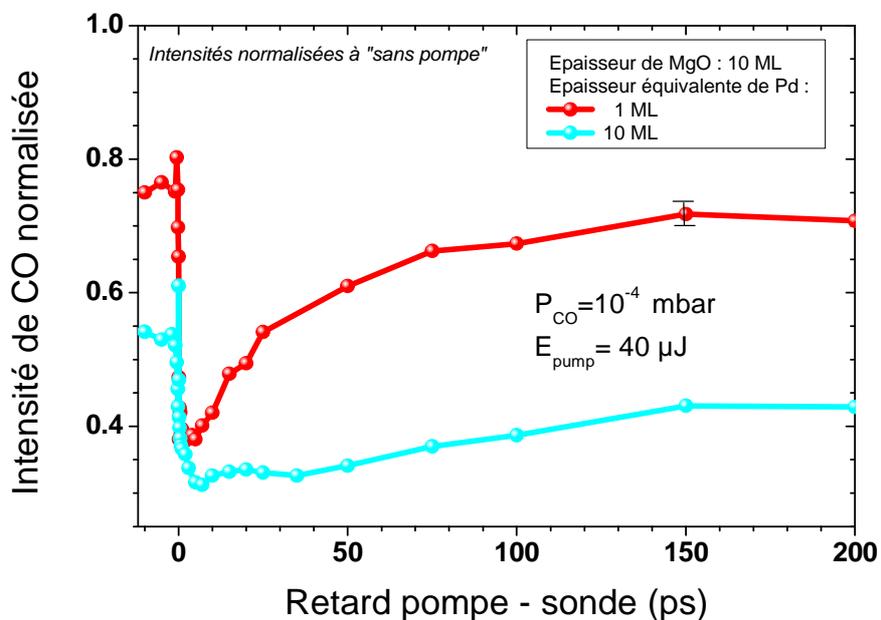


Figure 5.16 : Intensité de la bande de CO ponté (normalisée à celle obtenue sans laser de pompe) en fonction du retard pompe – sonde, pour une épaisseur de MgO de 10 ML, pour différentes quantités de palladium déposées.

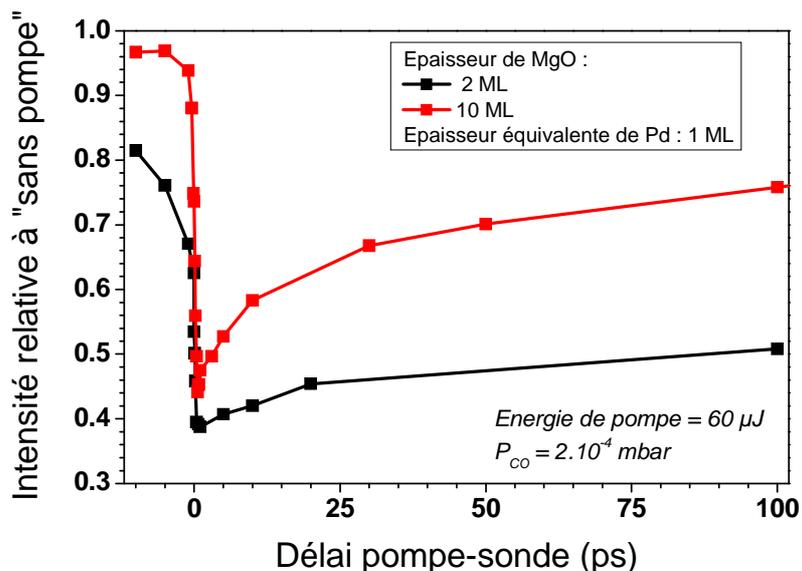


Figure 5.17: Intensité de la bande de CO ponté (normalisée à celle obtenue sans laser de pompe) en fonction du retard pompe – sonde, pour deux épaisseurs de MgO de 2 et 10 ML et 1 ML de palladium.

Ces résultats montrent qu'un effet de taille existe, mais qu'il n'apparaît que pour une épaisseur de MgO suffisamment grande. L'épaisseur de MgO n'a pas d'importance du point de vue optique et ne change donc rien à l'excitation directe par le laser de pompe. En revanche, la couche de MgO n'est pas conductrice : pour 2 ML on peut s'attendre à ce que des électrons excités dans le substrat d'argent puissent traverser la couche de MgO, entrer dans les nanoparticules et interagir avec les molécules de CO. En revanche, cela paraît beaucoup plus incertain pour l'épaisseur de 10 ML : on peut donc conclure que si les nanoparticules sont exposées au flux des électrons excités dans l'argent, alors leur taille importe peu : c'est la dynamique électronique dans l'argent qui s'impose. Si au contraire les nanoparticules sont isolées de l'argent, alors il apparaît un effet de taille important.

Le second résultat marquant est que les petites tailles ne sont pas favorables pour l'excitation électronique des molécules adsorbées. Comme nous l'avons indiqué plus haut, on peut s'attendre à ce que les électrons excités dans une nanoparticule subissent des collisions à une fréquence beaucoup plus élevée avec la surface de la nanoparticule que ceux excités dans un monocristal (ce qui est favorable à l'excitation de CO), mais que du même coup ils relaxent beaucoup plus vite vers les phonons (ce qui est défavorable) : le résultat net est donc défavorable à l'excitation de CO.

