



Croissance de Nanoparticules de Pd sur surfaces de HOPG préstructurées

Zheng Yuan

► To cite this version:

Zheng Yuan. Croissance de Nanoparticules de Pd sur surfaces de HOPG préstructurées. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2013. Français. NNT : 2013MULH4817 . tel-01058639

HAL Id: tel-01058639

<https://theses.hal.science/tel-01058639>

Submitted on 27 Aug 2014

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

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

UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE

THÈSE

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université de Haute-Alsace

Mention : Physique

Présentée et soutenue par

Zheng YUAN

Croissance de Nanoparticules de Pd sur surfaces de HOPG préstructurées

Institut de Science des Matériaux de Mulhouse UMR CNRS 7361-UHA

soutenue le 15 février 2013

Jury :

<i>Rapporteurs :</i>	PALMINO FRANCK	-	Professeur
	SCHIEFFER PHILIPPE	-	Professeur
<i>Examineurs :</i>	HARBICH WOLFGANG	-	Professeur
	MAYNE ANDREW	-	Directeur de Recherche
<i>Directeur :</i>	WETZEL PATRICK	-	Professeur
<i>Co-directrice :</i>	MARIE-CHRISTINE HANF	-	Maître de Conférences HDR

Remerciements

Cette thèse n'est pas le travail d'un seul homme, j'aimerais ici remercier toutes les personnes qui m'ont aidé tout au long de ces années de thèse.

Je remercie tout d'abord Madame Cathie Vix, directrice de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, qui m'a accueilli dans ce laboratoire pendant ces trois ans.

Tous mes remerciements vont à Monsieur Franck Palmino, Professeur au FEMTO-ST - Université de Franche-Comté, et à Monsieur Philippe Schieffer, Professeur au LPR - Université de Rennes 1, d'avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs. J'éprouve de la gratitude envers Monsieur Wolfgang Harbich, Professeur à l'EPFL de Lausanne et Monsieur Andrew Mayne, Directeur de Recherche au LPM - Université de Paris XI, d'avoir examiné mon travail et participé à mon jury.

Je remercie également Monsieur Patrick Wetzel, Professeur à l'IS2M, ainsi que Madame Marie-Christine Hanf, Maître de Conférence HDR, qui m'ont donné la possibilité d'effectuer ce travail dans leur groupe et m'ont encadré tout au long de ce travail. J'ai pu profiter de leur présence constante, de leur innombrables idées pour résoudre les problèmes dans le labo, et de leur aide.

Je voudrais remercier spécialement Monsieur Régis Stéphan, pour son aide, sa présence, ses explications cruciales pour l'avancement de mon travail.

J'ai eu la chance de partir à Lausanne pendant presque trois mois pour réaliser des mesures de catalyse. J'exprime ma gratitude à Monsieur Wolfgang Harbich, directeur du groupe GPAS de l'EPFL, qui m'a accueilli au laboratoire dans des conditions de travail propices à l'épanouissement scientifique et personnel.

Merci à Monsieur Jean-Michel Becht, Maître de Conférences à l'IS2M, pour avoir réalisé les mesures de catalyse et répondu patiemment à toutes mes questions.

Parallèlement à l'aspect purement scientifique, j'ai pu rencontrer des personnes attachantes qui m'ont souvent aidé et avec qui discuter fut également un plaisir dans la vie quotidienne au laboratoire : Mickael Derivaz, Didier Dentel, Jean-luc Bischoff, Frédéric Dulot et Faustine Spillebout. Merci aussi aux autres collègues qui ont passé un moment au sein de l'IS2M.

Je n'oublie pas les étudiant(e)s et stagiaires qui ont participé à l'avancement de mes travaux de recherche. Merci à Amélie, Alexis...

En quittant la France, où j'ai déjà passé un cinquième de ma vie, je regretterai

certainement les amis que j'ai rencontrés ici et les gens qui m'ont aidé, ainsi que la langue française, pendant ces temps durs mais heureux.

Pour finir, je voudrais adresser toute mon affection à mes parents, ma femme et mes amis. Indirectement, l'aboutissement de ce travail, c'est aussi grâce à eux. Je mesure toute la chance que j'ai eue par leur soutien permanent.

Résumé

La faible dimension des nanoparticules induit une augmentation des surfaces spécifiques et une augmentation des interfaces. Par conséquent, plus nombreux en proportion et moins liés aux autres que dans un objet de taille supérieure, les atomes de surface confèrent aux nanoparticules une réactivité chimique en surface plus importante. Ces nanoparticules sont ainsi des candidats potentiels très prometteurs pour diverses applications. On peut citer la catalyse car ces particules vont pouvoir (ab)adsorber davantage de matière avec des cinétiques de réaction plus grandes.

L'objectif de ce travail était d'étudier la morphologie, la stabilité et la réactivité de nanoparticules de Pd formées sur des supports de HOPG nanostructurés.

Dans la première partie de cette étude, nous avons décrit, à partir de mesures de microscopie à effet tunnel (STM), la préstructuration de la surface des substrats de HOPG. Cette préstructuration consiste à générer des trous nanométriques dans la surface grâce à un processus à deux étapes. La première étape est la création dans la surface de défauts artificiels générés par l'implantation d'agrégats d'or à l'EPFL (Lausanne) ou d'ions CO_2 à l'IS2M (Mulhouse). La deuxième étape est l'ouverture de trous produits par l'agrandissement à température élevée, sous oxygène (etching), des défauts artificiels créés précédemment. Cette étape est réalisée soit par recuit à 850K à l'air (IS2M) soit par recuit à 950K sous une pression contrôlée d'oxygène (EPFL)..

Nous avons observé que dans le cas de l'implantation d'ions CO_2 , deux types de défauts apparaissent dans la surface, à savoir des défauts de type lacunaire et des défauts de type interstitiel. La vitesse d'ouverture des trous pendant l'etching est différente pour ces deux types de défauts. Les défauts de type lacunaire sont les premiers à s'ouvrir, ce qui conduit à une inhomogénéité en taille des trous sur la surface à la fin du processus d'etching. Dans le cas de l'implantation d'agrégats d'or, on observe essentiellement des défauts de type interstitiel. Cependant, un taux d'ouverture plus important est mesuré lorsque l'implantation est réalisée avec des ions CO_2 .

Dans la seconde partie de cette thèse, nous avons caractérisé par STM la croissance, à température ambiante, de nanoparticules de Pd sur les surfaces de HOPG nanostructurées. Le Pd est déposé par jets moléculaires, sous ultravide, à des vitesses très lentes. Nous avons décrit les différents mécanismes de croissance des nanoparticules liés à la taille des trous dans le HOPG. Nous avons discuté l'influence de la quantité Pd déposée sur la densité, le diamètre et la hauteur des nanoparticules. Enfin, nous avons testé la stabilité thermique, sous vide, des nanoparticules.

Après avoir optimisé la densité et la taille des trous sur la surface du HOPG, nous avons stabilisé un maximum de nanoparticules de Pd sur celle-ci, ce qui

correspond à 0.25 monocouche (MC) de Pd. Pour des taux de recouvrement plus élevés, les nanoparticules forment des objets ramifiés instables sur la terrasse et finissent par recouvrir tout l'échantillon.

Nous avons donc choisi le dépôt de 0,25 MC de Pd pour l'étude de la morphologie. Deux modes de croissance ont été observés, qui sont liés à la taille des trous dans le HOPG. Les nanoparticules se présentent soit sous la forme de colliers soit sous la forme de particules isolées. Une différence de taille existe entre ces deux types de nanoparticules. Les nanoparticules isolées sont plus grandes (diamètre apparent moyen de 6,2 nm) que celles des colliers (5 nm).

Un résultat remarquable est la stabilité thermique de ces nanoparticules de Pd. Des températures aussi élevées que 750 K (recuits sous ultravide) ne changent pas la morphologie des nanoparticules de Pd. Pour des recuits de l'ordre de 650 K, sous conditions atmosphériques, les nanoparticules de Pd ont un pouvoir catalytique. On observe un etching dans les couches de graphite qui se traduit par l'apparition de canaux dont la largeur correspond à la taille de la particule, et la profondeur à celle du trou qui est à l'origine du canal. On peut ainsi, grâce à la mesure de la largeur du canal, corriger l'effet de la pointe du STM et donner la taille réelle des particules de Pd.

Dans la dernière partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés catalytiques de nos échantillons, et ce pour une réaction en phase gazeuse, l'oxydation du CO, et une réaction en phase liquide, le couplage de Heck. L'oxydation du CO a été réalisée à l'EPFL en utilisant de l'oxygène isotopique. Les mesures de réactivité ont été menées par spectrométrie de masse. Les facteurs tels que la pression des gaz entrants ou la quantité de Pd déposée, qui peuvent avoir une influence sur la catalyse, ont été discutés. Des résultats préliminaires sur l'activité catalytique du Pd sur HOPG pour la réaction de Heck sont également présentés.

Les mesures d'oxydation du CO montrent que les échantillons de Pd/HOPG ont une bonne réactivité catalytique, et que la réaction est déplacée de 150 K vers les basses températures par rapport à ceux sans Pd. Nous avons ensuite étudié l'efficacité catalytique pour l'oxydation du CO pour différentes quantités de Pd déposées et pour différentes températures. Nous avons constaté qu'indépendamment du nombre d'atomes de surface, l'efficacité dépend fortement des dimensions des nanoparticules de Pd. Le recouvrement optimal est de 0,25 MC, ce qui correspond à des particules de diamètre réel de l'ordre de 4 nm. Nous avons finalement testé l'activité des particules après plusieurs cycles d'oxydation du CO et ce pour différentes températures.

L'activité catalytique de Pd/HOPG pour la réaction de Heck a été déterminée à l'IS2M. Des résultats préliminaires montrent qu'en présence de seulement moins de 10 μ equiv. de Pd supporté, l'alcène attendu est obtenu. Ce résultat est intéressant

puisque des quantités de Pd de 5 à 50 mequiv. sont traditionnellement utilisées pour catalyser la réaction de Heck. Cependant, il s'avère que les particules de Pd participant à la réaction se détachent du support et passent dans le milieu réactionnel. Des travaux sont en cours pour essayer de comprendre ce phénomène.

Table des matières

1	Introduction	1
2	Techniques et dispositifs expérimentaux	7
2.1	Système de vide	9
2.1.1	Vue d'ensemble	9
2.1.2	Systèmes de transfert et de stockage	11
2.2	Microscopie à effet tunnel	13
2.2.1	Aspects théoriques	13
2.2.2	Pointes STM	20
2.2.3	Dispositif expérimental	24
2.3	Technique d'élaboration des trous dans la surface de HOPG	26
2.3.1	Production et implantation des agrégats d'or	26
2.3.2	Bombardement d'ions de CO_2	27
2.3.3	Recuit sous oxygène	29
2.4	L'épitaxie par jets moléculaires	29
2.4.1	Principe de l'épitaxie par jets moléculaires	30
2.4.2	Sources de dépôt	31
2.4.3	Microbalances à quartz	31
2.5	Analyses des gaz désorbants de l'échantillon en fonction de la température	32
2.5.1	Spectrométrie de masse	32
2.5.2	Le dispositif	33
2.6	La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	36
2.6.1	Principe	36
2.6.2	Appareillage XPS	37
3	Préparation des surfaces de HOPG pré-structurées	39
3.1	Introduction	40
3.2	Les mécanismes d'impact	40
3.3	Substrat de HOPG	43
3.3.1	Structure atomique	43
3.3.2	Nettoyage et préparation de la surface	44
3.4	Préparation des supports de graphite HOPG à défauts	46
3.4.1	Création de défauts artificiels dans la surface de HOPG	47
3.4.2	Les deux types de défaut créés	49
3.5	Etching	49
3.5.1	Optimisation des conditions du processus d'etching	51
3.5.2	Les paramètres importants dans le contrôle de la taille des trous	59
3.5.3	Relation entre profondeur et diamètre des trous	61
3.5.4	Formes des trous	65

4	Etude STM de la croissance de nanoparticules de Pd	71
4.1	Introduction	72
4.2	Les mécanismes de croissance	72
4.2.1	Evolution des atomes et des agrégats sur la surface	72
4.2.2	Modes de croissance	74
4.3	Dépôt du Pd	74
4.3.1	Croissance du Pd sur HOPG naturel	74
4.4	Croissance de Pd sur HOPG nanostructuré	78
4.4.1	Optimisation du dépôt	78
4.4.2	Formation de colliers de nanoparticules de Pd et de nanoparticules isolées	80
4.5	Influence de la quantité déposée	84
4.5.1	Relation entre quantité de Pd et nombre de nanoparticules de Pd	84
4.5.2	Changement de la forme et de la taille des particules en fonction de la quantité de Pd déposée	85
4.6	Evolution thermique des nanoparticules de Pd	87
5	Catalyse de Pd/HOPG	93
5.1	Principe de la catalyse	94
5.2	Réactions en phase gazeuse avec l'oxygène catalysées par le Pd	95
5.2.1	Mécanismes mis en jeu	95
5.2.2	L'oxydation (etching) du carbone	97
5.2.3	L'oxydation du CO	103
5.3	Activité catalytique de Pd/HOPG pour la réaction Heck	117
5.3.1	Généralités sur la réaction de Heck en présence d'un catalyseur homogène au Pd	117
5.3.2	La réaction de Heck en présence d'un catalyseur hétérogène au Pd	119
5.3.3	Réaction de Heck en présence de Pd/HOPG	120
6	Conclusion	123
A	Annexe	127
A.1	Porte-pointes	127
A.2	Systèmes de stockage	128
A.3	Pince de transfert Omicron	129
A.4	Four Omicron	131
A.5	Vue d'ensemble du microscope	132
A.6	Scanner du STM	133
	Références bibliographiques	135

Introduction

Nano vient du grec (nanos) qui signifie "nain". Il est utilisé comme préfixe d'une unité de mesure, le nanomètre, qui représente un milliardième de mètre ou 10^{-9} mètres. Les nanosciences et les nanotechnologies suscitent depuis quelques décennies un véritable engouement dans les laboratoires et le secteur industriel. Elles mobilisent les compétences de chercheurs en physique, chimie et biologie qui travaillent dans les domaines des matériaux, de l'électronique et de la médecine.

L'étude des systèmes à l'échelle du nanomètre présente un double intérêt : le premier est de diminuer la taille des objets (puces d'ordinateurs, périphériques de stockage...) pour les rendre plus performants. Le second est lié au fait que les objets de taille nanométrique ont des propriétés optiques [1], électriques [2], mécaniques [3] ou chimiques [1, 4] qui diffèrent de celles des mêmes matériaux ayant des dimensions plus importantes [5]. Les propriétés des nanostructures sont reliées à celles des molécules individuelles plutôt qu'à celles du matériau massif. Chaque atome, chaque molécule peut assumer un rôle important et les interactions entre ces derniers deviennent un enjeu majeur sur le comportement de l'ensemble. Ce ne sont donc plus les paramètres de la mécanique classique des solides qui priment mais les dimensions moléculaires et atomiques individuelles et les interactions qui déterminent l'arrangement, et la stabilité des nanostructures.

La réduction de la taille des objets, permettant d'explorer et d'exploiter de nouvelles propriétés de la matière, a nécessité la conception de nouveaux outils performants tels que la microscopie à effet tunnel (STM) et la microscopie à force atomique (AFM). Ils permettent de voir, d'analyser, de mesurer et d'agir à toutes les échelles concernées, jusqu'à l'échelle atomique. Ces objets de dimensions inférieures à 100 nanomètres peuvent être classés selon leur dimensionnalité :

- 0D : Agrégats, nanoparticules, ...
- 1D : Nanotubes, nanofibres, ...
- 2D : Couches minces, ...
- 3D : Matériaux nanostructurés, solides nanoorganisés, ...

La nanoparticule est un ensemble d'atomes qui contient entre quelques-uns et un million d'atomes ou molécules, et a des propriétés intermédiaires entre les monomères (atome ou molécule) et le matériau massif à l'état solide. Dans cette étude, on s'est intéressé à des particules contenant entre un et plusieurs milliers

d'atomes (≈ 20000 atomes). Ces changements de propriétés de la matière quand on passe de l'état massif à l'état nanométrique peuvent être induits par plusieurs effets : effets de taille, effets de surface et d'interfaces, modification des propriétés électroniques et amplification des interactions entre particules.

En particulier, la faible dimension des nanoparticules induit une augmentation importante des surfaces spécifiques et une augmentation des interfaces. Par exemple, pour une nanoparticule d'environ trois nanomètres il y a autant d'atomes à la surface que dans le volume. Par conséquent, plus nombreux en proportion et moins liés aux autres que dans un objet de taille supérieure, ces atomes de surface confèrent aux nanoparticules une réactivité chimique en surface plus importante. Ces nanoparticules sont ainsi très prometteuses pour diverses applications telle que la catalyse [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13] car elles vont pouvoir (ab)adsorber davantage de matière avec des cinétiques de réaction plus grandes.

Pour des nanoparticules de dimensions inférieures à quelques dizaines de nanomètres on s'attend à des modifications des propriétés électroniques, magnétiques et optiques par rapport à celles des matériaux massifs correspondants.

Pour illustrer l'importance des atomes présents à la surface pour les propriétés des nanoparticules, on peut citer l'exemple le plus frappant qui est l'or. S'il est inerte à l'échelle macroscopique, l'or peut devenir extrêmement réactif sous la forme de particules nanométriques [14]. On peut citer en particulier la grande efficacité des nanoparticules d'or dans les catalyses de l'hydrochloration de l'acétylène et l'oxydation de CO [7]. D'autres nanoparticules métalliques (Palladium, Platine ou Nickel) sont aussi intéressantes en particulier pour leurs propriétés catalytiques, électriques et magnétiques [4, 15]. Des recherches intensives sur ces systèmes qui ont de grandes potentialités sont actuellement en cours.

Les nanoparticules peuvent être élaborées à partir de deux voies : une voie dite descendante ou "top-down", et une voie dite ascendante ou "bottom-up". La voie descendante utilise des procédés de gravure de la microélectronique. Une grande structure est graduellement sous-dimensionnée jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. Les techniques qui permettent cette structuration sont nombreuses. On peut citer la nanolithographie électronique, la nano-impression (nano-imprint) ou le FIB (Focused Ion Beam). A l'inverse, la voie ascendante, issue de la recherche fondamentale, synthétise de nouveaux objets en assemblant des atomes, des molécules et des agrégats de façon contrôlée. L'obtention et la manipulation de nano-objets organisés en architecture originale (nano-systèmes) peuvent nécessiter une méthodologie mixte ascendante et descendante.

Quatre approches principales sont actuellement considérées pour la production à grande échelle de nanoparticules et sont basées sur les différents mécanismes qui sont responsables de leur formation [5, 16] :

- les procédés par condensation en phase gazeuse, qui regroupent la pyrolyse à la flamme, l'évaporation à haute température et la synthèse dans un plasma, impliquent des phénomènes de nucléation et d'évaporation (approche ascendante) ;
- la synthèse par évaporation puis dépôt de vapeurs (approche ascendante) ;
- la formation de colloïdes par des réactions chimiques avec solvants en phase liquide ou colloïdale impliquant des phénomènes de précipitation contrôlée (approche ascendante) ;
- les procédés mécaniques par attrition (approche descendante).

Lorsque des atomes ou de petits agrégats sont déposés sur une surface, ils vont migrer et peut-être s'agréger, c'est un processus essentiel pour la croissance de nanoparticules. Cependant, il est difficile de contrôler les sites exacts de croissance des nanoparticules ainsi que leurs formes et leurs tailles. Le substrat est aussi un acteur clé dans la croissance et la morphologie des nanoparticules ainsi que de leurs propriétés. Par exemple, l'adsorption de CO sur des nanoparticules de Pd déposées sur un substrat d'alumine est partiellement dissociatives, ce n'est pas le cas sur une surface continue de Pd [17]. Pour le système Pd/ Al_2O_3 , on observe une diminution de l'énergie d'activation de désorption du CO lorsque la taille des nanoparticules diminue, alors que l'inverse est observé dans le cas du système Pd/MgO [18].

Ce travail a pour objectif l'étude des différentes propriétés de nanoparticules de Pd déposées sur une surface de HOPG : leur morphologie, leur stabilité et leur activité catalytique. On s'intéressera à la localisation des particules et à leur arrangement sur la surface ainsi qu'à leur évolution en fonction de la température. La stabilité des nanoparticules dépendra des forces de liaison existant entre les nanoparticules et le substrat. Quant aux propriétés catalytiques, elles sont dépendantes de la stabilité et de la morphologie des nanoparticules.

La démarche a consisté dans un premier temps à étudier l'influence du substrat sur la croissance de nanoparticules de Pd. Le choix du substrat s'est porté sur le graphite HOPG qui est atomiquement plan et inerte. Il s'est avéré indispensable de pré-structurer, à l'échelle nanométrique, cette surface pour stabiliser les nanoparticules de Pd. Cette pré-structuration du HOPG est obtenue par la création de défauts artificiels, générée par implantation d'ions, suivi d'une oxydation dans le but d'agrandir latéralement les défauts et de former des cratères dont le diamètre dépend du temps de recuit (chapitre 2).

L'objectif dans un second temps a été de déposer du Pd sur ces surfaces nanostructurées. Pour de faible quantité de Pd déposée, on observe la formation de nanoparticules ancrées sur les cratères de la surface du graphite. Si les cratères sont suffisamment grands, les particules forment des chaînes en décorant leur périmètre. On obtient des "colliers" de Pd. Pour des dépôts de Pd plus importants, la surface du graphite est progressivement recouverte de nanoparticules. La stabilité des nanoparticules a été testée. Pour cela, l'influence de la température a été étudiée

pour différents dépôts de Pd sur le graphite structuré.

L'utilisation du système Pd/HOPG dans les processus de catalyse fait l'objet de la dernière partie des études expérimentales. La catalyse est un procédé chimique employé depuis très longtemps. Il s'agit d'une action par laquelle une substance accélère une réaction chimique, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur, est utilisée en très petite quantité par rapport aux produits réactifs en présence. Malgré son ancienneté, la catalyse est toujours restée l'une des disciplines de la chimie les plus étudiées, et ce pour plusieurs raisons. Tout d'abord, elle intervient dans toutes sortes de domaines : chimie organique, biologie, chimie du solide, etc... Ensuite, l'intérêt industriel est énorme. De plus, les mécanismes mis en jeu peuvent être très complexes. L'un des thèmes les plus porteurs actuellement concerne la récupération et le recyclage des catalyseurs. De nombreuses voies ont été proposées. Parmi ces possibilités, la catalyse sur support, bien qu'existant depuis plusieurs décennies, reste une voie très étudiée. Notre système Pd/HOPG est dans ce domaine de recherche.

Ainsi, nous avons suivi le comportement catalytique des nanoparticules de Pd. Pour cela, nous avons d'une part consacré des travaux à l'étude de la relation entre la morphologie (taille, forme...) des particules et leur activité catalytique pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone et de l'etching (gravure de plans de graphite).

D'autres part des travaux ont été réalisés sur les couplages carbone-carbone palladocatalysés par la réaction de Heck. L'objectif est d'élaborer un catalyseur hétérogène permettant alors de réduire la quantité de métal résiduelle tant dans les produits de réaction que dans les rejets, et d'être réutilisable. Un catalyseur qui est constitué de palladium métallique dispersé sur un support, sous forme de nanoparticules, est un candidat idéal.

Organisation du manuscrit

Les techniques et les méthodes expérimentales sont passées en revue au chapitre 2. Nous commencerons par décrire notre système du vide, puis le microscope à effet tunnel. Ensuite deux différentes techniques de création de défauts seront présentées, ainsi que les techniques de dépôt et d'analyse des gaz désorbant de l'échantillon.

Nous présenterons dans le chapitre 3 les résultats concernant l'etching d'HOPG, qui permet d'obtenir un substrat sur lequel du Pd peut être déposé.

Le chapitre 4 est consacré au travail qui nous a occupé le plus longtemps durant cette thèse, à savoir la croissance et la caractérisation de nanoparticules de Pd dans les défauts de surface.

Le chapitre 5 concerne l'étude des propriétés catalytiques des nanoparticules de Pd, et ce pour la combustion du monoxure de carbone, l'oxydation du graphite et la réaction de couplage de Heck.

Finalement, le chapitre 6 contient un résumé des résultats et clôt cette thèse en mentionnant les perspectives ouvertes par ce travail.

Techniques et dispositifs expérimentaux

Sommaire

2.1	Système de vide	9
2.1.1	Vue d'ensemble	9
2.1.2	Systèmes de transfert et de stockage	11
2.2	Microscopie à effet tunnel	13
2.2.1	Aspects théoriques	13
2.2.2	Pointes STM	20
2.2.3	Dispositif expérimental	24
2.3	Technique d'élaboration des trous dans la surface de HOPG	26
2.3.1	Production et implantation des agrégats d'or	26
2.3.2	Bombardement d'ions de CO_2	27
2.3.3	Recuit sous oxygène	29
2.4	L'épitaxie par jets moléculaires	29
2.4.1	Principe de l'épitaxie par jets moléculaires	30
2.4.2	Sources de dépôt	31
2.4.3	Microbalances à quartz	31
2.5	Analyses des gaz désorbants de l'échantillon en fonction de la température	32
2.5.1	Spectrométrie de masse	32
2.5.2	Le dispositif	33
2.6	La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	36
2.6.1	Principe	36
2.6.2	Appareillage XPS	37

Nous décrirons dans un premier temps les différents appareils de manipulation et de préparation des échantillons dont nous disposons, ainsi que leur organisation au sein de l'ensemble du dispositif. Nous les regrouperons par modules fonctionnels qui sont assemblés autour du système de vide.

L'outil principal d'investigation que nous avons utilisé est un microscope à effet tunnel (STM). Afin que le lecteur saisisse les avantages, mais aussi les contraintes, qu'un tel dispositif implique, les bases physiques de cette technique expérimentale vont être exposées ci-après. Nous mentionnerons aussi la principale problématique limitant la résolution latérale des mesures.

Le fonctionnement de la source d'agrégats d'or ainsi que celui de la source de CO_2 seront présentés dans la troisième partie.

La quatrième partie sera consacrée à la description de la méthode de dépôt du Pd, utilisée pour ce travail.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous évoquerons les techniques qui ont été utilisées pour mesurer l'effet catalytique des échantillons, dans le but d'essayer de relier la morphologie des nanoparticules de Pd déposées à leur réactivité chimique pour l'oxydation du monoxyde de carbone. En particulier, les principales caractéristiques du dispositif permettant la mesure sélective des gaz dans le but d'étudier la combustion du CO seront dévoilées.

2.1 Système de vide

2.1.1 Vue d'ensemble

L'ensemble du dispositif expérimental et des techniques que nous avons utilisés à l'IS2M est conçu pour étudier in situ la croissance de nanoparticules métalliques (Pd) supportées sur des substrats de HOPG préalablement structurés. Cette structuration est réalisée en deux étapes. On implante dans un premier temps, soit des agrégats d'or (EPFL), soit des ions CO_2 (IS2M) dans le HOPG, puis on procède à un recuit à haute température sous oxygène. Cette démarche permet de créer des trous dans la surface du support de HOPG. Les nanoparticules de Pd sont préparées par épitaxie par jets moléculaires dans une chambre de préparation en Ultra Haut Vide (UHV). Le suivi in situ de l'évolution de la morphologie de la surface et des nanoparticules se fait dans une chambre équipée d'un microscope à effet tunnel (STM).

Un dispositif expérimental de l'EPFL a également été utilisé pour effectuer les mesures de catalyse sous vide. Les gaz réactifs et les produits de la réaction ont été suivis par spectrométrie de masse. Ce chapitre est uniquement consacré à la description des techniques et dispositifs expérimentaux. Les résultats et le détail de ces études ne seront pas abordés ici et seront le sujet des prochains chapitres.

La spécification du système de vide impose une absence totale d'hydrocarbures et un très faible niveau de vibrations. Pour satisfaire ces exigences, des pompes ioniques sont utilisées pour assurer le pompage en continu des différentes chambres (sauf le sas d'introduction rapide). Comme la pression d'amorçage des pompes ioniques est inférieure à 10^{-6} mbar, des groupes de pompage constitués de l'association de pompes primaires à palettes et de pompes turbomoléculaires sont utilisés pour le prévidage du système. Lorsque la pression est suffisamment basse, que l'ultravide est atteint et que les pompes ioniques sont en service, les pompes primaires et turbomoléculaires sont arrêtées. Des sublimateurs de titane viennent compléter les systèmes de pompage. Dans ces dispositifs, des filaments de titane sont chauffés afin d'évaporer le métal et de le déposer sur les parois alentours, piégeant les gaz soit par enfouissement, soit par la formation de composés stables. L'efficacité de telles pompes est fortement augmentée lorsque les surfaces sur lesquelles se dépose le titane sont froides. C'est pourquoi les sublimateurs de titane sont souvent associés à des pièges à azote liquide.

Nous avons installé ces groupes de pompage sur toutes les chambres principales du système. Il y a un inconvénient majeur aux pompes ioniques et à sublimation. Elle font partie des systèmes de pompage à fixation, c'est-à-dire qu'elles n'évacuent pas les gaz vers l'extérieur de l'enceinte. On se retrouve donc tôt ou tard confronté aux phénomènes de diffusion et de désorption. Pour cette raison, il faut de temps en temps chauffer ces pompes pour évacuer les gaz qu'elles ont piégés. De plus, elles

ne peuvent pas être utilisées dans les manipulations nécessitant l'introduction de gaz dans les chambres (photoémission UV, implantation de CO_2 ...)

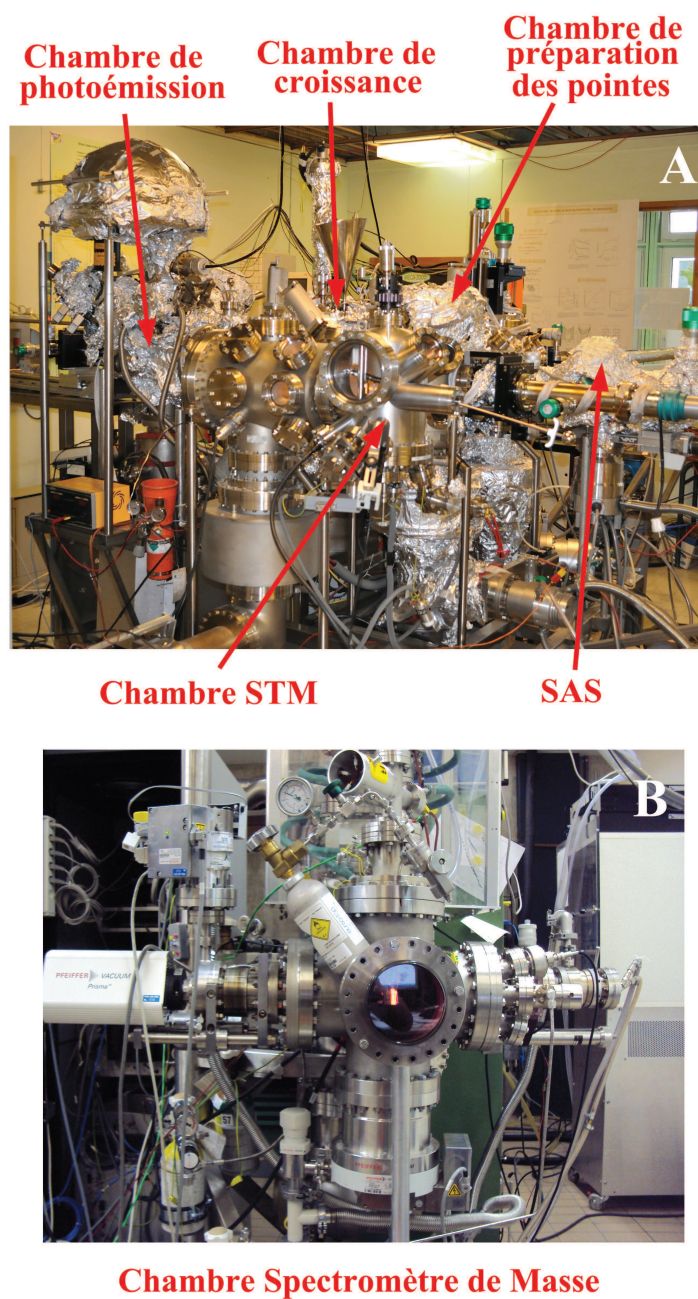


FIGURE 2.1 – Vue d’ensemble du système ultravide. A : Les chambres principales sous UHV de notre groupe ; B : Chambre MS à l’EPFL.

La **Figure 2.1** (A) montre l’ensemble du dispositif expérimental principal

installé à l'IS2M. Il est constitué de cinq enceintes indépendantes : une chambre de croissance, deux chambres d'analyse, une chambre de préparation des pointes STM et d'implantation d'ions CO_2 et d'un sas d'introduction rapide des échantillons. Nous allons maintenant décrire très brièvement ces différentes enceintes.

Sas d'introduction rapide : petite chambre connectée à la chambre de préparation. Elle est utilisée pour introduire les nouveaux échantillons.

chambre de préparation des pointes : dans cette chambre se trouve un dispositif de préparation des pointes STM par traitement thermique, ainsi qu'un canon à ions qui permet la création de défauts dans les surfaces de HOPG.

chambre STM : cette chambre est équipée d'un STM qui permet de contrôler la morphologie des surfaces de HOPG qui ont été structurées et les surfaces après la croissance des nanoparticules de Pd.

chambre de croissance : les dépôts de Pd sont réalisées par épitaxie par jets moléculaires à partir de cellules de Knudsen.

chambre de photoémission : cette chambre n'a pas pu être utilisée pendant ma thèse. La société qui a été chargée de modifier le système de pilotage du spectromètre et d'acquisition des données vient juste de rendre opérationnel ce nouveau matériel qui est encore en test. C'est pourquoi les mesures XPS présentées dans ce travail ont été réalisées sur un autre spectromètre de l'IS2M, dans le groupe de J.L. Bischoff.

La **Figure 2.1** (B) présente le dispositif expérimental que nous avons utilisé à l'EPFL. La chambre principale est équipée d'un spectromètre de masse (Prisma QMS 200) pour suivre la composition du mélange réactif au cours du temps dans la réaction de la combustion du CO ou l'oxydation du graphite.

2.1.2 Systèmes de transfert et de stockage

Les échantillons et les pointes STM doivent subir différentes opérations : recuits, implantations ioniques, dépôts, analyses STM... Ces opérations imposent des contraintes spécifiques, qui nous ont conduit à réaliser des enceintes indépendantes, mais toujours dans un environnement ultravide. Chaque enceinte est consacrée à une ou plusieurs opérations particulières. Les enceintes sont reliées entre elles et isolées par des vannes. L'interconnexion des enceintes est en effet inévitable pour pouvoir transférer des échantillons d'une enceinte à une autre sans polluer les échantillons, ni contaminer les enceintes. Une telle conception permet par ailleurs d'assurer l'autonomie des enceintes entres-elles.

Les systèmes de transfert ont pour vocation de déplacer un échantillon ou une pointe entre les différentes enceintes. Trois de ces enceintes (STM, préparation des pointes et Sas d'introduction rapide) sont également équipées de carrousels. Ils constituent des systèmes de stockage sous vide des portes échantillons et des portes pointes. Ces carrousels peuvent se mouvoir en rotation et en translation.

2.1.2.1 Le porte-échantillon

Pour les travaux réalisés à l'IS2M, c'est-à-dire, l'élaboration des supports structurés de HOPG, la croissance des nanoparticules de Pd et la caractérisation par STM, les échantillons de taille 3×9 ou $10 \times 10 \text{ mm}^2$, et d'épaisseur 2 mm, sont fixés sur un porte-échantillon (raquette) en molybdène qui facilite leurs manipulations. Le molybdène est un métal de transition avec une grande dureté. Il est réfractaire. Les supports en molybdène peuvent donc être chauffés avec l'échantillon sous vide. Un porte-échantillon typique est représenté sur la **Figure 2.2**.

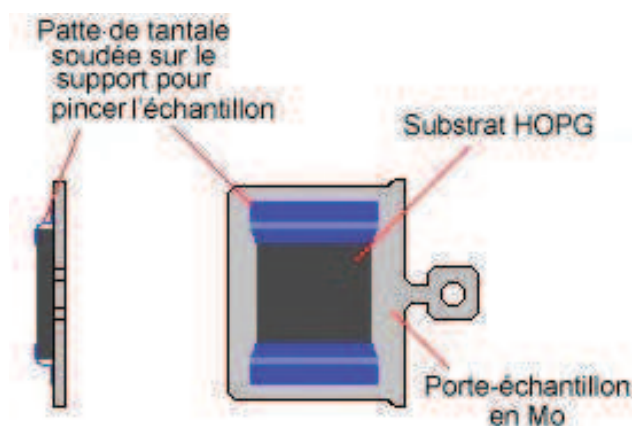


FIGURE 2.2 – Porte-échantillon utilisé pour nos substrats de HOPG $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$.

Il est composé de deux parties : le corps en Mo et deux pattes en tantale soudées de chaque côté. La déformation de ces pattes va permettre la fixation de l'échantillon avec un encombrement minimum.

2.1.2.2 Système de transfert

Les systèmes de transfert qui permettent l'acheminement des échantillons et des pointes entre les enceintes de dépôts, d'analyse et toute les chambres sous vide, ainsi que les systèmes de stockage sont représentés sur la figure **Figure 2.3**. Tous les transferts sont compatibles avec les supports échantillon et pointe de type Omicron. Ils sont réalisés par l'intermédiaire de quatre cannes de transfert (A, B, C, D). Elles autorisent la rotation (360°) et la translation des portes-pointes et des portes-échantillons. De plus, elles sont montées sur des platines XY ce qui autorise des réglages supplémentaires. Pour faire communiquer ces différentes enceintes, il est aussi nécessaire de faire appel à des systèmes de distribution tel que des carrousels (2) et des pinces de préhension (wobble stick) (3, 5) pour la manipulation des portes-échantillons et portes-pointes. La canne de transfert (C) est munie d'un four et d'un système de chauffage par courant direct qui permet de chauffer les échantillons jusqu'à 1600 K. Ces différents organes sont présentés dans les Annexes A.2 (1 et 2), A.4 (3 et 5) et A.4 (4).