5.4.2.2 Effet de la pression de CO

La photodésorption induite par l'impulsion pompe se traduit par la baisse de l'intensité du pic observé par SFG, qu'il faut apprécier par comparaison du spectre à -10 ps avec un spectre aux temps longs (pour que la surface soit revenue à une température normale, faute de quoi l'intensité ne reflète pas fidèlement le taux de couverture, car les largeurs et fréquence de la bande de CO dépendent de la température). Par ailleurs, nous avons vu que la réadsorption ne peut pas être assez forte à 10^{-4} mbar en 1 ms (temps séparant 2 impulsions) pour que la surface soit saturée à nouveau à l'impulsion suivante. La **Figure 5.18** reflète le changement de réadsorption avec la pression de CO.

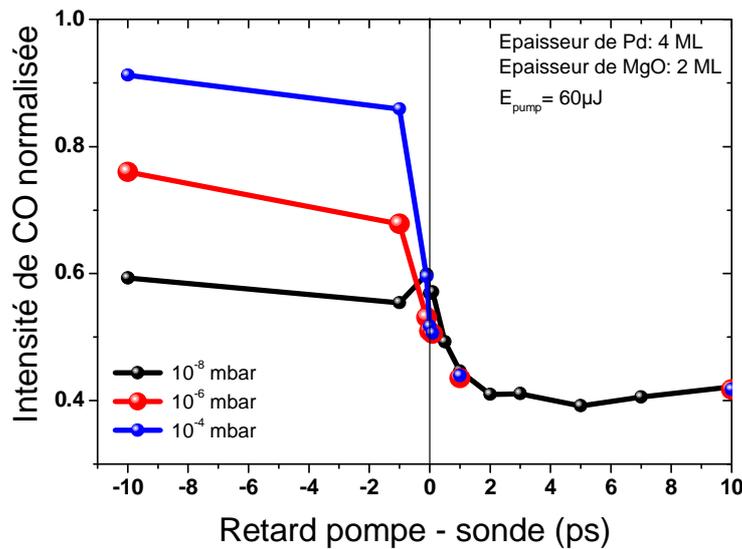


Figure 5.18: Effet de la pression de CO sur l'intensité de la bande de CO en fonction du retard pompe – sonde.

5.5 Modélisation des propriétés optiques de la bicouche nanoparticules / oxyde

Nous modélisons la réponse optique comme celle d'une bi-couche déposée sur un substrat. Nous approximons optiquement la couche des nanoparticules à une couche homogène dont l'indice effectif est [21] :

$$n = ((1 + 2 r q) / (1 - r q))^{0.5}$$

où $r = ((n_{Pd})^2 - 1) / ((n_{Pd})^2 + 1)$ et q est la fraction de la surface couverte par le matériau d'indice n_{Pd} (le palladium). Ce modèle a été utilisé précédemment pour décrire la réponse de plots de platine de taille d'environ 100 nm [21].

Le taux de couverture q des nanoparticules est calculé pour notre forme modèle déduite des expériences AFM du chapitre 2. La relation entre q et l'épaisseur équivalente de palladium est indiquée dans la **Figure 5.19**. La hauteur des nanoparticules est donnée dans la **Figure 5.20**. L'effet du facteur de forme des nanoparticules est également indiqué sur la **Figure 5.19**. La couverture de MgO par les nanoparticules augmente non linéairement jusqu'à la coalescence. La hauteur des nanoparticules est plus grande que l'épaisseur équivalente de palladium, ce qui est normal pour une croissance par îlots 3D. L'indice effectif de la couche de nanoparticules est donné dans la **Figure 5.21**. On observe que l'indice varie considérablement entre l'épaisseur nulle et la coalescence : en effet la couche des nanoparticules passe d'un état isolant à celui d'un métal. On remarque que la transition isolant – métal se produit peu avant la coalescence.

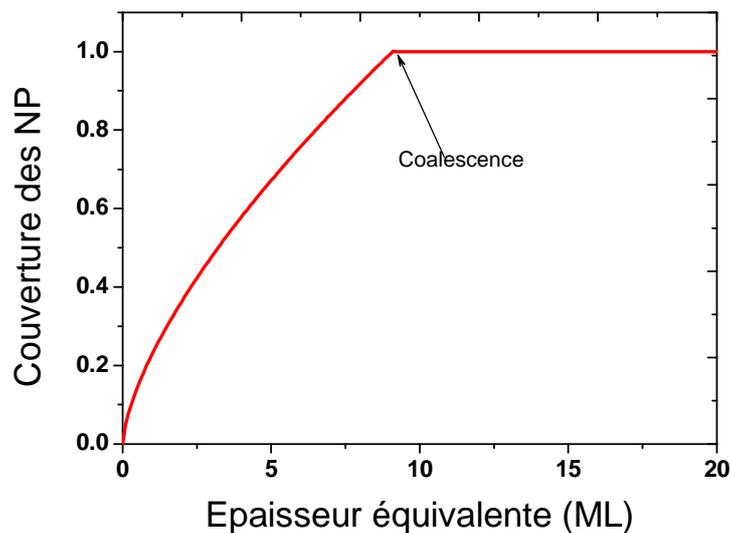


Figure 5.19 : Couverture de la surface par les particules de palladium en supposant une forme carrée ayant le facteur de forme indiqué (la valeur retenue à partir des images AFM étant de 4). La densité de nanoparticules est de $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