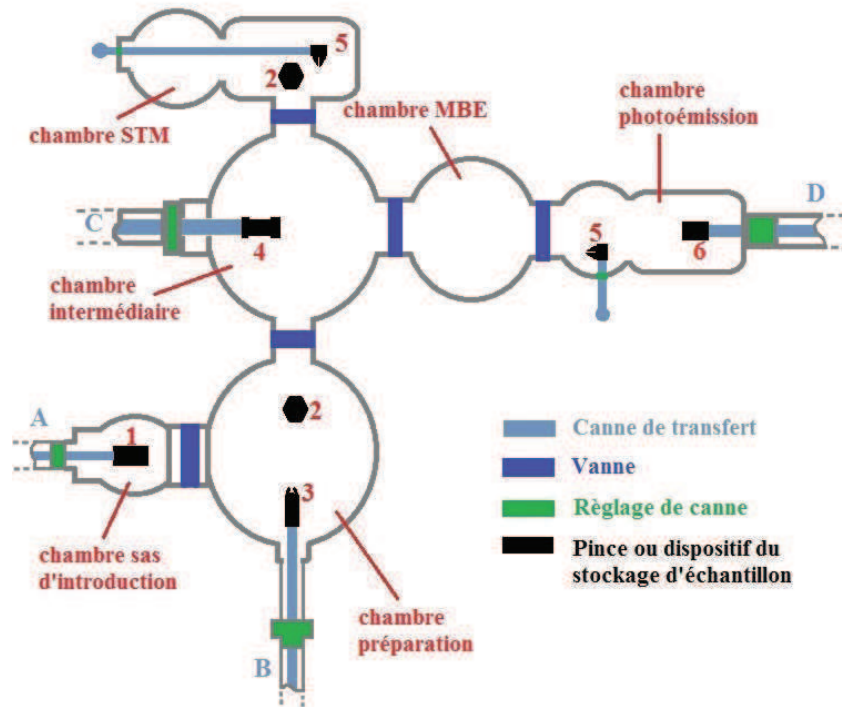


FIGURE 2.3 – Transfert et stockage des échantillons et des pointes du dispositif UHV de l'IS2M.

2.2 Microscopie à effet tunnel

L'origine de l'effet tunnel est connue depuis les années 1920 avec la formulation de la théorie de la mécanique quantique par Bohr, de Broglie, Schrödinger, etc. Cependant, ce n'est qu'en 1971 qu'un courant tunnel à travers une jonction métal-vide-métal a été observé expérimentalement [19]. G. Binnig et H. Rohrer. [20, 21, 22] ont développé, au début des années 1980s, le premier microscope à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy : STM) capable de visualiser localement atome par atome une surface. Ils ont été récompensés par le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention. Les progrès réalisés ces dernières années dans les parties mécanique et électronique des microscopes permettent d'atteindre actuellement des résolutions latérales inférieure à $0,10 \text{ \AA}$, et verticales de l'ordre de $0,01 \text{ \AA}$.

2.2.1 Aspects théoriques

2.2.1.1 Modélisation d'une barrière de potentiel

En physique classique, si l'énergie cinétique d'un électron est inférieure à l'énergie potentielle de liaison, il ne pourra pas s'échapper. Il n'est pas de même dans la mécanique quantique, où l'électron peut s'échapper d'un système comme si un tunnel existait.

On considère que la largeur de la barrière de potentiel est d et la hauteur est V_0 (**Figure 2.4**). L'expression de Schrödinger unidimensionnelle est donnée ci-dessous :

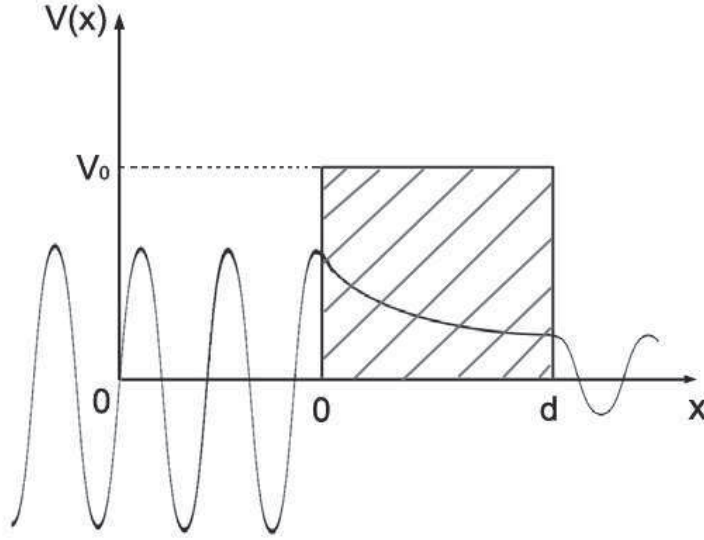


FIGURE 2.4 – Fonction d'onde d'une particule traversant une barrière de potentiel de hauteur V_0 et de largeur d .

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\delta^2 \Psi}{\delta x^2} = (E - V)\Psi(x) \quad (2.1)$$

où $\hbar$ est la constante de Planck réduite (sur 2π), Ψ est la fonction d'onde, E et m correspondent à l'énergie et la masse d'une particule, V est le potentiel au niveau de la position x . La solution pour cette particule libre est de la forme :

$$\Psi(x) = Ae^{ikx} + B^{-ikx} \quad (2.2)$$

avec

$$k = \sqrt{2m \frac{E - V}{\hbar^2}} \quad (2.3)$$

On fractionne l'espace du problème en trois zones, une solution peut être trouvée pour chaque zone :

- Si $x \leq 0$, dans ce cas, $V=0$ conduit à $k = \sqrt{2m \frac{E}{\hbar^2}}$ et $\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$.
- Si $0 \leq x \leq d$, $V=V_0$. Donc $k = \sqrt{2m \frac{E-V_0}{\hbar^2}}$. On impose $\kappa = \sqrt{2m \frac{E+V_0}{\hbar^2}}$, de telle manière que $\Psi(x) = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}$
- Si $d \leq x$, $V=0$, $k = \sqrt{2m \frac{E}{\hbar^2}}$ et $\Psi(x) = Fe^{ikx}$.

En mécanique quantique, nous voyons qu'il existe une solution à l'intérieur de la barrière et, par conséquent, il existe aussi une chance que la particule passe la

barrière et apparaît à l'autre côté. En appliquant les conditions aux limites, telles que la fonction d'onde, $\Psi(x)$, et sa dérivée $\Psi'(x)$, de façon continue au niveau des limites, on obtient les équations suivantes :

$$A + B = C + D \quad (2.4)$$

$$A - B = \frac{\kappa}{ik}(C - D) \quad (2.5)$$

$$Ce^{\kappa d} + De^{-\kappa d} = Fe^{ikd} \quad (2.6)$$

$$Ce^{\kappa d} - De^{-\kappa d} = \frac{ik}{\kappa}Fe^{ikd} \quad (2.7)$$

le rapport F/A de l'amplitude des ondes entrantes et sortantes peut alors être trouvé. La probabilité de transmission $T(E)$ des électrons est définie basée sur ce rapport :

$$T(E) = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{16\kappa^2 k^2}{(\kappa^2 + k^2)^2} e^{-2\kappa d} = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\sqrt{2m\frac{E+V_0}{\hbar^2}}d} \quad (2.8)$$

D'après cette équation, la probabilité dépend exponentiellement de la largeur de la barrière. Cette propriété est exploitée dans le STM puisqu'elle permet de détecter des faibles variations de distances " d ". La barrière correspond dans ce cas à la distance entre un échantillon et une pointe métallique.

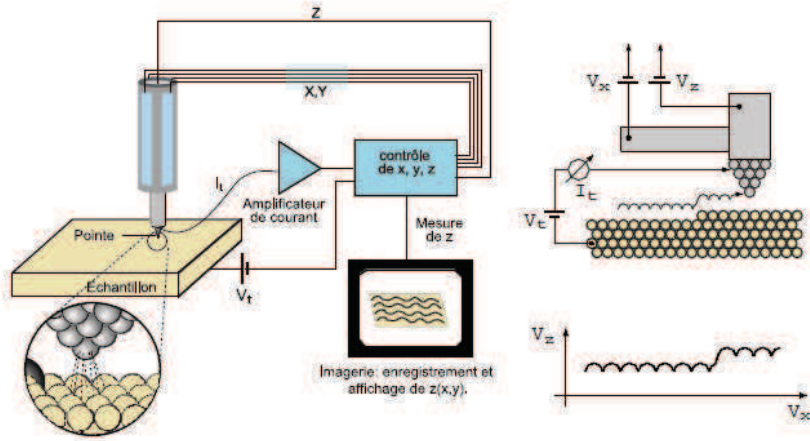


FIGURE 2.5 – Principe de base d'un STM. Un courant tunnel I_t entre la surface et la pointe est maintenu constant en contrôlant la hauteur z de la pointe. Un balayage selon les directions x ou y est accompagné par une variation de z qui correspond au profil de la surface [23, 24].

Le principe de fonctionnement d'un STM est illustré par la **Figure 2.5**. Cet instrument est composé typiquement d'une pointe, d'un système piézo-électrique

(piézo), d'une boucle d'asservissement et d'un système de visualisation. La pointe métallique du microscope est installée sur le piézo de façon perpendiculaire à l'échantillon. Ce système de piézo peut se déformer en appliquant un champ électrique ou inversement peut produire un champ électrique lors de déformation. Le piézo est ensuite fixé sur un système mécanique qui permet de se déplacer parallèlement et verticalement à la surface. Lors de la mesure, un courant tunnel I_t de l'ordre du nanoampère peut être produit en appliquant une différence de potentiel entre la pointe et la surface. La boucle d'asservissement, dans la plupart des cas, mesure ce courant et ajuste la distance d , qui dépend de la morphologie locale et de la structure électronique de la surface. Les signaux obtenus sont convertis sous forme d'image STM.

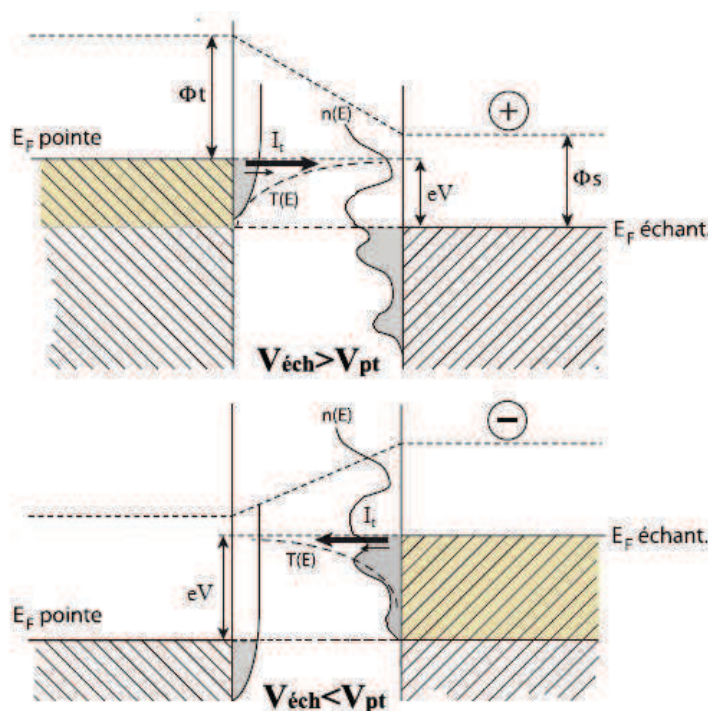


FIGURE 2.6 – Contribution au courant tunnel en fonction de la polarité. Le courant tunnel dépend de la densité d'état locale entre l'énergie de Fermi E_F de la pointe et le niveau de Fermi $E_F + eV$ de l'échantillon.[23].

La **Figure 2.6** [23] illustre l'influence de la polarité V sur le courant tunnel mesuré. $T(E)$ est plus grande pour les électrons de plus haute énergie. Le courant tunnel est produit du fait que les électrons viennent d'une électrode de potentiel plus faible que l'autre.

- $V_{ech} < V_{pte}$: le courant d'électrons s'établit de la surface vers les états libres de la pointe.
- $V_{ech} > V_{pte}$: les électrons passent de la pointe (état occupé) vers l'échantillon

(état inoccupé). C'est le mode le plus couramment utilisé.

Le modèle à une dimension permet de comprendre qualitativement l'influence de différents paramètres comme la tension et la distance pointe-échantillon sur le courant. Cependant, il ne permet pas de connaître l'origine des variations de hauteur de la pointe lors du balayage. Pour cela, il est nécessaire d'introduire des modèles plus complexes.

Pour calculer le courant tunnel, il est primordial de connaître la structure électronique de la pointe et de l'échantillon, le potentiel électronique entre la pointe et la surface et l'extension des états électroniques dans le vide. La détermination exacte de tous ces paramètres est impossible, le système et plus particulièrement la forme de la pointe n'étant pas parfaitement connus.

J. Bardeen [25] a modélisé le courant tunnel d'une jonctions métal-isolant-métal. Il a proposé de négliger l'interaction entre la pointe et la surface, hypothèse valable dans le cas où la pointe et la surface sont suffisamment éloignées (faible recouvrement d'orbitales) et où la différence de potentiel est faible. La formule du courant qu'il propose est issue d'une théorie de perturbation au premier ordre. L'expression générale du courant est donnée par :

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, v} f(E_\mu) (1 - f(E_v + eV)) |M_{\mu v}|^2 \delta(E_\mu - E_v) \quad (2.9)$$

avec :

$$M_{\mu v} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int_{S_0} dS \cdot (\psi_\mu^* \nabla \psi_v - \psi_v \nabla \psi_\mu^*) \quad (2.10)$$

où la somme est effectuée sur (ψ_μ) et (ψ_v) , qui sont respectivement les états non perturbés de la pointe et de l'échantillon. E_μ et E_v sont les valeurs propres. La distribution de Fermi-Dirac $f(E)$ assure que la transition se fait d'un état occupé vers un état inoccupé. La fonction δ définit les transitions élastiques ($E_\mu = E_v$), c'est-à-dire l'électron conserve son énergie durant son passage d'une électrode à l'autre. $M_{\mu v}$ est la matrice de transition entre les états de la pointe et de l'échantillon.

Cette détermination reste difficile si la forme de la pointe n'est pas connue. Une simplification du problème a été faite par Tersoff et Hamann [26, 27]. En faisant l'hypothèse que la pointe a une extrémité sphérique de faible rayon R (**Figure 2.7**), ils ont modélisé la fonction d'onde de la pointe par une fonction à symétrie sphérique (orbitale de type s). En ne considérant que des fonctions d'ondes sphériques (type s), l'équation 2.9 devient :

$$I = (V, x, y, d) \propto e^{-2kd} \int_0^{eV} \rho_{ech}(E, x, y) \rho_{pte}(E - eV) dE \quad (2.11)$$

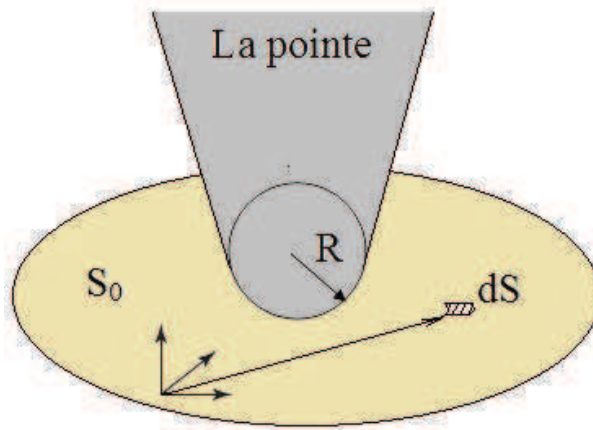


FIGURE 2.7 – Géométrie d'une pointe d'après Tersoff et Hamann [26, 27].

avec

$$k = \frac{\sqrt{2m_e\bar{\Phi} - \frac{eV}{2}}}{\hbar} \quad (2.12)$$

où x, y donnent la position latérale de la pointe relativement à l'échantillon, ρ_{pte} et ρ_{ech} désignent respectivement la densité d'états de la pointe et de l'échantillon. k est la hauteur de la barrière tunnel et $\bar{\Phi} = \frac{1}{2}(\Phi_p + \Phi_e)$ est la moyenne des travaux de sortie de la pointe et de l'échantillon. Nous voyons que le courant tunnel $I(d)$ dépend de manière exponentielle de d , ce qui indique qu'il est très sensible à la variation de distance entre la pointe et la surface. Plus cette distance est courte, plus le volume d'existence du courant tunnel est localisé et meilleure sera la résolution latérale. Même si la pointe n'est pas parfaite, ce sont les atomes les plus proches de la surface qui interagissent avec elle. Nous pouvons dire que la majorité du courant passe à travers l'atome de la pointe qui est le plus proche de la surface et que des contributions d'autres atomes sont limitées (**Figure 2.8** [23]).

La relation 2.11 montre également que le courant dépend des densités électroniques de la pointe et de l'échantillon. Ainsi, si la surface est constituée de plusieurs éléments de densités électroniques différentes, les courants tunnels seront eux aussi différents. De plus, si la pointe ou l'échantillon est isolant ($\rho=0$), alors le courant tunnel est nul.

Chen et al. [28] ont proposé un modèle plus avancé dans lequel ils considèrent les orbitales p et d de la pointe et qui permet d'expliquer la résolution atomique obtenue expérimentalement sur des métaux nobles.

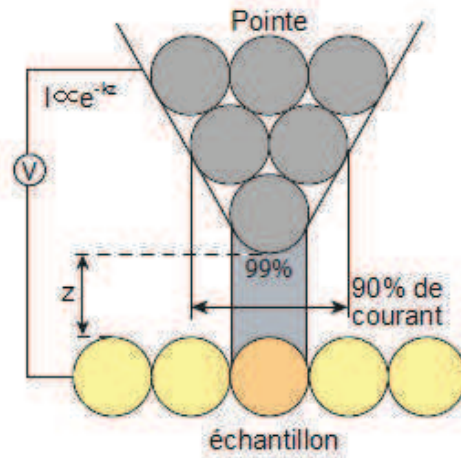


FIGURE 2.8 – Schéma de distribution du courant pour des conditions tunnels typiques ($I_t \approx 1$ nA et $V = 1$ V). Plus de 99% du courant est localisé sous l'atome terminal [23].

2.2.1.2 Modes de fonctionnement

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

Imagerie à courant constant

Ce mode d'imagerie est le plus couramment utilisé. Un courant tunnel de consigne I_0 est imposé. On mesure la différence $\Delta I = I_t - I_0$ et une boucle d'asservissement réajuste la largeur de la barrière de potentiel en avançant ou reculant la pointe de la surface pour maintenir $\Delta I = 0$. Dans notre microscope, le déplacement de la pointe dans les trois directions (x, y, z), est géré par une céramique piézoélectrique (voir section 2.2.3.1) qui donne directement la position de la pointe. On mesure ainsi la topographie calculée par le signal appliqué sur le piézo qui est composée non seulement de la topographie réelle, mais aussi de la nature de la structure électronique (la densité d'état locale ou LDOS) de l'échantillon au-dessous de la pointe. La topographie de la surface obtenue n'est pas seulement l'image de la surface réelle, mais est aussi influencée par la structure électronique.

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

Le mode de mesure à courant constant a été utilisé dans notre travail.

Imagerie à hauteur constante

contrairement à la méthode précédente, la hauteur de la pointe n'est plus régulée et c'est le courant tunnel qui est mesuré. Ce mode est beaucoup plus risqué pour la pointe et l'échantillon. En effet, si la surface n'est pas plane et parallèle au plan de balayage, la pointe risque de toucher la surface, ce qui peut causer facilement des dommages irréversibles.

Il existe un autre mode de mesure, qui est la spectroscopie (Scanning Tunnelling Spectroscopy (STS)). Le courant tunnel dépend non seulement de z , mais aussi de la densité d'états au niveau de Fermi $\rho(E_F)$. Ainsi, l'image obtenue par $z(x, y)$ en gardant un courant tunnel constant ne représente pas la topographie réelle de la surface, mais la densité d'états locale au niveau de Fermi. De plus, une information sur $\rho(E)$ de la surface peut être obtenue en maintenant la pointe immobile et en variant V .

En effet, cette variation de V change la quantité d'états libres dans lesquels les électrons peuvent passer, par le biais des bornes de l'intégrale de l'équation 2.11. La mesure de I_t donne une représentation immédiate de la LDOS de l'échantillon sous la pointe. Il est donc possible de dresser une cartographie de la surface avec discrimination chimique, puisque chaque atome a une signature particulière. Cependant, ce mode de mesure est très gourmand en temps d'acquisition, mais aussi de traitement, car il n'est pas aisé d'interpréter les données. Ceci doit être fait en conjugaison avec des simulations numériques de la densité d'états de la surface.

2.2.2 Pointes STM

2.2.2.1 Préparation des pointes

La forme de la pointe va jouer un rôle primordial sur la résolution des images STM. Elle doit être la plus effilée possible pour pouvoir se rapprocher du passage du courant tunnel par un seul atome. Les pointes utilisées en microscopie STM doivent être conductrices pour que le courant tunnel puisse s'établir. Elles sont réalisées en deux étapes à partir de fil de tungstène (W) : une attaque électrochimique et un traitement thermique sous ultravide.

Obtention de la pointe par voie électrochimique

Le principe de l'attaque par voie électrochimique est illustré sur la **Figure 2.9**. Un fil de tungstène de diamètre 0,25 mm est fixé sur une électrode (anode) et puis placé au centre d'un anneau en acier inoxydable qui est installé sur l'autre électrode (cathode). Le fil et l'anneau sont ensuite plongés verticalement à une profondeur 2-3 mm dans une solution chimique corrosive de soude 2 mol/L. Une différence de potentiel continue de 12 V est appliquée entre les deux électrodes. Cette tension provoque une réaction d'oxydoréduction et la dissolution du fil à l'endroit du contact tungstène-soude. Au niveau des électrodes, les réactions sont respectivement :

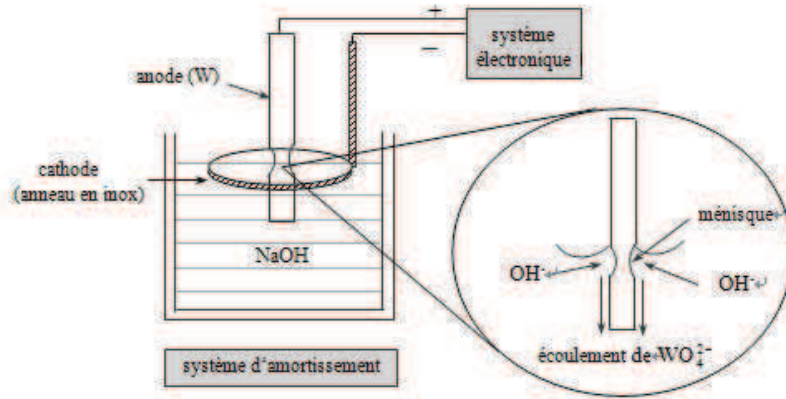
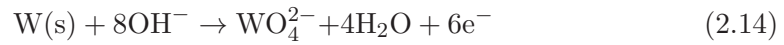


FIGURE 2.9 – Schéma du dispositif de fabrication de pointes. L'attaque est plus intense au niveau de l'interface liquide-gaz. L'extrémité du fil tombe dans la solution et sera jetée. L'interrupteur est alors ouvert pour éviter d'éroder l'apex de la pointe.

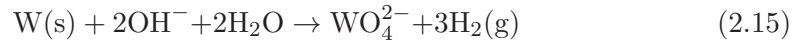
A la cathode :



A l'anode :



ou

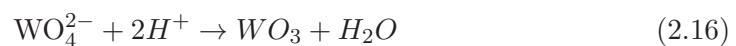


Un dispositif électronique permet d'arrêter l'attaque lorsque le fil se rompt au niveau du ménisque. La partie supérieure du fil est alors rincée dans une solution d'eau distillée bouillante afin d'éliminer les résidus de soude.

Les pointes obtenues sont vérifiées à l'aide d'un microscope optique afin d'écarter celles qui ont un défaut macroscopique comme un crochet ou une extrémité bifide. La **Figure 2.10** montre les images de microscopie optique de deux pointes différentes. La pointe A a un aspect correct. Elle sera sertie sur un porte pointe et mise sous vide pour y subir un traitement thermique ultérieur. La pointe B présente un crochet, elle ne sera pas conservée.

Traitement thermique de la pointe sous ultravide

Au cours de l'attaque électrochimique, l'oxyde de tungstène WO_4^{2-} se transforme en oxyde stable WO_3 :



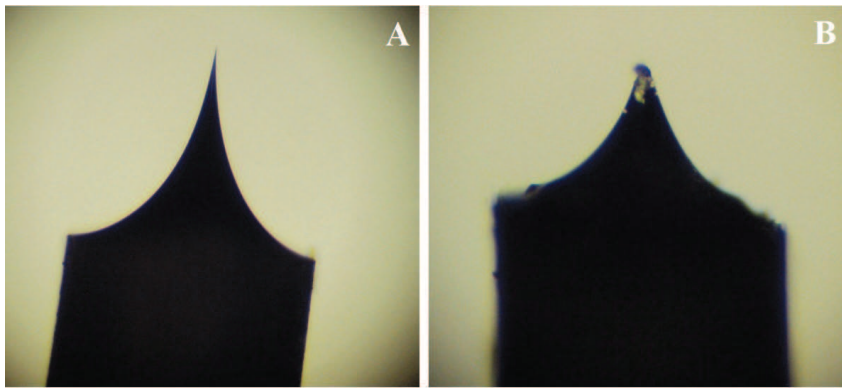


FIGURE 2.10 – Contrôle à l'aide d'un microscope optique des pointes de tungstène produite par attaque électrochimique. A : Pointe de bonne qualité. B : Pointe de mauvais qualité.

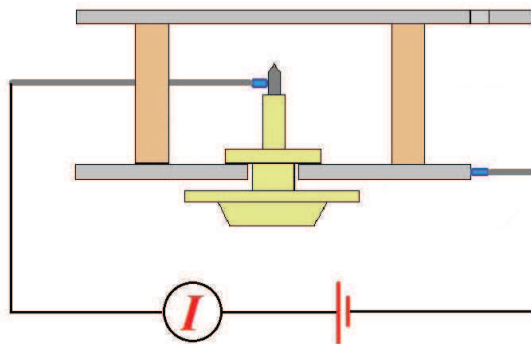


FIGURE 2.11 – Traitement thermique de la pointe de STM en passant un courant direct $I \approx 10$ A.

Une fine couche d'oxyde WO_3 d'épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres recouvre le tungstène pur. En chauffant WO_3 à haute température la réaction suivante se produit :



L'oxyde WO_2 sublimant à très haute température, un chauffage de l'apex au-dessus 1000 K permet de nettoyer la surface de la pointe. Ce chauffage est réalisé, sous ultravide, par un passage d'un courant direct ($I \approx 10$ A) en contactant directement l'extrémité de la pointe (**Figure 2.11**).

Si malgré cette étape de recuit, la pointe ne permet pas d'avoir des images à résolution atomique, il est toujours possible de la retraiter. Pour cela on rapproche la pointe près de la surface en augmentant la tension et le courant, afin d'établir un bombardement local d'électrons à l'extrémité de la pointe.

2.2.2.2 Effet de la pointe

La pointe du STM est la pièce centrale du microscope et sa qualité va déterminer directement la qualité de l'image. Comme le montre la **Figure 2.12**, la représentation tridimensionnelle de la surface dérive de la convolution de la topologie de l'échantillon et de la géométrie de la pointe. Une pointe moins effilée ou de mauvaise qualité amène deux effets négatifs qui empêchent d'observer la réalité de la surface. Premièrement, la taille des trous sera diminuée (**Figure 2.12 (a)**) ou presque invisible si le trou est plus petit que la taille de la pointe. Le deuxième effet est l'augmentation de la taille des protubérances (**Figure 2.12 (b)**).

On sait que la majorité du courant passe à travers les atomes de la pointe les plus proches de la surface, mais il est expérimentalement impossible de fabriquer une pointe avec un seul atome à l'extrémité. Dans la plupart des cas, plusieurs atomes ont la même ou une distance similaire à l'échantillon. Par conséquent, ils contribuent également à la conduction du courant. C'est un problème de multi-pointes. Ce problème est illustré dans la **Figure 2.12** dans le cas d'une double-pointe. Quand la pointe à droite passe sur un trou ou un îlot, celle de gauche devient la pointe la plus proche de la surface, et le courant va passer par là. L'image obtenue ne reflète pas la réalité. De plus, si le rayon de la pointe est grand, les détails fins et les flancs abrupts ne sont plus visibles.

Un autre problème apparaît aussi quand la pointe sonde différents matériaux. L'exemple d'un îlot de Pd déposé sur une surface de HOPG est utilisé dans l'image **Figure 2.12 (b)**. On note que la distance entre la pointe et la surface du graphite n'est pas la même que celle entre la pointe et l'îlot de Pd. Cette différence est liée au travail de sortie du Pd (5,12 eV) [29] qui est plus grand que celui de HOPG (5,0 eV) [30]. Donc pour maintenir le courant constant, la pointe doit se rapprocher de

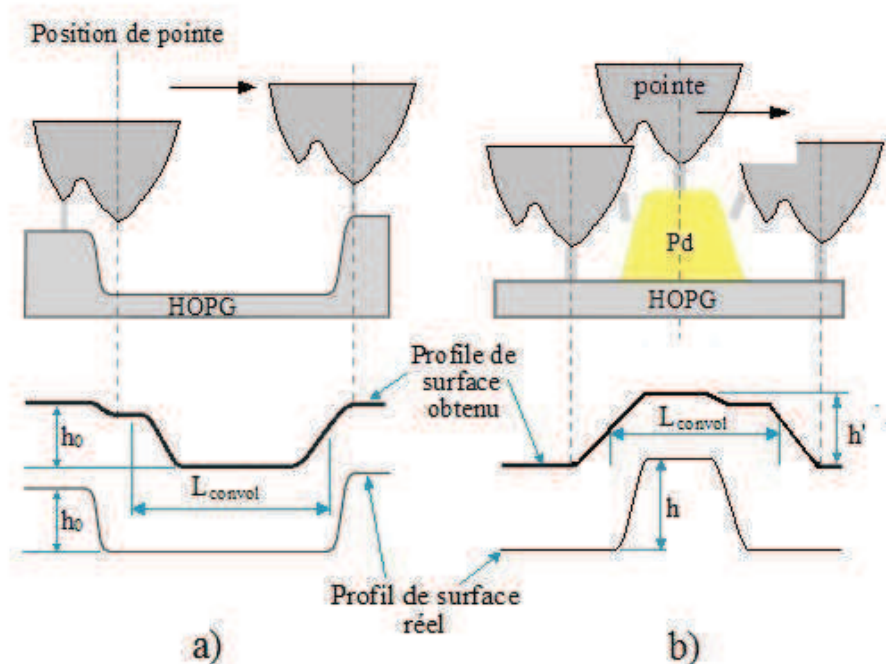


FIGURE 2.12 – Effet de la taille de la pointe conduisant à la convolution de surface. Les lignes en pointillé indiquent la position de la pointe tandis que les lignes grises montrent où le courant passe de la pointe à l'échantillon. a) : la largeur mesurée du trou est inférieure à la largeur réelle, tandis que la hauteur mesurée est égale à la hauteur réelle ; b) la largeur de la protubérance mesurée est plus grande que celle de protubérance réelle, mais la hauteur mesurée est plus petite dans le cas de Pd. Par ailleurs, un problème de double-pointe (ou multi-pointe) peut aussi exister. Comme le montre la figure, quand la pointe à droite passe sur un trou ou un îlot, celle de gauche devient la pointe la plus proche de la surface, et le courant va passer par là (lignes grises).

la surface du Pd. Ainsi la hauteur des îlots du Pd sera un peu sous-estimée ($h > h'$).

Ces sources d'erreur ont une réelle importance lors de la mesure de petits objets, mais peuvent rapidement être négligées dès lors que les objets sont suffisamment grands par rapport à la pointe.

2.2.3 Dispositif expérimental

Le microscope utilisé dans le cadre de cette thèse est un microscope commercial de type Omicron VT-SPM (Variable Temperature STM) qui fonctionne en environnement ultravide (Annexe A.5). Il permet d'imager et d'étudier les propriétés électroniques des surfaces jusqu'à l'échelle atomique. Le système électronique de pilotage, d'acquisition de visualisation et de traitement des données est géré par la

version Scala de Omicron.

2.2.3.1 Scanner (porte-pointe)

Une partie importante du microscope contient le système de balayage de la surface et de contrôle de la distance pointe-échantillon (Voir l'Annexe A.6). Toutes ces fonctionnalités sont regroupées dans un seul élément. En effet, les déplacements de la pointe dans les trois directions de l'espace (X,Y,Z) se font grâce à une céramique piézoélectrique. Cette céramique de forme cylindrique est divisée en quatre parties reliées à des électrodes indépendantes. La polarisation deux à deux de ces électrodes provoque une contraction ou une dilatation du tube et ainsi assure les déplacements (X,Y) de la pointe parallèlement à la surface. Le déplacement verticale (Z) de la pointe est contrôlé par une cinquième électrode disposée au centre de la céramique. Grâce à cette céramique, on obtient des déplacements très fins de la pointe pouvant aller d'une fraction d'angström à quelques micromètres.

Le sommet de la céramique de balayage est relié avec le système maintenant la pointe. Un aimant est fixé dans une coupelle et l'on peut y déposer la pointe fixée dans son support-pointe. Ils sont magnétiquement maintenus en place. La force est suffisante pour éviter que la pointe ne bouge pendant le balayage. Cependant, elle est assez faible pour permettre de saisir le support-pointe à l'aide du porte-pointe et de l'échanger si besoin.

L'échantillon est monté dans la platine porte-échantillon STM avec la surface dirigée vers le bas et la pointe est approchée de l'échantillon du bas vers le haut. L'approche se fait en deux étapes :

- La première consiste à rapprocher la pointe de la surface visuellement à l'aide d'une caméra jusqu'à quelques dixièmes de millimètres.
- La seconde qui est l'approche fine est assurée par une procédure automatisée.

2.2.3.2 Isolation mécanique

La microscopie à effet tunnel permet d'imager des surfaces à l'échelle atomique. Il est donc impératif d'assurer la meilleure stabilité possible de la distance pointe-échantillon. Les vibrations sur un bâti ultravide peuvent avoir différentes sources. On peut citer les pompes en fonctionnement, les vibrations structurelles du bâtiment ou les ondes acoustiques. Ces vibrations perturbent la stabilité des mesures et diminuent la qualité des images obtenues.

Afin de s'affranchir des vibrations du bâtiment, l'enceinte repose sur quatre pieds anti-vibratoires.

Pour réduire d'avantage les vibrations, un étage d'amortissement supplémentaire est installé. Le bloc STM est suspendu par quatre ressorts ; pour diminuer la

constante de temps de l'amortissement, des ailettes en cuivre verticales sont fixées sur le bloc STM mobile. Ces ailettes bougent, avec le bloc, entre des aimants qui sont solidaires de la partie fixe. Ainsi, lors de chaque mouvement du coeur du microscope, un courant de Foucault est généré dans les ailettes et une force de Lorentz s'exerce à l'encontre de leur mouvement.

2.3 Technique d'élaboration des trous dans la surface de HOPG

Les surfaces de HOPG structurées utilisées lors de ce travail ont été élaborées par deux méthodes d'implantation différentes dans deux laboratoires différents. Ces deux méthodes sont l'implantation d'agrégats d' Au_n^+ et l'implantation d'ions CO_2 réalisées respectivement à l'EPFL et à l'IS2M. Ces implantations génèrent des défauts exposant des liaisons pendantes à la surface des échantillons de HOPG. Une oxydation thermique ultérieure provoque l'ouverture de trous dans la surface localisés au niveau des défauts. Cette section est consacrée à la description des deux étapes de la fabrication de trous, à savoir l'implantation d'agrégats ou d'ions et le recuit sous oxygène (**Figure 2.13**).

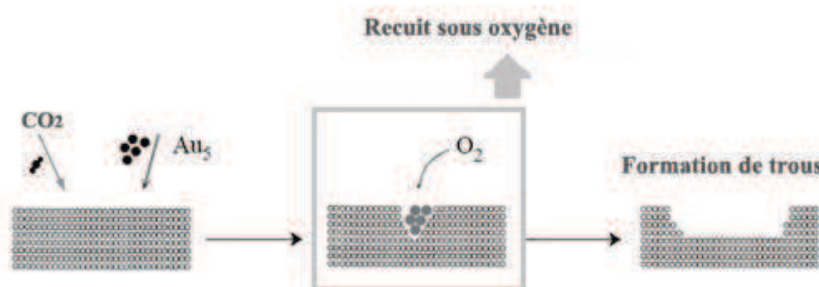


FIGURE 2.13 – Schéma du processus d'implantation d'agrégats d'or et d'ions CO_2 suivi du recuit sous O_2

2.3.1 Production et implantation des agrégats d'or

La première méthode est l'implantation d'agrégats d'Au. Les agrégats sont produits par bombardement ionique. La source d'ions primaires est de type CORDIS (Cold Reflex Discharge Ion Source) [31]. Ce dispositif disponible à l'EPFL est représenté sur la **Figure 2.14** [23].