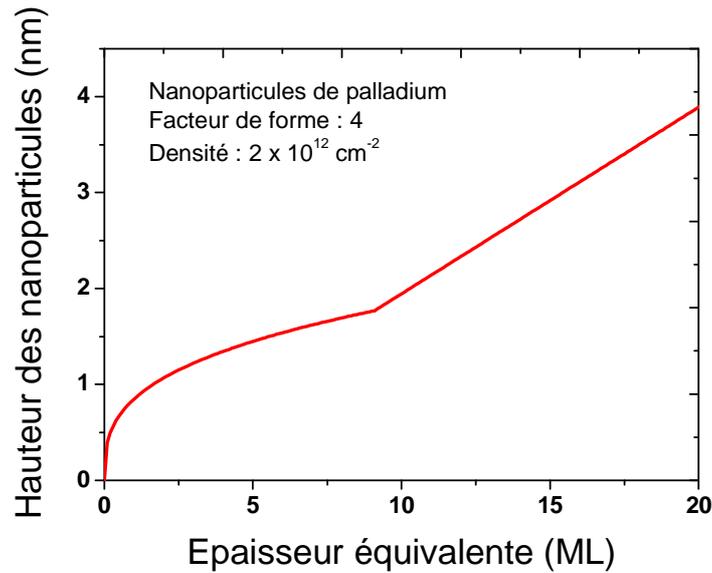


Figure 5.20 : Hauteur des particules de palladium en supposant une forme carrée.

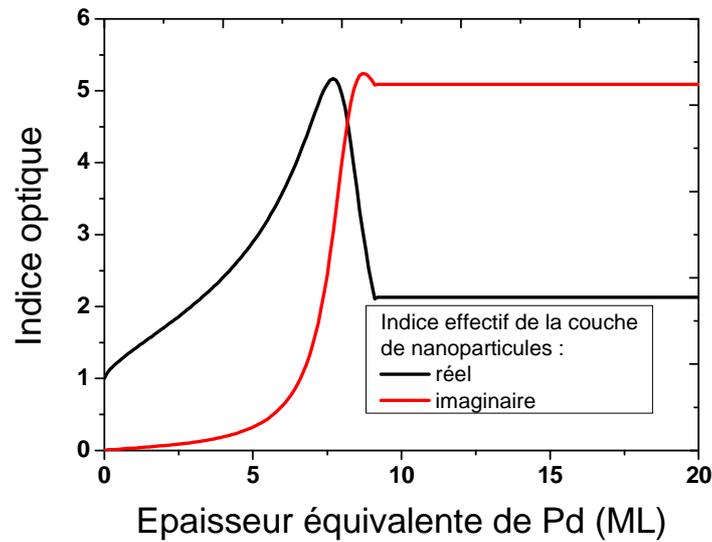


Figure 5.21 : Indice complexe de la couche de nanoparticules en fonction de l'épaisseur équivalente de palladium pour un facteur de forme de 4 et une densité de $2.10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Les deux paramètres optiques essentiels qui déterminent l'importance de l'excitation électronique sont le coefficient de réflexion à l'angle d'incidence expérimental (67°) et l'absorption du rayonnement de l'impulsion pompe par la couche de nanoparticules. Celles-ci sont calculées dans un modèle de réflexions multiples entre les deux couches de

nanoparticules et de MgO. Le coefficient de réflexion calculé est indiqué dans la **Figure 5.22**. On remarque qu'il varie considérablement entre la réflectivité de l'argent à épaisseur de palladium nulle et une valeur proche de celle du palladium à la coalescence. Il faut noter que les interférences font osciller la réflectivité de la bi-couche au-delà de la coalescence, jusqu'à une épaisseur d'environ 200 plans atomiques. La **Figure 5.22** montre que l'énergie lumineuse entrant dans les nanoparticules augmente considérablement quand on s'approche de la coalescence. Ceci défavorise l'excitation des nanoparticules de petites tailles. La fraction du flux incident absorbée à 800 nm par la couche de nanoparticules et divisée par le nombre de plans atomiques des nanoparticules est montrée dans la **Figure 5.23**. On observe non seulement une variation brutale analogue à celle de l'indice et du coefficient de réflexion autour de la coalescence, mais aussi un pic d'absorption aux très petites tailles, ainsi qu'un minimum d'absorption pratiquement nulle autour de 3ML de palladium. Ceci suggère qu'il pourrait y avoir des effets de taille « abrupts », mais il conviendrait de moyenniser la dépendance obtenue par la distribution de taille.

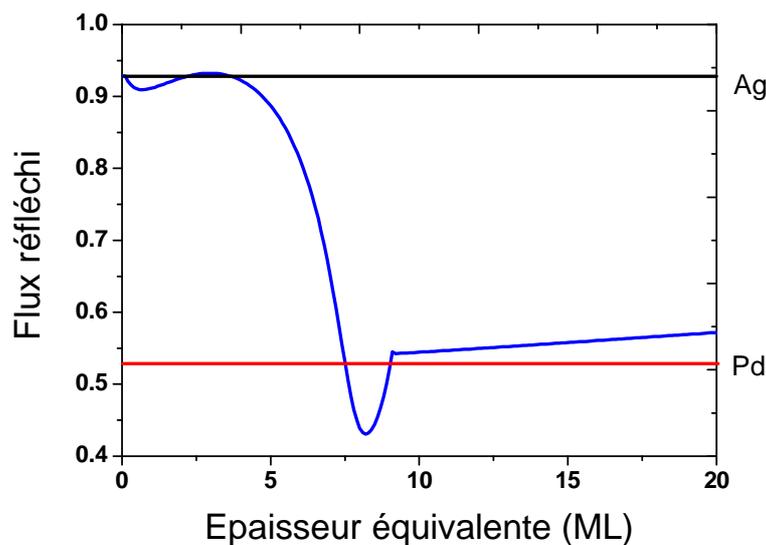


Figure 5.22: Coefficient de réflexion calculé pour la bicouche constituée des nanoparticules et de la couche de MgO sur le substrat d'argent en fonction de l'épaisseur équivalente de palladium (en noir). La réflectivité du palladium est indiquée en rouge pour comparaison. Celle de l'argent est de 0,968. La réflectivité passe donc de la valeur de l'argent à celle du palladium. Elle ne converge vers celle du palladium qu'après 20 nm, à cause d'interférences.