Des ions Xe sont produits puis focalisés par une optique électrostatique, puis accélérés sur la cible d'Au par une différence de potentiel de 20 kV. Lors de leur

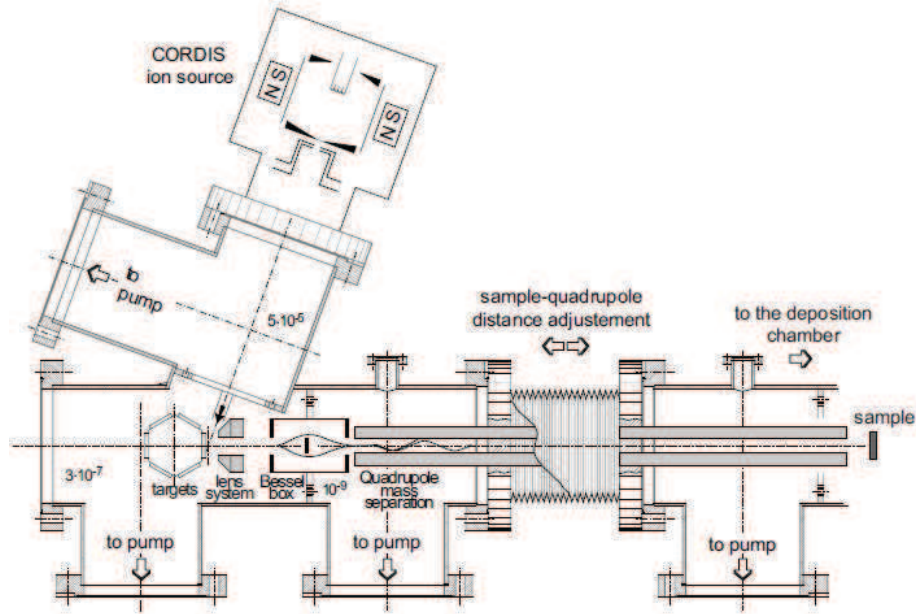


FIGURE 2.14 – Schéma de la chambre de production et de sélection des agrégats. Les ions de haute-énergie sont produits dans la source d'ions CORDIS et focalisés sur la cible de l'Au. Un système de lentilles focalise le faisceau d'agrégats, une "Bessel Box" filtre des agrégats neutres et ceux chargés négativement. La séparation de masse est réalisée dans le quadropôle. Les nanoparticules de taille sélectionnées sont déposées sur l'échantillon [23].

impact avec la cible, des agrégats sont éjectés (pulvérisation) dans le vide. Les agrégats chargés positivement (cations) sont focalisés et filtrés en charge et en énergie à travers une "Bessel Box". Les cations pénètrent ensuite dans un quadropôle afin de sélectionner leur masse et leur taille. Le quadropôle utilisé permet de sélectionner des masses entre 0 et 2800 amu, ce qui correspond à des agrégats d'Au compris entre le monomère et l' Au_{14} . Une cage de Faraday (**Figure 2.15**) est utilisée pour mesurer le courant d'agrégats ionisés à la sortie du quadropôle. Lors du dépôt (implantation), l'énergie d'impact des agrégats est définie par la différence de potentiel entre la cible et l'échantillon. Les défauts créés dans la surface de l'échantillon après impact vont avoir une profondeur qui va dépendre de l'énergie et de la taille des agrégats. La densité des défauts sera quant à elle fixée par le temps d'exposition de l'échantillon au faisceau d'agrégats. Ces implantations d'agrégats sont réalisées sous un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar. Une description détaillée du dispositif et du fonctionnement de la source CORDIS se trouve dans la référence [23].

2.3.2 Bombardement d'ions de CO_2

Dans ce paragraphe nous allons décrire brièvement le principe de bombardement par faisceau d'ions des surfaces de HOPG ainsi que les caractéristiques du canon à

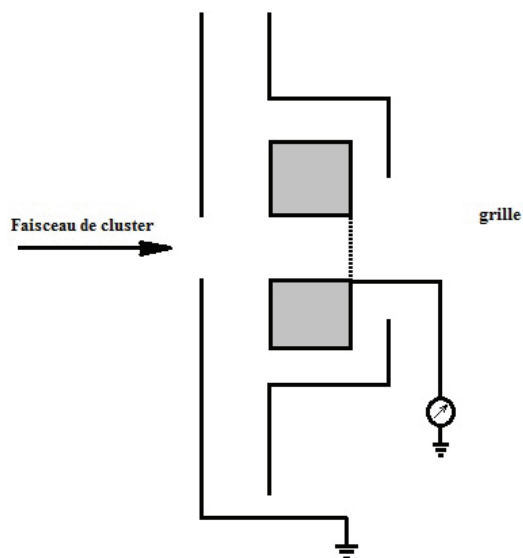
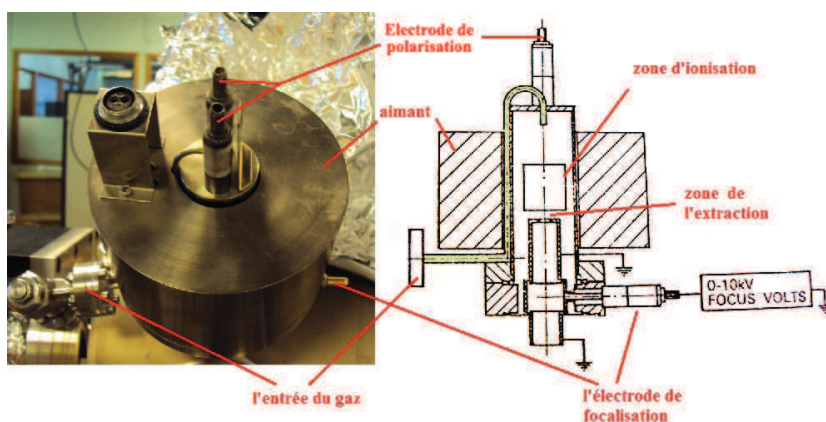


FIGURE 2.15 – Détecteur de Faraday.

ions "VG SCIENTIFIC AG2" installé sur notre bâti à l'IS2M (**Figure 2.16**).

FIGURE 2.16 – Source d'ions pour le bombardement de la surface de HOPG avec des ions CO_2 .

Cette source d'ions est dite à cathode froide. Elle peut produire des courants ioniques de l'ordre de 50 microampères pour des énergies de 10 keV. Les ions que l'on souhaite implanter sont tout d'abord produits à partir d'un gaz (CO_2), qui est ionisé à l'aide de décharges électriques obtenues par l'application d'une différence de potentiel importante entre deux électrodes. L'introduction du gaz dans le canon à ions se fait par une vanne de fuite. Celle-ci permet un ajustement précis de la pression. En augmentant la pression du gaz, l'interaction électrons/gaz est favorisée et le

nombre d'ions croît. Un électroaimant de forme cylindrique qui entoure la chambre d'ionisation permet d'augmenter le rendement d'ionisation. Ces ions sont alors accélérés en direction du matériau et arrivent sur la surface avec une énergie cinétique élevée, que l'on module en fonction de la profondeur d'implantation souhaitée.

Pour un courant d'ions donné, on peut moduler la densité de défauts créés à la surface de l'échantillon en modifiant la tension de focalisation du faisceau d'ions à la sortie du canon et aussi le temps d'exposition de la surface au faisceau d'ions.

Le dioxyde de carbone (CO_2) a été choisi comme gaz d'ionisation pour deux raisons. La première est que cette molécule est relativement grande et donc on peut s'attendre à ce que les défauts créés dans la surface de HOPG soient eux aussi grands. La seconde est liée à la nature de la molécule qui est constituée de carbone et d'oxygène. Ainsi, après implantation des ions CO_2 , seuls seront présents dans la surface des échantillons de HOPG des atomes de carbone et des atomes d'oxygène, qui vont éventuellement participer activement à la phase d'oxydation.

2.3.3 Recuit sous oxygène

Après l'implantation d'agrégats d' Au_5^+ ou d'ions CO_2 dans la surface de HOPG, on procède à un recuit thermique, sous oxygène, pour créer des trous sur la surface. Ce processus d'oxydation thermique du carbone est appelé "etching". Il sera décrit en détail dans le chapitre suivant.

Les échantillons implantés à l'EPFL sont chauffés dans un four constitué principalement d'un tube en verre entouré d'une bobine, maintenu à un vide de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} mbar grâce à une pompe turbomoléculaire. Les échantillons sont placés dans un support en céramique, puis transférés dans le tube qui a un volume de $10^{-3} m^3$. Cette chambre de faible volume située au centre du four permet d'avoir une température très homogène. Quand l'échantillon atteint la température voulue, l'oxygène est introduit dans la chambre tout en contrôlant sa pression partielle. Une pression de 80 mbar d'oxygène et une température d'environ 920 K sont les paramètres utilisés lors de nos processus d'etching. Le temps de recuit est quant à lui fixé en fonction de la taille des trous désirée.

La deuxième série d'échantillons préparée à l'IS2M avec la source d'ion de CO_2 a été chauffée dans un four conventionnel, à l'air. Les échantillons ont été chauffés à une température voisine de 850K pendant des durées variant de 3 à 8 minutes.

2.4 L'épitaxie par jets moléculaires

Après la création des trous, il s'agit de faire croître des nanoparticules de Pd sur la surface du HOPG. Le dépôt Pd se fait par la méthode d'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM ou MBE en anglais). C'est une technique de croissance de couches

minces dans une enceinte à ultra-haut vide (UHV) ayant une pression de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-11} mbar. Elle consiste à évaporer des éléments métalliques, isolants ou semi-conducteurs pour ensuite les condenser sur un substrat qui peut être chauffé. Pour éviter la contamination de la surface pendant la croissance, des conditions d'ultravide sont nécessaires. La croissance par MBE s'effectue loin de l'équilibre thermodynamique. Elle est gouvernée principalement par la cinétique des processus de croissance faisant intervenir les atomes du flux incident et les couches atomiques superficielles du substrat.

2.4.1 Principe de l'épitaxie par jets moléculaires

Les vitesses de croissance typiques de l'ordre de quelques dixièmes d'Å/min (dans notre cas $\approx 0,01\text{nm/min}$) sont suffisamment lentes pour assurer une diffusion des espèces sur la surface du substrat et pour contrôler facilement la quantité déposée. Les conditions de pression et de température vont déterminer le libre parcours moyen des espèces évaporées. Ces conditions sont telles que leur libre parcours moyen est supérieur à la distance source d'évaporation-substrat, afin qu'il ne se produise aucune interaction avant l'arrivée des espèces sur la surface du substrat. La **Figure 2.17** présente une enceinte typique de MBE avec ses différents équipements.

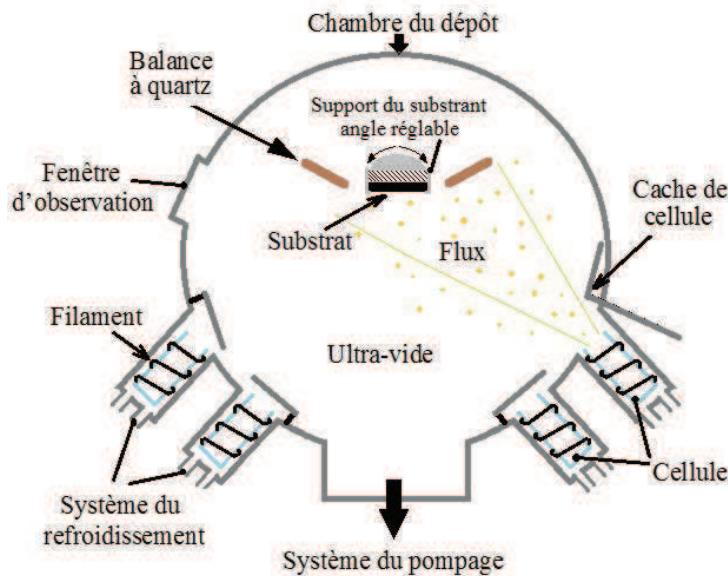


FIGURE 2.17 – Vue schématique d'un bâti typique d'épitaxie MBE avec ses différents équipements.

2.4.2 Sources de dépôt

Des sources de type cellules de Knudsen servent aux évaporations du palladium. Ce matériau métallique est placé dans un creuset en alumine sous forme de pépites. Le creuset a une forme allongée, ce qui fait que le jet moléculaire a la forme d'un cône dont l'angle au sommet est relativement faible. Le chauffage du creuset se fait par bombardement électronique. Un thermocouple placé à l'arrière du creuset permet de connaître la température pendant le dépôt. Tout au long du processus de chauffage, les cellules sont refroidies par un système de circulation d'eau. Finalement, des caches permettent de contrôler la durée des dépôts et donc l'épaisseur déposée.

Dès que la température est suffisamment importante, le matériau dans le creuset commence à s'évaporer. On définit ici un "flux" de jets moléculaires qui est le nombre d'atomes (ou molécules) émis par unité de temps et par unité de surface. Le calcul du flux F à la sortie de la cellule est donné :

$$F = \frac{P}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot kT}} \quad (2.18)$$

* P est la pression d'équilibre (en Pa) de l'élément à la température T . La pression de vapeur du Pd est 1,33 Pa à 1552°C par exemple.

* m est la masse d'un atome ($m=M/N_{Avogadro}$, avec $M = 106,42$ g)

* k est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} J/K$)

Le flux proche de la surface est donné par :

$$F_{sub} = A \cdot F \cdot (\cos \phi / \pi L^2) \quad (2.19)$$

où A est la surface d'ouverture de la cellule, ϕ l'angle entre la normale du substrat et le jet moléculaire, et L la distance entre la cellule et l'échantillon.

2.4.3 Microbalances à quartz

Le système des microbalances à quartz permet de mesurer la quantité de matériau déposée en cours de l'évaporation. Le quartz est un matériau de structure cristalline asymétrique qui possède la propriété de piézo-électricité. La condensation des atomes ou des molécules sur la surface du quartz provoque une légère variation de masse qui induit une légère baisse de fréquence de résonance du quartz.

Cet effet a été modélisé par Sauerbrey en 1959 [32]. La variation de masse Δm du quartz est reliée à la variation Δf de fréquence de résonance par la relation :

$$\Delta f = \frac{-2f^2}{A\rho c} \Delta m \quad (2.20)$$

où $\rho = 2650 \text{ kg.m}^{-3}$ est la masse volumique du quartz, c la célérité d'une onde acoustique dans la coupe du quartz et A l'aire de recouvrement du quartz. La variation de fréquence donne alors accès à la quantité de matière déposée et donc à l'épaisseur de matériau déposé sur le quartz. Notre chambre de dépôt est équipée d'un quartz mobile qui peut être disposé à la place de l'échantillon. Ce quartz est alors utilisé pour étalonner les microbalances fixes de l'enceinte.

2.5 Analyses des gaz désorbants de l'échantillon en fonction de la température

Différentes méthodes sont utilisables lorsque l'on désire étudier les réactions se produisant en surface. Dans notre cas, il s'agit de faire adsorber une molécule à basse température sur le substrat choisi puis d'observer la pression des différents gaz qui désorbent en fonction de la température de l'échantillon.

La spectrométrie de masse ("Mass Spectroscopy") a été employée dans notre travail pour tester la réactivité catalytique des nanoparticules de Pd dans la combustion du CO et l'oxydation du C. Les mesures ont été effectuées à l'Ecole Polytechnique de Lausanne.

2.5.1 Spectrométrie de masse

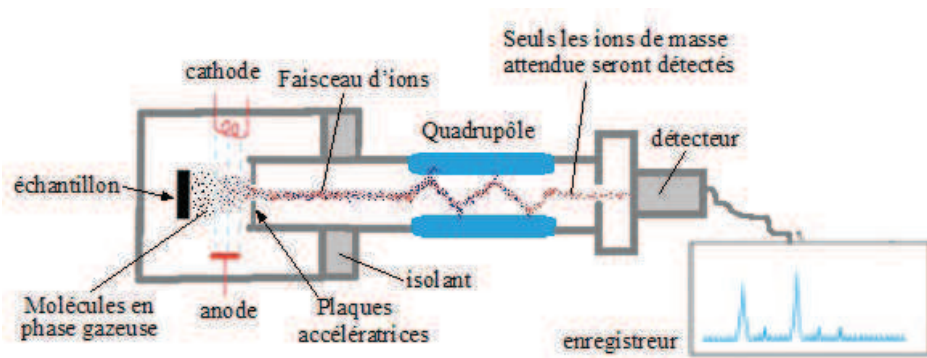


FIGURE 2.18 – Schéma d'un spectromètre de masse qui montre les différentes étapes d'ionisation, de séparation et de détection des ions.

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse physique permettant de détecter et d'identifier des molécules ou des atomes d'un échantillon par la mesure de leur masse.

Lors du chauffage, les molécules désorbées de l'échantillon sont collectées puis ionisées par un faisceau d'électrons. Ces ions sont focalisés et envoyés vers un

quadrupôle qui a pour but de trier les ions en fonction de leur masse, et plus spécifiquement en fonction de leur rapport masse/charge. Le flux d'ions peut être dévié par un champ électrique ou magnétique, les trajectoires étant liées à la charge et à la masse de chacun des ions. Le schéma constitutif d'un spectromètre de masse est présenté sur la **Figure 2.18**.

Après la séparation dans le quadrupôle, les ions terminent leur course dans le capteur d'un détecteur. Ce dernier produit un courant électrique proportionnel au nombre d'ions détectés.

2.5.2 Le dispositif

Le dispositif utilisé à l'EPFL, pour nos mesures de réaction de combustion du CO, est un équipement très original. Il est illustré sur la **Figure 2.19**. Un bâti ultravide est équipé d'un analyseur de gaz résiduels de type Prisma200 de Pfeiffer Vacuum. Ce spectromètre fait partie d'un ensemble appelé, renifleur ou "sniffer" qui comporte aussi des arrivées de gaz. Le sniffer est monté sur un manipulateur qui permet de le rapprocher au maximum de l'échantillon qui est placé dans un micro-réacteur. Le sniffer et le micro-réacteur seront décrits par la suite.

2.5.2.1 Réacteur

La **Figure 2.20** montre le réacteur qui a été conçu pour nos substrats de HOPG de dimensions $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Il est composé de trois parties principales : un support d'échantillon, deux tuyaux d'introduction de gaz (CO , O_2), et un microfour en céramique. Les gaz sont introduits par les deux tuyaux latéraux et lorsque la pression partielle est atteinte, le support est chauffé par le microfour (BORALECTRC heater) installé au dos du réacteur. L'échantillon peut être chauffé jusqu'à 2000 K. Pour avoir le meilleur transfert de chaleur possible, le réacteur est fabriqué en cuivre. La mesure de température est réalisée par un thermocouple.

Ce réacteur possède un seul orifice situé sur sa partie supérieure. C'est par cet orifice que sortiront les gaz réactionnels. Ce trou sera donc placé en face du détecteur (sniffer).