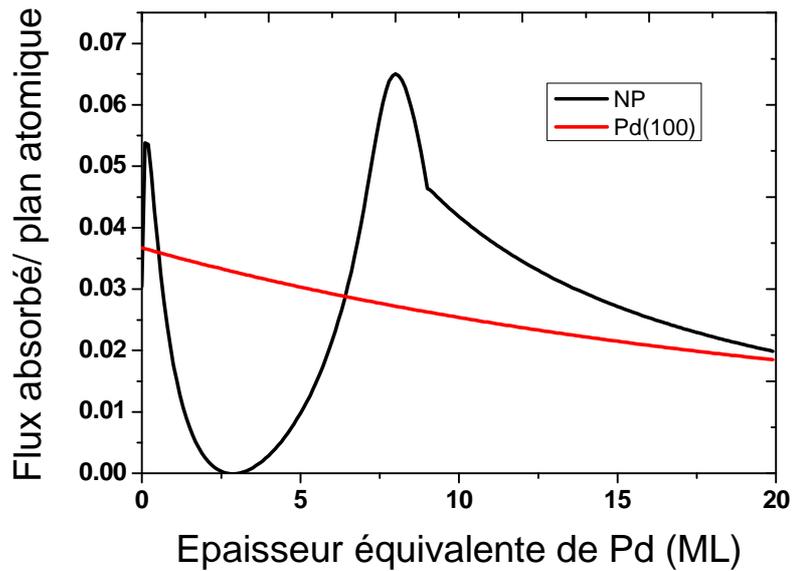


Figure 5.23 : Absorption optique à 800 nm en fonction de l'épaisseur équivalente de palladium. La courbe bleue correspond à l'absorption optique dans le Pd monocristallin, la courbe rouge représente l'absorption optique dans le cas des nanoparticules.

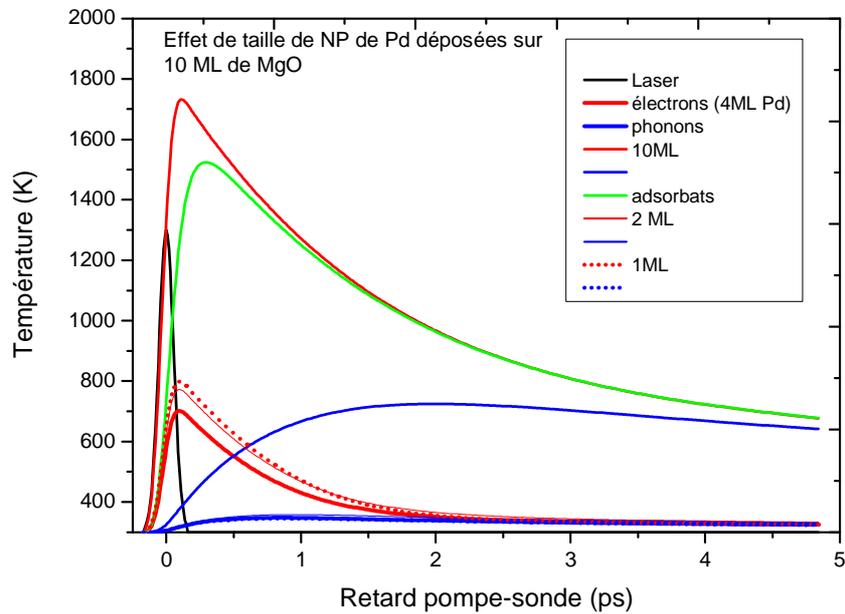


Figure 5.24 : Résultat préliminaire du modèle à trois températures adapté de celui utilisé pour calculer l'effet pompe-sonde sur le platine (**Figure 5.2**), pour une épaisseur de Pd varie de 1 à 10 ML déposées sur 10 ML de MgO.

La **Figure 5.24** montre des résultats préliminaires du modèle à trois températures, pour des épaisseurs équivalentes de 1, 2, 4 et 10 ML de palladium sur 2 ML de MgO. Le code de calcul utilisé est dérivé de celui développé dans notre groupe pour CO / Pt(111). Il calcule par différences finies l'évolution des températures des électrons, des phonons et des modes de basse fréquence de CO. Par rapport à la version du code utilisée pour Pt(111), il a été nécessaire d'ajouter le terme de diffusion dans l'équation de la température des phonons (Equation 5.3). Ce terme avait été négligé dans le cas du platine, pour lequel la conduction thermique est assurée principalement par les électrons. MgO par contre est un très mauvais conducteur des électrons mais un bon conducteur de la chaleur. Par ailleurs, le terme de couplage électron-phonon tient maintenant compte de la taille des nanoparticules, conformément aux résultats de la figure 5.5. Notre code utilise les données de la littérature concernant les conductivités thermiques, capacités calorifiques, couplage électron-phonon. Les données optiques (réflectivité, coefficient d'absorption par la couche de nanoparticules et par l'argent) proviennent de notre modèle de double couche exposé plus haut. Les constantes de temps des couplages électron-CO et phonon-CO sont obtenues par comparaison des spectres calculés à partir de ces températures avec les spectres expérimentaux. Nous ne sommes pas encore parvenus à ce stade de l'analyse des données, et les constantes de temps utilisées dans le calcul sont celles obtenues pour la rotation frustrée de CO / Pt(111) ($\tau_e = 200$ fs et $\tau_{lat} = 1$ ps).