2.5.2.2 Sniffer

Le dispositif construit par d'anciens doctorants de l'EPFL, appelé "sniffer" ou "renifleur", permet d'étudier la réactivité catalytique de très petites quantités de matière sur les surfaces. Il est fixé autour de l'analyseur. L'idée principale pour ce sniffer (**Figure 2.21**), est d'avoir la possibilité de créer un volume à peu près indépendant, par un pompage différentiel, qui autorise l'utilisation de pression de gaz relativement élevée.

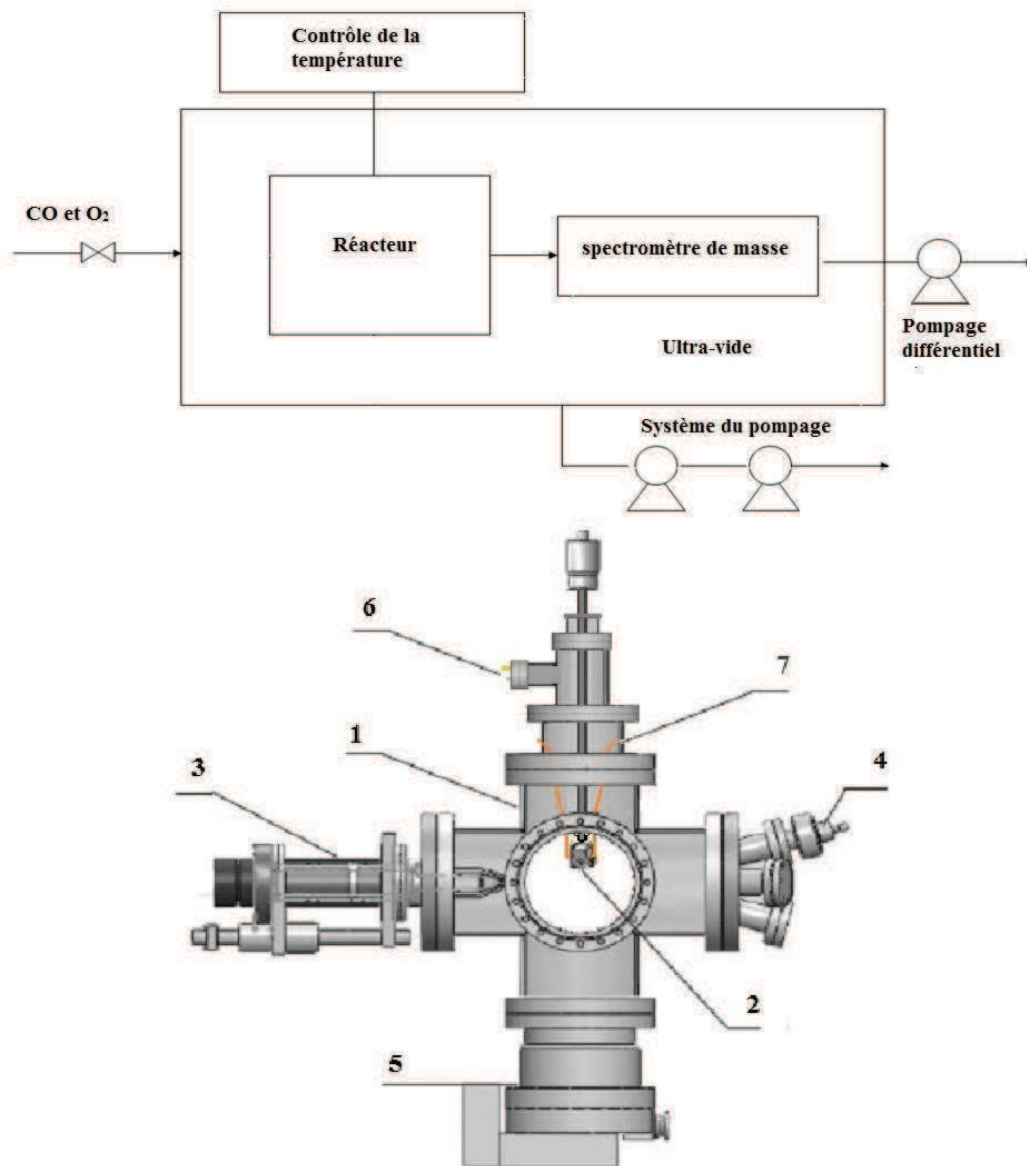


FIGURE 2.19 – Schéma de la chambre du réacteur. 1 : Chambre principale ; 2 : Réacteur ; 3 : Sniffer et spectromètre de masse ; 4 : Jauge de pression ; 5 : Pompe turbomoléculaire ; 6 : Branchement pour l'alimentation du micro-four et du thermocouple ; 7 : Tuyau du gaz, d'après [33].

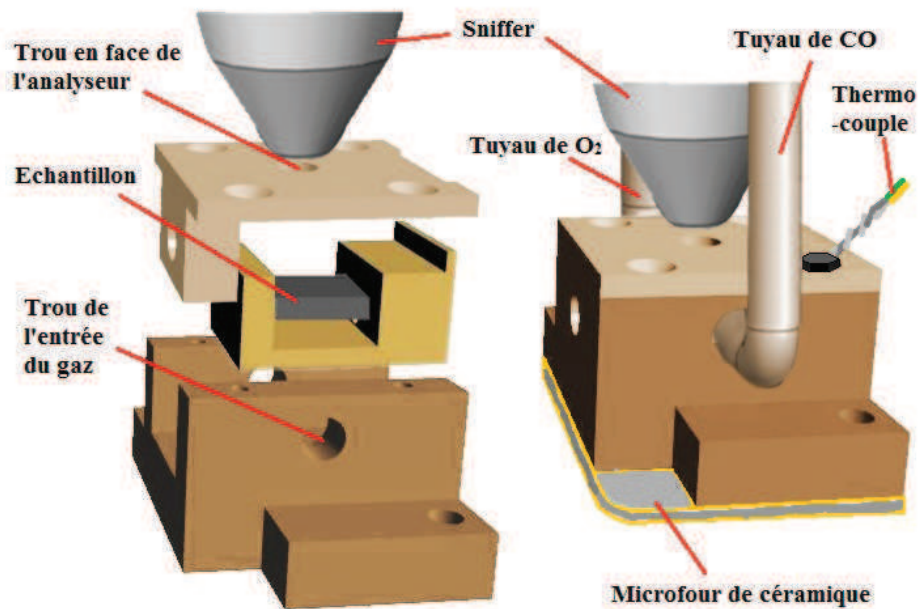


FIGURE 2.20 – Réacteur composé d'un compartiment et d'un " tiroir " d'échantillon, chauffé avec un four de céramique, les gaz sont détectés à la sortie par le sniffer.

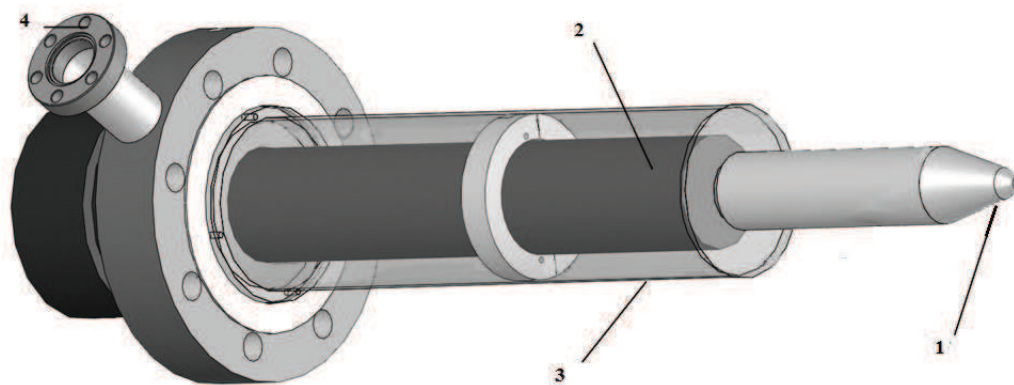


FIGURE 2.21 – Schéma de sniffer. 1 : Cône du collecteur ; 2 : Cylindre en inox contenant ioniseur et QMS ; 3 : Quadrapôle de spectromètre de masse (QMS) ; 4 : Pompage différentiel, d'après [33].

Le sniffer possède un seul orifice à son extrémité (1) situé face à l'échantillon. Cette ouverture d'un diamètre de 4,9 mm peut être positionnée à une distance très proche de la surface. Les gaz désorbés de l'échantillon sont compris dans le volume "collecteur" puis analysés par le quadropôle du spectromètre de masse (QMS). L'extrémité du renifleur est en forme de cône pour que les molécules de gaz partant de l'échantillon et qui ne passent pas par le trou soient déviées loin de l'échantillon pour ne pas être diffusées à nouveau en direction de celui-ci. Les gaz libérés de l'échantillon stagnent dans le collecteur puis sont détectés, même pour les très faibles flux de molécules désorbées de l'échantillon.

Pour réaliser une analyse quantitative des données en terme de nombre de molécule de gaz qui sortent de l'échantillon par unité de temps et de surface, différents étalonnages ont été effectués par les anciens doctorants. Ils ont déterminé la relation entre la pression partielle dans le sniffer et le courant d'ions mesuré, qui est utilisé pour calculer la quantité totale de gaz dosé. Cette calibration est faite sans l'échantillon. Le pompage différentiel du renifleur est fermé par une vanne, puis de l'argon est introduit dans la chambre à différentes pressions. Ainsi, le sniffer est pompé via la chambre et donc la pression d'argon dans le sniffer est la même que celle de la chambre. Le courant ionique correspondant à chaque pression d'argon est systématiquement mesuré. Ils ont aussi établi la relation entre le flux de molécules entrant dans le renifleur et le courant d'ions mesuré pour une analyse quantitative des gaz désorbés de l'échantillon. Dans ce cas, le sniffeur est dans la configuration habituelle des mesures. Il est pompé de façon différentielle et positionné en face de l'échantillon. L'échange de gaz entre le sniffeur et la chambre est ainsi minimisé.

2.6 La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

L'XPS est une technique d'analyse de surface reposant sur l'effet photoélectrique. Elle consiste à envoyer des rayons X à la surface d'un échantillon. Des électrons, appelés photoélectrons, sont éjectés et analysés en fonction de leur énergie cinétique E_c . Ces mesures permettent d'identifier :

- ★ les éléments présents sur la surface (à l'exception de H et He).
- ★ les états chimiques de ces éléments.
- ★ la proportion d'états chimiques, pour chacun des éléments existants.

2.6.1 Principe

L'interaction de photons X avec la matière rend instables les atomes qui la composent. Si l'apport d'énergie est suffisant, des électrons quitteront leurs orbitales, et donc l'atome, avec une énergie cinétique E_c . Ils vont ainsi se déplacer dans la matière sur une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. Certains électrons atteignent la surface, sont extraits du matériau et passent dans le vide. Ils sont ensuite émis puis collectés et comptés en fonction de

leurs énergies cinétiques. La relation :

$$E_l = h\nu - E_c - W \quad (2.21)$$

permet de déterminer l'énergie de liaison E_l des électrons et d'identifier les atomes dont ils proviennent.

Ces grandeurs sont reportées sur la **Figure 2.22**. L'énergie $h\nu$ étant connue comme l'énergie des photons incidents, la mesure de l'énergie cinétique E_c des électrons donne accès à la valeur de l'énergie de liaison E_l , caractéristique des niveaux de coeur et des orbitales de chaque atome. W est le travail de sortie. Le niveau du vide correspond à l'énergie d'un électron libre situé à proximité de l'atome ionisé. Un spectre de photoélectrons résulte donc de l'enregistrement de l'intensité d'un courant électronique, exprimé en coups par seconde, en fonction de son énergie cinétique (ou de liaison). L'information la plus immédiate est donnée par la position du ou des pics qui donne directement l'énergie cinétique du photoélectron.

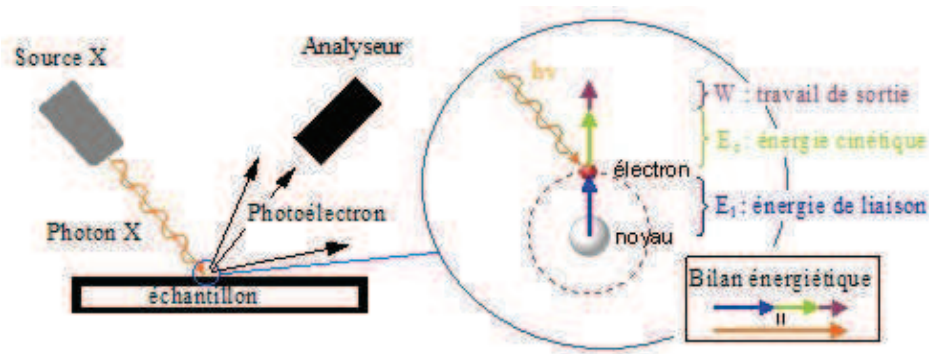


FIGURE 2.22 – Principe d'une spectroscopie de photoélectrons, d'après [34].

2.6.2 Appareillage XPS

Les deux composantes principales d'un spectromètre sont représentés sur la **Figure 2.22** : la source de photons qui provoquera l'excitation et l'analyseur qui permettra de séparer les photoélectrons émis en fonction de leur énergie cinétique.

a) Source de rayons X

Les rayons X employés pour irradier la surface de l'échantillon sont le résultat du bombardement d'un matériau, qui joue la fonction d'anode, avec des électrons de haute énergie. Ces électrons sont émis par un filament de tungstène chauffé électriquement. La nature de l'anode (Al ou Mg) détermine l'énergie $h\nu$ des rayons X qui seront produits.

b) Analyseur

L'analyseur est une composante majeure du spectromètre qui permettra de séparer les électrons émis en fonction de leur énergie cinétique. En arrivant dans l'analyseur, le courant électronique est amplifié et détecté par un multiplicateur d'électrons. Les spectres XPS sont enregistrés en mode de travail CAE (Constant Analyzer Energy). Les électrons sont accélérés ou retardés à une certaine énergie, qui est l'énergie que les électrons possèdent quand ils traversent l'analyseur (l'énergie de passage). Cette énergie affecte la transmission de l'analyseur et sa résolution. Le choix d'une faible énergie de passage résultera en une grande résolution tandis qu'une forte énergie de passage fournira une transmission plus élevée mais une résolution plus faible.

Préparation des surfaces de HOPG pré-structurées

Sommaire

3.1	Introduction	40
3.2	Les mécanismes d'impact	40
3.3	Substrat de HOPG	43
3.3.1	Structure atomique	43
3.3.2	Nettoyage et préparation de la surface	44
3.4	Préparation des supports de graphite HOPG à défauts	46
3.4.1	Création de défauts artificiels dans la surface de HOPG	47
3.4.2	Les deux types de défaut créés	49
3.5	Etching	49
3.5.1	Optimisation des conditions du processus d'etching	51
3.5.2	Les paramètres importants dans le contrôle de la taille des trous	59
3.5.3	Relation entre profondeur et diamètre des trous	61
3.5.4	Formes des trous	65

Ce chapitre est consacré à la préparation de la surface des substrats de HOPG. Nous décrirons, à l'aide de mesures de microscopie à effet tunnel, les deux étapes qui conduiront à la formation de trous dans la surface des échantillons de HOPG. La première étape est la création de défauts générés par les deux méthodes d'implantation décrites précédemment, à savoir l'implantation d'agrégats d'or et le bombardement d'ions CO_2 . La deuxième étape est consacrée à l'ouverture des défauts par l'intermédiaire d'une oxydation à haute température ("etching"). Les paramètres importants intervenants dans ces processus seront discutés.

3.1 Introduction

Les nanoparticules de Pd supportées par différents substrats présentent de fortes activités catalytiques pour de nombreuses réactions chimiques [35, 36]. D'après ces résultats, il est clair que le support, sur lequel les nanoparticules se déposent, peut également jouer un rôle important dans l'activité catalytique. La surface de HOPG avant traitement a la plupart des liaisons carbone-carbone saturées (sauf au niveau des marches et des défauts naturels). Elle est extrêmement inerte. Cependant, elle est responsable de la diffusion importante des adatoms et il est donc difficile de stabiliser des nanoparticules sur les terrasses de cette surface [37]. Après dépôts, les nanoparticules apparaissent essentiellement en bord de marches [38]. Il en résulte une distribution anisotrope des nanoparticules. De ce fait, on observe une très faible densité de nanoparticules sur la surface du HOPG. Une solution possible pour augmenter la densité de nanoparticules et leur stabilité est de créer des défauts artificiels sur les terrasses du HOPG [39, 40]. Kappes et al. [41] ont été les premiers à produire des trous nanométriques, de taille contrôlée, dans la surface de HOPG, obtenus par l'oxydation thermique de défauts créés par bombardement ionique de la surface. Le groupe de Hövel a utilisé ce type de trou comme des sites d'ancrage de nanoparticules d'Au afin d'en étudier la morphologie et la structure électronique [42, 43]. Plus récemment, Harbich et al. ont utilisé des surfaces de HOPG préstructurées afin d'étudier la morphologie et la stabilité de nanoparticules d'Au ancrées dans des trous de profondeur correspondant à plusieurs plans atomiques [6, 44].

3.2 Les mécanismes d'impact

Pour créer des défauts, de petits agrégats d'or sont implantés sur la surface des substrats. Des collisions se produisent entre les agrégats et la surface. Il est nécessaire de décrire les différents mécanismes intervenant durant ce processus.

Le dépôt d'agrégats sur une surface est un phénomène d'impact. Les collisions de particules avec des surfaces solides ont été largement utilisées dans les recherches de structure de surface ainsi que dans les études de la cinétique, la dynamique, et l'énergétique des interactions molécule-surface, les processus d'adsorption, et la catalyse de surface [45]. Nous pouvons définir deux étapes dans le dépôt d'un agrégat sur une surface : La collision elle-même qui dure quelques picosecondes (10^{-12} seconde) et l'évolution du système agrégat-surface avec le temps (évaporation, diffusion, aggrégation) qui peut durer des heures ou même des jours [46]. Le temps de collision est tellement court que l'énergie d'impact ne se disperse pas, conduisant à une température et une pression très élevées au site de collision. La température du lieu d'impact peut monter jusqu'à des milliers de Kelvin [46][47], ce qui est suffisamment haut pour fondre localement la surface. Cela provoque des changements structuraux pour les agrégats et la surface.

Le type de collision est différent d'un agrégat à l'autre selon différents paramètres : la taille de l'agrégat $N_{\text{agré}}$ et son énergie cinétique $E_{\text{ciné}}$, l'énergie de cohésion de l'agrégat $E_{\text{cohé}}^{\text{agré}}$ et celle de la surface $E_{\text{cohé}}^{\text{surf}}$, l'énergie d'adsorption de l'agrégat sur la surface $E_{\text{cohé}}^{\text{agré-surf}}$, et le rapport de masse atomique entre le matériau de l'agrégat et celui de la surface, etc. Parmi eux, l'énergie d'impact d'agrégats E peut être considérée comme un des paramètres clés dans les collisions qui varie entre 10^{-12} et 10^8 eV [46]. La **Figure 3.1** résume les différents régimes d'impact possibles.

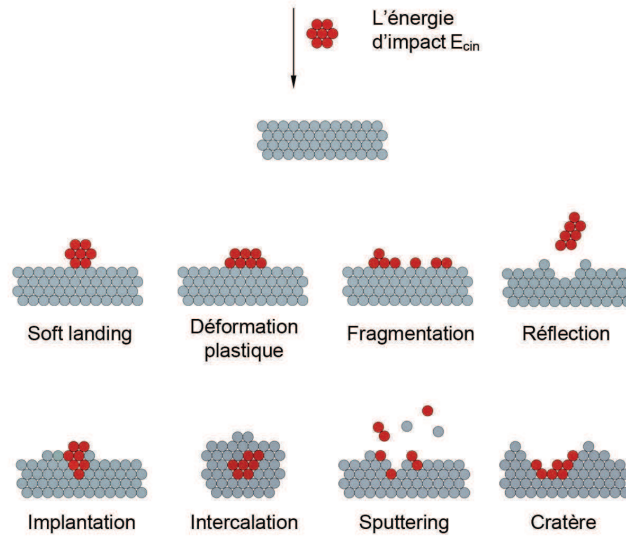


FIGURE 3.1 – Différents cas de collision agrégat-surface d'après [23].

Quand l'énergie cinétique $E_{\text{ciné}}$ de chaque atome (eV /atome) est inférieure à l'énergie de cohésion des atomes à l'intérieur de l'agrégat $E_{\text{cohé}}^{\text{agré}}$, les agrégats n'endommageront pas la surface et vont adhérer aux points d'impact en conservant leurs caractéristiques. Ce régime est appelé "Soft landing". L'agrégat peut quand même être déformé à cause de l'interaction avec la surface, ce régime est la déformation plastique.

Avec l'augmentation de $E_{\text{ciné}}$, la situation sera beaucoup plus compliquée. On définit ici le ratio R , $R = \frac{E_{\text{cohé}}^{\text{agré}}}{E_{\text{cohé}}^{\text{surf}}}$ comme étant la relation de dureté agrégat-substrat.

- Quand $E_{\text{ciné}}$ correspond à un niveau intermédiaire et R est petit (c'est-à-dire une surface dure est attaquée par un agrégat mou), l'agrégat est soit décomposé

en petits morceaux après le choc (fragmentation), soit rebondit sur la surface (réflexion).

- Pour des valeurs intermédiaires de R et $E_{ciné}$, une partie de l'agrégat peut s'implanter dans la surface (implantation). Selon H. Hsieh et al. [48], ce phénomène aura lieu quand $E_{ciné}$ par atome dans l'agrégat $E_{ciné}/N_{agré}$ est au moins 10 fois plus grande que $E_{cohé}^{surf}$. La profondeur d'implantation dépend fortement de R et de l'énergie d'impact. Si l'énergie incidente est suffisamment élevée et R est assez grand (agrégat dur et surface molle), l'agrégat peut être complètement enterré dans le solide (Intercalation).

- Quand l'énergie d'impact est très grande, des atomes de surface ou des morceaux de l'agrégat ont suffisamment d'énergie pour être éjectés. Ce processus ("Sputtering"), est souvent utilisé pour le dépôt de couches minces, le décapage de substrats et pour des techniques d'analyse. L'effet de la taille de l'agrégat n'est pas négligeable ; si l'agrégat contient plus de 100 atomes, une énorme pression apparaît lors de la collision, accompagnée de la fusion locale de la surface [46].

- Une telle interaction conduit à un transfert de matériau latéral et une forte désorganisation de l'arrangement atomique dans la zone de l'impact. Un cratère est formé [49, 50, 51].

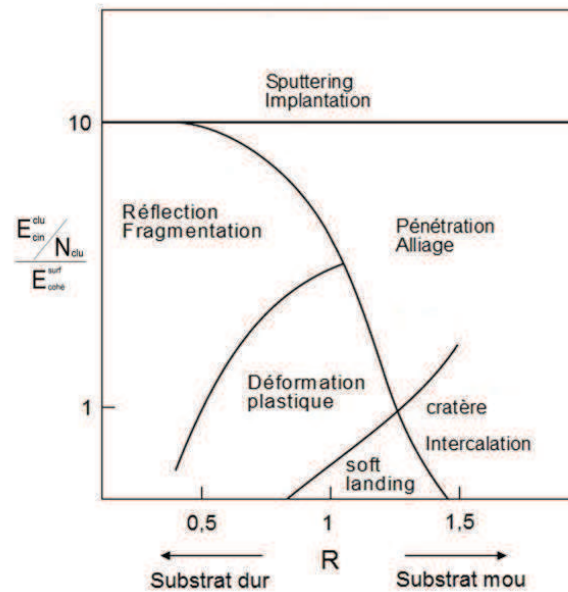


FIGURE 3.2 – Diagramme : Mécanisme de la collision agrégat-substrat, l'axe X représente R qui correspond à la dureté de l'agrégat par rapport à celle de la surface ; l'axe Y est l'énergie cinétique réduite [48].

Hsieh et Averback ont proposé un diagramme (**Figure3.2**) pour illustrer les différents mécanismes de collisions agrégat-surface discutés précédemment [48]. Ce diagramme représente le ratio R en fonction de l'énergie cinétique réduite (énergie

cinétique par atome d'agrégat sur l'énergie cohésive de la surface). Toutes les possibilités ne sont pas montrées dans ce diagramme, certains paramètres comme la taille de l'agrégat ne sont pas considérés.

3.3 Substrat de HOPG

La croissance de nanoparticules de Pd sur des surfaces d'oxyde métallique (TiO_2 , Al_2O_3 , MgO ...) a souvent été étudiée. Par contre, très peu de travaux existent sur le dépôt de nanoparticules sur HOPG. Dans le cas des substrats d'oxyde métallique, l'activité catalytique des nanoparticules est affectée par le support [52, 53, 54]. Cela va compliquer les mesures et rajouter des paramètres supplémentaires. Les raisons sont diverses, on peut par exemple citer le transfert de charge de lacunes d'oxygène du support d'oxyde dans les nanoparticules [52].

Le choix du support pour nos études s'est porté sur le graphite HOPG. C'est un support plat et conducteur qui permet d'atteindre la résolution atomique à l'aide du STM. De plus, la préparation des échantillons est aisée et ces substrats sont peu oxydables et plus généralement ont une réactivité chimique réduite.

3.3.1 Structure atomique

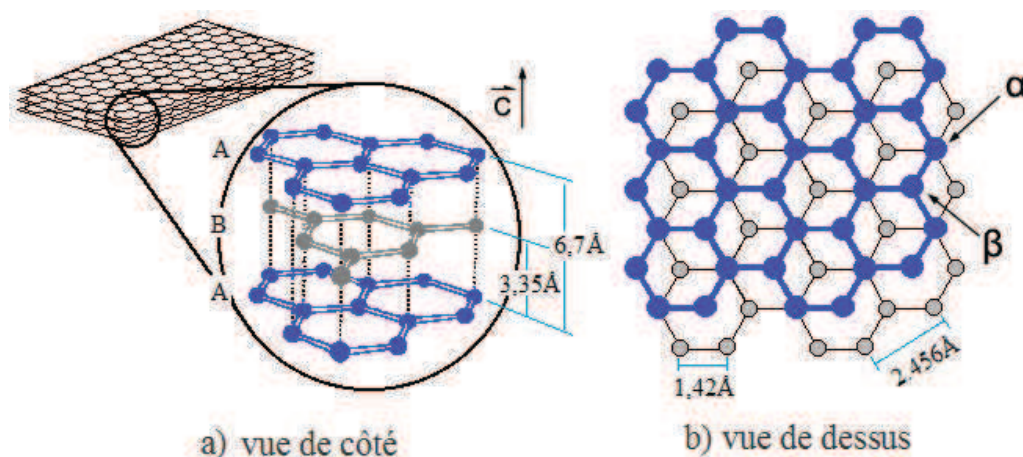


FIGURE 3.3 – Réseau atomique du HOPG. a) vue de côté : empilement de plans, de type ABAB... b) vue de dessus : réseau hexagonal, la distance entre les deux atomes les plus proches est de 0,142 nm, d'après [55].

Le HOPG est une forme bien ordonnée de graphite. La structure du graphite est lamellaire (**Figure 3.3**). Elle est constituée d'un empilement de feuillets que l'on appelle aussi plans de graphène.

Dans ces feuillets, chaque atome de carbone forme avec ses plus proches voisins des liaisons covalentes σ , très fortes, dues à l'hybridation des trois orbitales sp^2 . Les atomes de carbone sont disposés aux sommets d'hexagones réguliers de côté 0,142 nm (distance entre plus proches voisins). La distance entre second voisins est de 0,246 nm. Deux feuillets consécutifs sont décalés de telle façon que trois atomes d'un cycle se projettent sur des carbones du plan voisin B ; les trois autres atomes se projettent aux centres de trois hexagones voisins. L'empilement des feuillets est de type ABA avec une distance entre deux feuillets égale à 0,335 nm. La cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons de Van der Waals. Les électrons non hybridés forment des orbitales moléculaires p_z délocalisées sur l'ensemble du feuillet, et dirigées dans une direction perpendiculaire au feuillet. Elles confèrent au graphite une conductivité électrique importante dans le plan du feuillet et faible dans une direction perpendiculaire. La structure lamellaire du graphite explique sa faible masse volumique ($2,22 \text{ g/cm}^3$), sa faible dureté, son clivage facile et ses propriétés lubrifiantes.

Le Graphite Pyrolytique Hautement Orienté ou Ordonné (HOPG) est caractérisé par un ensemble de cristallites qui ont une direction commune bien définie suivant l'axe $\vec{c}$ mais dont les vecteurs planaires sont orientés aléatoirement dans le plan. L'écartement angulaire entre les feuillets de graphite est inférieur à 1° .

Il est obtenu par traitement thermique de graphitisation du carbone pyrolytique ou par dépôt de vapeur chimique à des températures supérieures à 2500 K. Ce graphite pyrolytique est traité par recuit à environ 3300 K sous contrainte de compression pour fabriquer du HOPG. Après le traitement, il reste stable en température jusqu'à 770 K à l'air et jusqu'à deux ou trois mille degrés Celsius sous vide ou environnement inerte.

3.3.2 Nettoyage et préparation de la surface

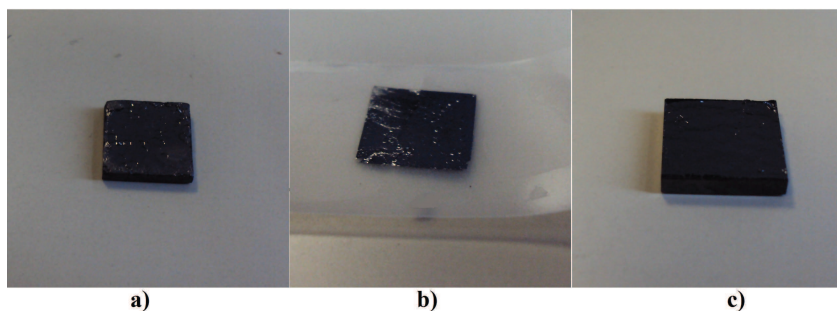


FIGURE 3.4 – Préparation d'un échantillon de HOPG par clivage à l'air. a) : après catalyse dans un milieu de polymère, la surface porte clairement des résidus ; b) : on colle un morceau de ruban adhésif ; c) : on retire le ruban adhésif, et donc quelques plans de graphite. Après clivage, on retrouve une surface plane et propre.

Nos substrats de HOPG ont été achetés chez "Goodfellow". Avant chaque série de mesures, l'échantillon doit être mis en condition pour recevoir un nouveau dépôt de particules. Il est donc nettoyé de tout ce qui a été mis volontairement ou qui a été adsorbé sur sa surface. Les gaz peuvent être enlevés par simple chauffage, mais pour la réutilisation des surfaces déjà recouvertes de particules métalliques, une autre méthode est appliquée. Vu que le HOPG est constitué d'un empilement de plans de graphite très faiblement liés les uns aux autres (liaisons de Van der Waals), il est très facile de cliver ce substrat. Pour cela on colle sur la surface du HOPG un bout de ruban adhésif que l'on enlève ensuite de la surface. La **Figure 3.4** montre les étapes de la préparation de la surface du HOPG. Après cette préparation, relativement aisée, l'échantillon est immédiatement remis sous vide pour y être analysé par STM.

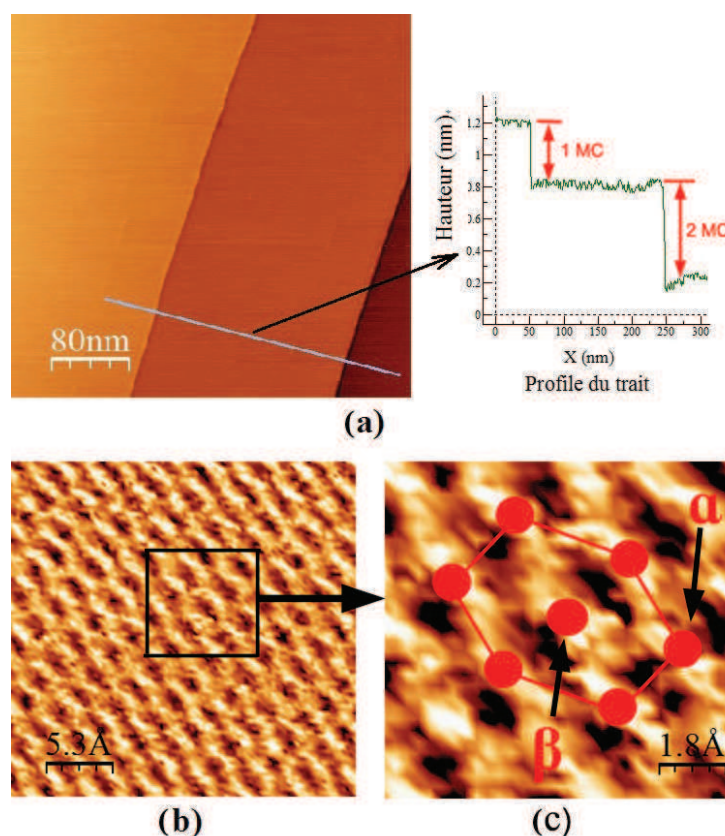


FIGURE 3.5 – Images STM de la surface naturelle de HOPG. (a) morphologie typique de la surface. Le profil indique que les trois terrasses sont séparées par deux marches de hauteur correspondant à un et deux plans de graphite. (b) Image STM en résolution atomique ($2,6 \text{ nm} \times 2,6 \text{ nm}$) qui montre le réseau hexagonal de graphite ($V = -0,5 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$) agrandie à droite. (c) Agrandissement qui montre la maille hexagonale centrée en rouge.

La **Figure 3.5** (a) montre une image STM de la surface de HOPG après

clivage. On obtient une surface atomiquement plane et vierge de tout adsorbat. Les terrasses formées sont atomiquement planes et s'étendent sur des distances allant jusqu'au micromètre. Elles sont séparées par des marches le plus souvent monoatomiques ou d'une hauteur multiple de 0,335 nm. Le profil de la surface selon la ligne tracée sur la figure (a) montre deux marches de hauteur correspondant à un et deux plans de graphite.

La **Figure 3.5** (b) montre une image STM en résolution atomique de la surface de HOPG. L'image observée présente une structure hexagonale centrée et non pas une structure en nid d'abeille. Ce réseau hexagonal a une constante de maille qui correspond à la distance entre atomes seconds voisins d'un plan de graphite et donc seul un atome de carbone sur deux du plan est résolu. Ce contraste tunnel du graphite est lié à l'existence de deux atomes de carbone différents dans le plan du graphite. En effet, il y a deux types de sites de carbone inéquivalents dans un plan de graphène. D'une part, le site noté α sur la **Figure 3.3** (b), où l'atome de carbone du plan supérieur est superposé à l'atome de la couche sous-jacente ; d'autre part, le site β où l'atome de carbone du plan supérieur n'a pas d'atome en aplomb, dans la couche sous-jacente. On peut donc interpréter ce contraste tunnel en termes d'interactions entre les couches de graphène. On a ici une bonne illustration du fait que le STM mesure la structure électronique de la surface et non pas la structure atomique.

Contrairement aux idées reçues, il n'est pas aisé d'obtenir la résolution atomique du HOPG, sous vide. Le paramètre de maille est seulement de 0,245 nm. De plus, d'autres paramètres interviennent qui peuvent limiter la résolution tels que la qualité de la pointe, les dérives du scanner et le bruit.

3.4 Préparation des supports de graphite HOPG à défauts

La surface naturelle du HOPG est constituée d'atomes de carbone fortement liés entre eux ce qui la rend extrêmement inerte. Cependant, il existe des défauts qui sont les bords de marches ainsi que les défauts naturels présents sur les terrasses où les atomes de carbone ont des liaisons manquantes. Les défauts naturels ne sont pas très nombreux, leur densité variant de 1 à $25/\mu\text{m}^2$ [56, 57]. Les atomes que l'on va déposer sur la surface vont largement diffuser et former une faible densité de nanoparticules localisées sur les défauts.

Pour nos études, nous avons besoin de structurer la surface des supports de HOPG pour augmenter de manière artificielle la densité de défauts et ainsi augmenter la densité de nanoparticules stabilisées sur la surface. Cette structuration consiste à fabriquer des trous de diamètres et de profondeurs contrôlés sur la surface. Ils sont obtenus par la création de défauts artificiels, générés par implantation

d'agrégats ou d'ions, suivie d'un recuit à haute température sous pression d'oxygène. Cette oxydation thermique provoque l'agrandissement latéral des défauts artificiels par gravure ("etching") de la surface du HOPG. Nous verrons, par la suite, que ces trous sont d'excellents sites d'ancrage pour les nanoparticules. On pourra ainsi augmenter la densité des nanoparticules sur la surface ainsi que leur stabilité.

3.4.1 Création de défauts artificiels dans la surface de HOPG

Comme cela a été mentionné précédemment, deux techniques ont été employées pour créer des défauts sur nos supports :

- l'implantation d'agrégats d' Au_n^+ réalisée dans le groupe de W. Harbich à l'EPFL. Les échantillons sont exposés à un faisceau d'agrégats d' Au_n^+ avec une énergie élevée (Source CORDIS présentée dans la section 2.3.1). Les agrégats sont choisis en fonction de leur masse et puis déposés sur la surface avec une énergie bien définie. Les agrégats Au_n^+ ont été implantés à 3 kV sous vide, à température ambiante.
- l'implantation des ions CO_2 réalisé à l'IS2M. Les échantillons sont préparés sous ultravide à température ambiante. Des énergies d'impact comprises entre 2 et 7 keV ont été appliquées sur différents substrats.