Les résultats préliminaires reflètent les grandes variations des coefficients de réflexion et d'absorption avec l'épaisseur équivalente de la couche de nanoparticules : selon le modèle, la température électronique maximale est plus de 2 fois plus faible pour 1, 2 et 4 ML de palladium que pour le film continu de 10 ML. Les résultats expérimentaux semblent correspondre à des effets moins dramatiques. Il y a deux facteurs supplémentaires qu'il est indispensable de prendre en compte. Le premier est la dispersion de taille, qui n'est pas négligeable. Le second est le transport des électrons à travers la couche de MgO. Actuellement le calcul ne prend en compte que la diffusion, et ne peut donc décrire l'effet « balistique » des électrons photoexcités dans l'argent qui entrent ensuite dans les nanoparticules au travers du film de MgO : dans un calcul de diffusion il n'y a qu'un seul sens de transport. Il faut donc ajouter dans notre calcul un terme balistique, dépendant de l'épaisseur de la couche de MgO et de la température électronique dans la couche d'argent qui se trouve au voisinage de MgO, qui puisse rendre compte de la possibilité pour l'énergie électronique de « remonter » vers les nanoparticules malgré le gradient de température qui les

conduit en moyenne vers le volume et non vers la surface. Pour le moment, notre code est incapable de reproduire l'effet d'épaisseur de la couche d'oxyde.

5.6 Conclusion

Dans ce chapitre j'ai présenté les résultats d'expériences pompe-sonde. J'ai commencé par étudier la dynamique d'excitation du Pd(111), pour la comparer au cas des nanoparticules supportées. Les points marquants sont que la taille des nanoparticules et l'épaisseur de la couche d'oxyde jouent un rôle notable sur la dynamique d'excitation et ses conséquences (photodésorption). Dans le cas où les nanoparticules sont déposées sur une couche d'oxyde de quelques plans atomiques, les électrons photoexcités dans le substrat parviennent à exciter les nanoparticules et dominent alors la réponse du système. Au contraire, quand la couche de MgO atteint une dizaine de plans atomiques, les électrons excités dans le substrat ne franchissent pas la couche de MgO. On voit alors apparaître un effet de taille sur la réponse de CO. En particulier, la photodésorption est moins efficace sur les petites nanoparticules. Lorsque la taille des nanoparticules diminue, on s'attend à un taux d'excitation plus important des molécules adsorbées par les électrons excités en raison du confinement des électrons ; en même temps la relaxation électron-phonon est elle aussi plus efficace : c'est donc l'effet de relaxation qui l'emporte.

La simulation de ces expériences passe par la modélisation de la réponse optique du système nanoparticules / couche d'oxyde / métal. J'ai présenté l'étude numérique de l'absorption optique par un modèle à double couche. Dans ce modèle, la couche de nanoparticules est approximée par une couche d'indice effectif qui varie très fortement avec la couverture du substrat par les nanoparticules. Il en résulte de grandes variations de réflectivité et d'absorption en fonction de l'épaisseur équivalente de palladium. Ces variations cependant ne sont pas les seules à prendre en compte. L'épaisseur de la couche d'oxyde et le temps de relaxation électron-phonon dans les nanoparticules sont également des paramètres très importants pour l'excitation électronique et sa relaxation. Notre modèle à 3 températures a été modifié pour inclure ces paramètres. Il reste à y implanter le rôle des électrons balistiques excités dans l'argent et entrant ensuite dans les nanoparticules.

Bibliographie

- [1] H. L Dai. *Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces*, Singapore (1995)
- [2] H. Arnolds, M. Bonn. *Surf. Sci. Rep.* 65, 4566 (2010)
- [3] F. Fournier, W. Zheng, S. Carrez, H. Dubost, B. Bourguignon. *Phys. Rev. Lett.* 92, 216102 (2004)
- [4] F. Fournier, W.Q. Zheng, S. Carrez, H. Dubost, B. Bourguignon. *J. Chem. Phys* 121, 4839 (2004)
- [5] I.M. Lane, Z.P. Liu, D.A. King, H. Arnolds, *J. of Phys. Chem. C* 111, 14198 (2007).
- [6] H. Nigouchi, E.Yoda, N. Ishizawa, J. N. Kondo, A. Wada, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys Chem B*, 109, 17217 (2005)
- [7] S.Nihonyanagi, D. Miyamoto, S. Idojiri, K. Uosaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 7034 (2004)
- [8] K.Uosaki, T. Yano, S. Nihonyanagi. *J. Phys. Chem. B.* 108, 19086 (2004)
- [9] M. Bonn, Ch. Hess. S. Funk, J. H. Miners, B. N. J. Persson, M. Wolf, G. Ertl. *Phys. Rev. Lett.* 84, 4653(2000)
- [10] M. Wolff. *Fritz Haber Institute der Maxwell Planck Berlin* <http://www.fhi-berlin.mpg.de/~wolf/femtoweb/surffemto/welcome.php>
- [11] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz, and L. V. Tanatarov. *Sov. Phys. JETP*, 4: 173, (1957)
- [12] E. E. Joseph and L. Preziosi, Heat waves. *Rev. Mod. Phys.* 61,41 (1989)
- [13] M. J. Maurer. *J. Appl. Phys.* 40, 5 123-5 130 (1969)
- [14] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich and T. L. Perelman. *Sov. Phys. JETP* 39,375377 (1974)
- [15] M. Bonn S. Funk, Ch. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf and G. Ertl. *Science* 285, 1042 (1999)
- [16] Thèse de doctorant de F. Fournier, *Université Paris-Sud* (2003)
- [17] I.M. Lane, D.A. King, Z.P. Liu, H. Arnolds. *Phys. Rev. Lett.* 97, 186105 (2006)
- [18] A. Arbouet, C. Voisin, D. Christofilos, P. Langot, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Lermé, G. Celep, E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, M. Broyer, M. Maillard, M. P. Pileni, M. Treguer. *Phys. Rev. Lett.* 90, 177401(2003)
- [19] E. Schweizer, B. N. J. Persson, M. Tuäshaus, D. Hoge, and A. M. Bradshaw. *Surf. Sci.* 213, 49 (1989)
- [20] A. P. Graham. *J. Chem. Phys.* 109, 9583 (1998)
- [21] S. Baldelli, A. S. Eppler, E. Anderson, Y. R. Shen, G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* 113, 5432 (2000)
- [22] P. R. Antoniewicz. *Phys Rev B.* 21, 3811 (1980)
- [23] D. Menzel. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 101, 1 (1995)
- [24] P. B. Allen. *Phys. Rev. Lett.* 59, 1460 (1987)
- [25] P. B. Allen. *Phys. Rev. B.* 36, 2920 (1987)
- [26] K. Watanabe, K. Inoue, I. F. Nakai, Y. Matsumoto. *7th Symposium on Ultrafast Surface Dynamics, Brijuni (Croatie)* (2010)

Conclusion générale

J'ai mis en œuvre la spectroscopie vibrationnelle de SFG femtoseconde pour étudier des molécules de CO en interaction avec des nanoparticules de palladium épitaxiées sur une couche mince d'oxyde. Ce type d'échantillon complexe élaboré en ultra-vide pourra à terme être raffiné et adapté pour réaliser d'une part des études de réactivité sur catalyseur modèle, et d'autre part pour étudier le lien entre les propriétés structurales, électroniques et optiques de couches hybrides de nanoparticules métalliques et de molécules organiques pertinentes pour l'électronique moléculaire.

Nous avons combiné LEED et STM pour optimiser les conditions d'épitaxie. Le meilleur compromis concernant la température de l'échantillon pendant la croissance de MgO a été trouvé pour donner un maximum de mobilité à MgO sans en donner trop aux atomes d'argent. Les imperfections de la couche de MgO résultant de ce compromis n'empêchent pas d'obtenir une densité de nanoparticules élevée et une distribution de taille raisonnablement étroite. La forme approximative des nanoparticules observée par AFM est compatible avec la forme de pyramide tronquée bien documentée dans la littérature pour des nanoparticules épitaxiées sur monocristal de MgO.

La SFG nous a permis d'étudier par spectroscopie vibrationnelle l'adsorption de molécules de CO sur les nanoparticules en fonction de leur taille et de la pression de CO. Les spectres sont compatibles avec l'existence de terrasses de palladium d'orientation (100) bien définies, qui donnent lieu à l'adsorption de CO en site ponté dans une gamme de fréquences caractéristique. De plus une bande large, correspondant probablement à plusieurs types de sites linéaires, est attribuée à une combinaison de sites d'arête et de défauts. Nous avons adapté le modèle d'interaction dipolaire développé par Persson pour les surfaces de monocristaux au cas des nanoparticules de taille finie. Ce modèle met en évidence que le déplacement de la fréquence de CO avec la couverture de CO et la taille des nanoparticules a deux causes : l'interaction dipolaire entre molécules d'une part, qui est modélisable, et la variation de la liaison chimique molécule-substrat quand la couverture en adsorbats varie. Le modèle nous permet de montrer que la polarisabilité vibrationnelle de CO varie d'environ 40 % dans notre gamme de taille de nanoparticule. La diminution de la force de la liaison

chimique se traduit par la décroissance de la fréquence à couverture nulle quand la taille des nanoparticules diminue. Ces variations vont dans le sens de la littérature : la densité d'états électroniques diminue, les liaisons Pd-Pd se contractent, l'énergie d'adsorption des molécules de CO diminue, quand la taille des particules diminue.

La SFG est la technique la plus informative pour étudier la dynamique des molécules adsorbées, puisque c'est à la fois une spectroscopie et un outil permettant de sonder les molécules à une échelle de temps sub-picoseconde. La dynamique de la réponse des molécules de CO à une excitation électronique femtoseconde intense dépend fortement du système élaboré. Une « grande » épaisseur d'oxyde (10 ML, soit ≈ 2.5 nm) permet de découpler les molécules de CO des électrons excités dans le substrat. Il apparaît alors clairement un effet de taille sur l'efficacité de l'excitation électronique des nanoparticules sur les molécules de CO, qui diminue quand la taille diminue. Ceci montre que le confinement des électrons dans la particule a d'avantage pour effet d'augmenter la vitesse de relaxation électronique vers les phonons, que d'exciter plus efficacement les molécules adsorbées. Il en résulte qu'un système hybride de molécules adsorbées sur de très petites particules est probablement plus robuste vis-à-vis d'une excitation électronique intense que des molécules adsorbées sur un monocristal. La photoexcitation conduit à la désorption d'une fraction des molécules de CO, avec une efficacité qui décroît avec la taille. Elle se produit dans un temps très court, de l'ordre de 300 fs, ce qui ne laisse pas de doute sur le fait que ce sont les électrons excités qui induisent directement la désorption. Les molécules adsorbées sur les sites linéaires (arêtes et défauts) semblent inertes vis-à-vis de la photodésorption. Ceci reflète probablement le fait qu'elles sont liées plus fortement à la nanoparticule que les molécules sur les terrasses. Ce type de site devient dominant pour de très petites particules : l'observation que ces sites sont inertes vis-à-vis de la photodésorption suggère que la stabilité des molécules sur de très petites particules devrait être bien meilleure que sur les surfaces de monocristaux.

L'interprétation plus quantitative de ce type d'expérience nécessite de modéliser les propriétés optiques de la double couche constituée des nanoparticules et de la couche d'oxyde. Ceci a été fait. Le résultat montre des variations très fortes de l'absorption par la couche de nanoparticules avec son épaisseur équivalente : les variations du coefficient de réflexion et l'effet des interférences multiples ne sont pas négligeables. Ensuite l'adaptation du modèle à deux températures à la structure des échantillons est également nécessaire, et permettra de raffiner quantitativement les résultats exposés ci-dessus.

Ce travail démontre la potentialité de la SFG pour étudier les effets de taille de systèmes catalytiques modèles sur différentes propriétés liées à la réactivité catalytique et aux couplages électroniques entre molécules et nanoparticules. Il sera poursuivi dans plusieurs directions. Tout d'abord, en se mettant dans les conditions catalytiques industrielles (pression de 10^{-3} mbar à 0.1 bar, température de 100 à 200°C pour l'oxydation de CO) pour observer grâce à la spectroscopie de CO les effets présumés d'oxydation partielle (réversible) de la nanoparticule, les sites d'adsorption occupés dans ces conditions, et tenter de mettre en évidence ceux où se produit la réaction catalytique : ces questions sont centrales actuellement en catalyse hétérogène. Une seconde direction en cours de développement au laboratoire est le passage sur des réseaux ordonnés de nanoparticules (**Figure 1**), pour lesquels la distribution de taille est plus étroite et la densité de nanoparticules plus grande, ainsi que le passage à des

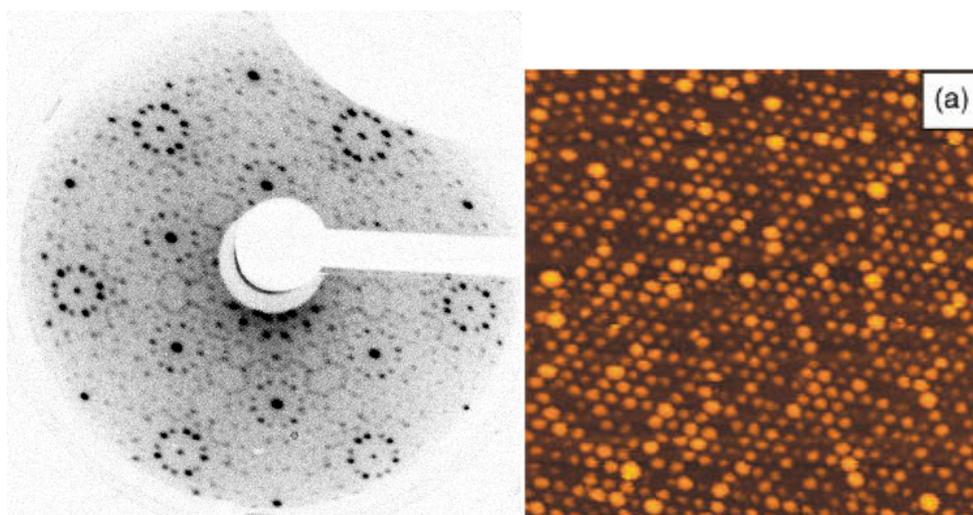


Figure 1 : (à gauche) : figure de diffraction LEED d'un film ultra-mince de $Al_2O_3 / Ni_3Al(111)$ obtenu dans ce laboratoire, montrant des sur-structures à plusieurs échelles dans la couche d'alumine, propices à la nucléation de nanoparticules sur un réseau ordonné ; (à droite) : image STM de nanoparticules de palladium sur $Al_2O_3 / Ni_3Al(111)$ [1], montrant l'organisation des nanoparticules en réseau hexagonal : ces substrats semblent prometteurs pour réaliser un film hybride de nanoparticules métalliques et de molécules organiques dont les propriétés électroniques seraient étudiées par SFG.

[1] G. Hamm, C. Becker, C. R. Henry, *Nanotech* 17, 1943 (2006)

nanoparticules d'or, pour lesquelles les effets de taille sont beaucoup plus forts, et les propriétés optiques plus intéressantes en raison de l'existence du plasmon de surface dans le spectre visible. Enfin, notre appareillage appliqué aux réseaux ordonnés de nanoparticules se prête aussi à l'adsorption de molécules organiques en pont entre nanoparticules, qui formeraient alors des substrats hybrides modèles permettant l'étude des couplages électroniques et des propriétés optiques résultant de la structure hybride. Les molécules organiques ont une photophysique beaucoup plus riche que CO, elles peuvent fluorescer ou changer de conformation, ce qui ouvre la voie à des propriétés dynamiques intéressantes.

Index des abréviations

UHV : Ultra-Vide (Ultra High Vacuum)

MBE : Epitaxie par Jet Moléculaire (Molecular Beam Epitaxy)

LEED : Diffraction d'Electrons Lents (Low Energy Electron Diffraction)

AES : Spectroscopie d'Electrons Auger (Auger Electron Spectroscopy)

XPS: (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

AFM : Microscope à Force Atomique (Atomic Force Microscopy)

STM : Microscope à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy)

SFG : Génération de Somme de Fréquences (Sum Frequency Generation)

SHG : Génération de seconde Harmonique (Second Harmonic Generation)

DFG : Différence de Fréquences (Difference Frequency Generation)

BBO : Bêta-Borate de Baryum (Beta Barium Borate)

OPA : Amplificateur Paramétrique Optique (Optical Parametric Amplifier)

Ti:Si : Titane Saphir (Titanium Sapphire)

CCD : Charge Coupled Device

MGR : Menzel - Gomer - Redhead

ML: Monocouche (MonoLayer)

ODT: OctaDécaneThiol

IRAS : InfraRed Absorption Spectroscopy

RAIRS : Reflection Absorption InfraRed Spectroscopy

LUMO : plus basse orbitale moléculaire non occupée (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

HUMO : plus haute orbitale moléculaire occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)

Liste des Figures :

Figure 1 :	12
Figure 2 :	13
Figure 1.1 :	18
Figure 1.2a :	20
Figure 1.2.b :	21
Figure 1.2.c :	21
Figure 1.3 :	24
Figure 1.4 :	24
Figure 1.5 :	26
Figure 1.6 :	27
Figure 1.7 :	28
Figure 1.8 :	29
Figure 1.9 :	29
Figure 1.10 :	30
Figure 1.11 :	32
Figure 1.12 :	32
Figure 1.13 :	33
Figure 1.14 :	34
Figure 1.15 :	35
Figure 1.16 :	36
Figure 1.17 :	37
Figure 1.18 :	38
Figure 1.19 :	39
Figure 1.20 :	40
Figure 1.21 :	44
Figure 2.1 :	50
Figure 2.2 :	50
Figure 2.3 :	51
Figure 2.4 :	53
Figure 2.5 :	55
Figure 2.6 :	56
Figure 2.7 :	57
Figure 2.8 :	59
Figure 2.9 :	60
Figure 2.10 :	61
Figure 2.11 :	62
Figure 2.12 :	64
Figure 2.13 :	68

Figure 2.14 :	69
Figure 2.15 :	70
Figure 2.16 :	70
Figure 2.17 :	71
Figure 2.18 :	72

Figure 3.1 :	79
Figure 3.2 :	82
Figure 3.3 :	84
Figure 3.4 :	86
Figure 3.5 :	87
Figure 3.6 :	90
Figure 3.7 :	91
Figure 3.8 :	92
Figure 3.9 :	93
Figure 3.10 :	95
Figure 3.11 :	97
Figure 3.12 :	98
Figure 3.13 :	100
Figure 3.14 :	102
Figure 3.15 :	103
Figure 3.16 :	104
Figure 3.17 :	107
Figure 3.18 :	108
Figure 3.19 :	109
Figure 3.20 :	110
Figure 3.21 :	111
Figure 3.22 :	112
Figure 3.23 :	112

Figure 4.1 :	118
Figure 4.2 :	119
Figure 4.3 :	120
Figure 4.4 :	122
Figure 4.5 :	123
Figure 4.6 :	124
Figure 4.7 :	125
Figure 4.8 :	127
Figure 4.9 :	128
Figure 4.10 :	130
Figure 4.11 :	131
Figure 4.12 :	132

Figure 4.13 :	133
Figure 4.14 :	134
Figure 4.15 :	135
Figure 4.16 :	136
Figure 4.17 :	137
Figure 4.18 :	141
Figure 4.19 :	142
Figure 4.20 :	142
Figure 4.21 :	144
Figure 4.22 :	145
Figure 4.23 :	146
Figure 4.24 :	147
Figure 4.25 :	149
Figure 4.26 :	150
Figure 4.28 :	153
Figure 4.29 :	153
Figure 5.1:	161
Figure 5.2 :	164
Figure 5.3 :	167
Figure 5.4 :	168
Figure 5.5 :	171
Figure 5.6 :	173
Figure 5.7 :	173
Figure 5.8 :	174
Figure 5.9 :	175
Figure 5.10 :	176
Figure 5.11 :	177
Figure 5.12 :	177
Figure 5.13 :	178
Figure 5.14 :	179
Figure 5.15 :	180
Figure 5.16 :	180
Figure 5.17:	181
Figure 5.18:	182
Figure 5.19 :	183
Figure 5.20 :	184
Figure 5.21 :	184
Figure 5.22 :	185
Figure 5.23 :	186
Figure.1 :	192