Les paramètres d'implantation

Le nombre d'impacts par unité de surface est un autre paramètre important. L'équation suivante a été proposée par M. Limat [58] pour calculer le temps nécessaire pour obtenir une densité d'impact attendue N_i (μm^2) :

$$N_i = 10^{-8} \times \frac{I_{agrégat} \times N_A}{F \times A_{faisceau}} \times t \quad (3.1)$$

où $I_{agrégat}$ est le courant produit par les agrégats ; N_A est le nombre d'Avogadro ; F est la constante de Faraday ($C \cdot mol^{-1}$) ; $A_{faisceau}$ est la zone du faisceau d'agrégats ; t est le temps d'implantation. Par exemple, pour 6000 impacts/ μm^2 avec un courant produit de 1 nA, une zone sous faisceau d'agrégats de 0,25 cm^2 , le temps de dépôt est de 25 secondes. L'équation précédente reste valable dans le cas de l'implantation d'ions CO_2 . Pour une densité de 3000 impacts/ μm^2 avec un courant de 100 nA et une zone en face de la source de 4,5 cm^2 , le temps de dépôt calculé vaut 2 secondes.

Les échantillons fabriqués à Lausanne, pour cette étude, ont deux densités d'impact typiques : 6000 impacts/ μm^2 et 3000 impacts/ μm^2 . Les substrats préparés à l'IS2M ont été faits avec différentes énergies d'impact (1-7 keV) et des temps d'exposition sous la source d'ions variant entre 2 et 10 s. Par exemple, pour un échantillon implanté CO_2 avec une énergie d'impact $E = 2$ keV ($I = 100$ nA), pendant 2 s, la densité de défauts créée sur la surface est d'environ 3100 impacts/ μm^2 .

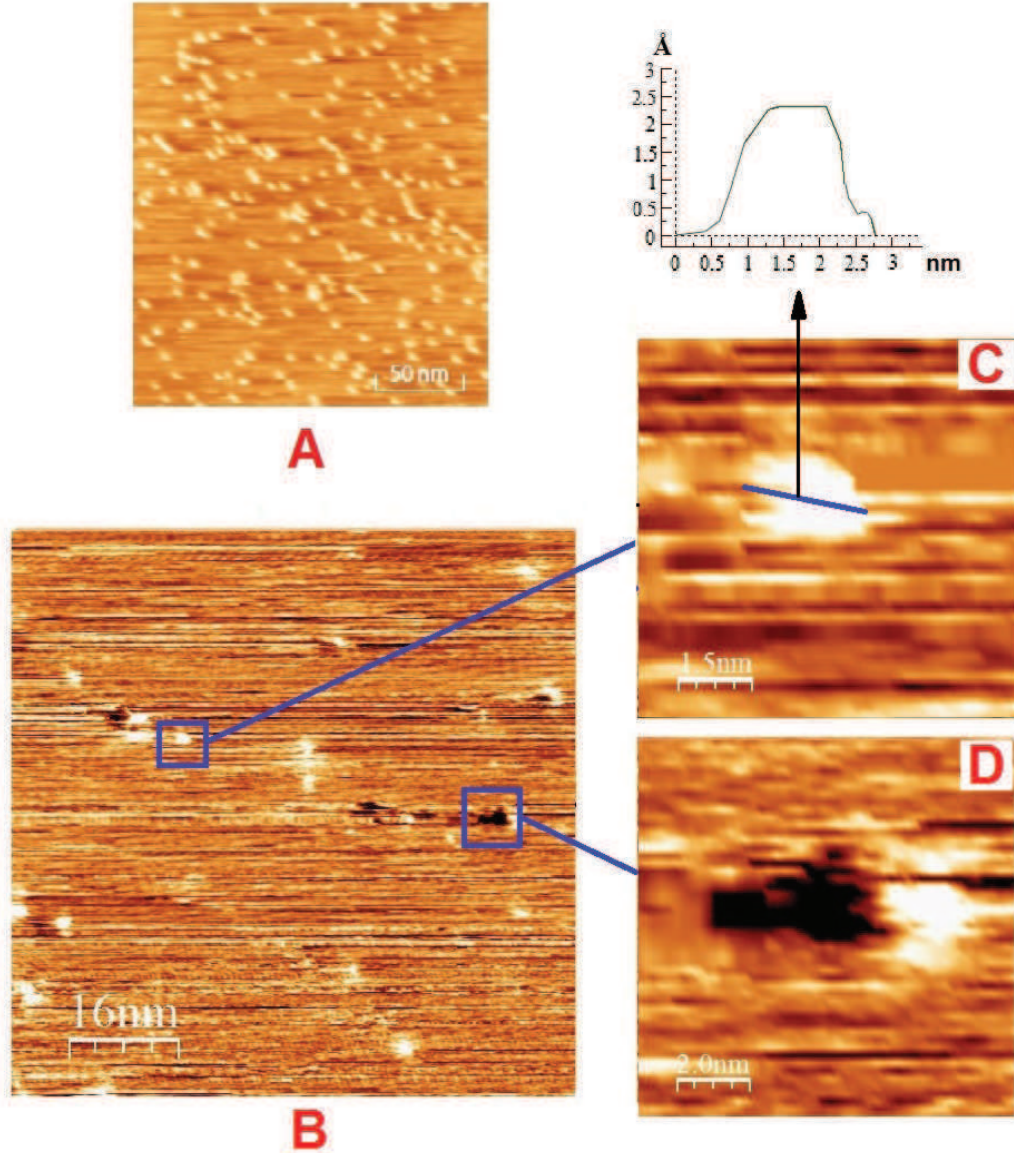


FIGURE 3.6 – (A) : Image STM de la surface de HOPG après implantation d'agrégats d' Au_5^+ (énergie d'impact $E = 3$ keV). La densité d'impacts mesurée est $1000 \mu m^{-2}$. L'image a été mesurée par STM à l'air ($250 \text{ nm} \times 250 \text{ nm}$, $U = -0,5 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$) à l'EPFL [23]. (B) : Image STM ($80 \text{ nm} \times 80 \text{ nm}$) de la surface de HOPG après bombardement d'ions CO_2 . L'image a été mesurée sous ultravide ($U = -1,0 \text{ V}$; $I = 0,5 \text{ nA}$). (C) et (D) sont deux agrandissements de l'image (B) qui montrent les deux types de défauts créés, respectivement la protubérance et la lacune.

3.4.2 Les deux types de défaut créés

La **Figure 3.6** (A) montre les impacts sur la surface du HOPG après implantation d'agrégats Au_5^+ , implantés à une énergie de 3keV [23]. Les défauts induits par les agrégats sont visibles sous la forme de protubérances distribuées de manière aléatoire sur la surface. Ce phénomène a été observé pour la première fois par Yan et al. en utilisant des ions d'or [59]. La densité d'impacts mesurée sur cet échantillon est d'environ 1000 impacts/ μm^2 . La **Figure 3.6** (B) décrit la surface du HOPG qui a subi le bombardement d'ions CO_2 de 2 keV d'énergie. Contrairement à l'implantation d'agrégats d'or, les ions induisent deux types de défauts dans la surface. On peut observer des protubérances mais aussi des cratères comme le montrent, respectivement, les figures (C) et (D). Les protubérances ont des diamètres compris entre 0,5 et 2,0 nm et des hauteurs comprises entre 0,05 et 0,30 nm. Un exemple de profil de hauteur d'une protubérance est tracé sur la figure (C). La profondeur des cratères est quant à elle difficile à mesurer à cause de leurs faibles diamètres. La présence simultanée de défauts lacunaires et interstitiels a également été observée sur des surfaces de HOPG bombardées avec des ions Ar^+ [60, 61], Cu^+ et W^+ [61].

Ces deux types de défauts peuvent être corrélés à deux mécanismes, qui sont la formation de lacunes dans le ou les premiers plans de graphite et l'insertion de particules en position interstitielle.

La lacune peut être créée par la dislocation ou le déplacement d'un ou plusieurs atomes de surface après la collision avec l'agrégat ou l'ion. La **Figure 3.7** (a) schématise un défaut de type lacunaire sur le plan de graphite. Les positions données par les trois anneaux rouges correspondent à des liaisons pendantes. La **Figure 3.7** (b) présente la structure d'un défaut interstitiel dans laquelle un ou plusieurs atomes venant de l'Au ou du CO_2 sont piégés entre le premier et le deuxième plan de carbone. Le diamètre des particules piégées étant plus grand que l'espacement entre les couches de graphite, cela provoque une déformation élastique du plan de base (hauteur d). La couche de surface localement déformée apparaîtra comme une protubérance dans l'image de STM. L'image STM de la **Figure 3.7** (c) montre l'exemple d'un défaut de type protubérance créé après une implantation d' Au_n^+ . La zone claire est l'endroit où les atomes d'Au sont enterrés. La différence de hauteur sous la pointe de STM conduit au contraste en luminosité.

Ces défauts (lacunaire et interstitiel) constituent des points de départ pour la formation de trous lors de l'oxydation thermique.

3.5 Etching

Cette opération consiste à graver la surface du HOPG de façon à obtenir une surface à trous. On réalise cette gravure par oxydation à haute température des

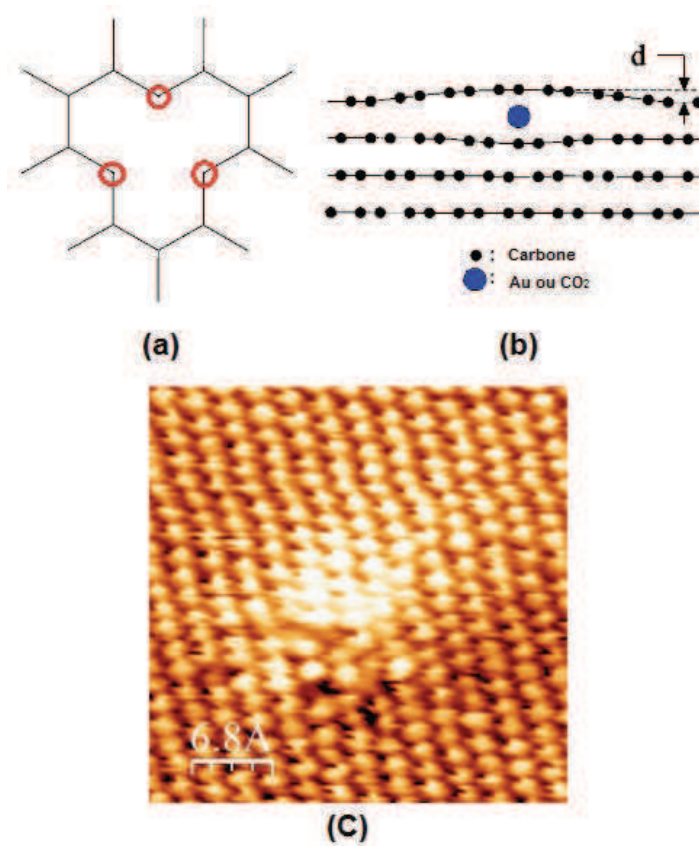


FIGURE 3.7 – Représentation schématique des deux types de défaut créés sur la surface de HOPG. (a) : Lacune dans le plan de graphite; (b) : Particule enterrée entre les plans de graphite; (c) : Image STM qui montre une protubérance. On observe clairement la distorsion du plan de graphite générée par la particule enterrée ($U = -1,2$ V; $I = 0,46$ nA).

surfaces de HOPG préalablement bombardées et présentant les défauts artificiels décrits précédemment.

Chang et Bard [62] ont exposé un échantillon de HOPG naturel à 920 K à l'air pendant 15 mn. Ils ont principalement observé sur les terrasses la formation de trous de forme circulaire avec une taille uniforme. Ce résultat indique que l'etching de ces trous a débuté simultanément sur des défauts ponctuels naturels.

Le mécanisme de l'oxydation du graphite dépend de la température. À des températures inférieures à 970 K, la réaction est initiée par l'intermédiaire des liaisons pendantes localisées sur les défauts présents sur la surface (marches, défauts naturels...). Lors de l'oxydation, on observe l'ouverture latérale des défauts. Des trous vont ainsi être formés dont la profondeur dépendra essentiellement de l'énergie d'impact des ions implantés. Pour des recuits supérieurs à 970 K, l'oxygène peut

attaquer tous les atomes de carbone du plan de graphite de surface et ainsi générer des lacunes.

On peut aussi rappeler que la densité de défauts naturels est relativement faible (1-25 défauts/ μm^2 [56, 57]). D'autres trous et canaux avec des formes irrégulières ont parfois été observés. Ils peuvent être attribués à l'initiation et la croissance à partir d'impuretés ou multi-défauts sur la surface. Le recuit d'un échantillon non implanté demande une température d'oxydation élevée et il est impossible de contrôler la densité et la profondeur des trous, car la distribution des défauts naturels est aléatoire.

3.5.1 Optimisation des conditions du processus d'etching

Nous allons maintenant nous intéresser à l'oxydation de surfaces de HOPG présentant des défauts artificiels (lacunaires et interstitiels) créés par implantation d'ions CO_2 et d'agrégats d' Au_n^+ . Après l'étape de l'etching, les échantillons sont réintroduits sous vide pour y être contrôlés par STM.

3.5.1.1 Evolution de la morphologie lors de l'oxydation

La **Figure 3.8** illustre l'évolution d'une surface de HOPG bombardée avec des ions CO_2 ($E = 3 \text{ keV}$) en fonction du temps d'oxydation à l'air. La **Figure 3.8** (A) montre la surface juste après implantation. La plupart des défauts visibles sont de type "protubérance" (les taches blanches dans l'image) qui correspondent à des défauts de type interstitiel. Les lacunes sont souvent trop petites pour être visualisées par STM, mais certaines d'entre elles sont assez grandes et peuvent déjà être observées sous forme de taches noires. Après une oxydation de 3 mn (B), les défauts commencent à s'ouvrir mais leurs tailles restent encore modestes, en comparaison avec l'image de départ. La surface après 4 mn de recuit (C) a déjà beaucoup changée. Les défauts qui croissent depuis le début sont assez grands. On constate une attaque partielle au niveau des protubérances, de très petits trous sont observés au milieu des taches blanches. Dans l'image (D), l'échantillon a subi 6 mn d'oxydation. De nombreux trous sont visibles sur la surface présentant différents diamètres. L'évolution de la surface en fonction du temps d'oxydation indique clairement qu'il y a un ordre préférentiel d'ouverture des défauts. Il semblerait que la réaction d'oxydation débute au niveau des sites lacunaires puis continue au niveau des sites interstitiels. L'oxydation différée d'un site par rapport à l'autre peut expliquer l'inhomogénéité de la taille des trous sur l'échantillon fabriqué par le bombardement de CO_2 . En regardant l'image (E), on distingue toujours la présence de protubérances sur la surface, ce qui indique que tous les défauts interstitiels ne sont pas ouverts. Ainsi, le nombre de défauts ouverts après le recuit ne correspond pas à celui des particules implantées, seule une partie des défauts a initié leur processus d'oxydation.

La **Figure 3.9** permet de comparer la surface de HOPG implantée avec des

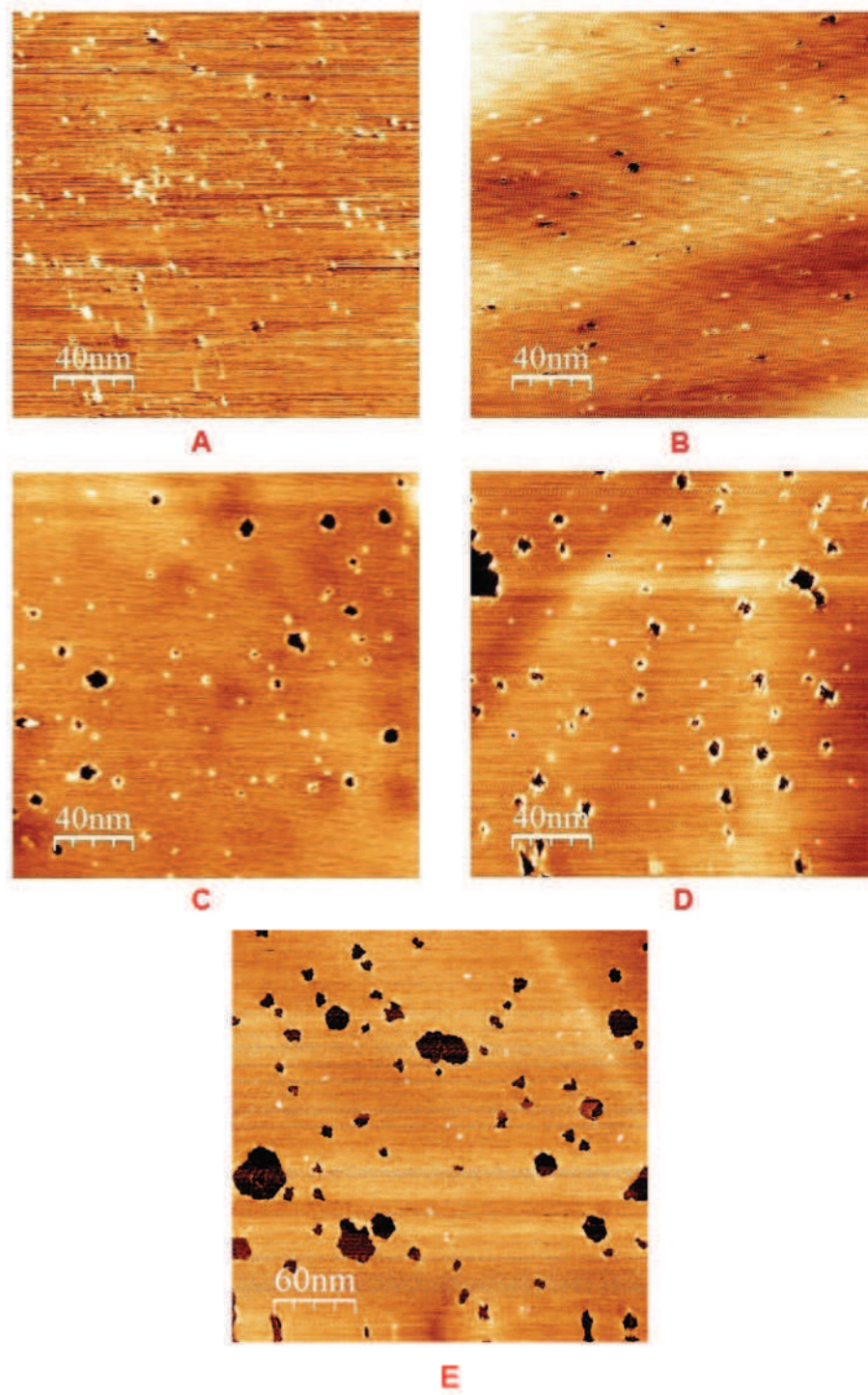


FIGURE 3.8 – Evolution des deux types de défaut en fonction du temps d'oxydation à l'air, $T \approx 850$ K. (A) : Surface après le bombardement de CO_2 (sans recuit) ; (B) : Après 3 mn d'oxydation ; (C) : Après 4 mn ; D : Après 6 mn ; E : Après 8 mn.

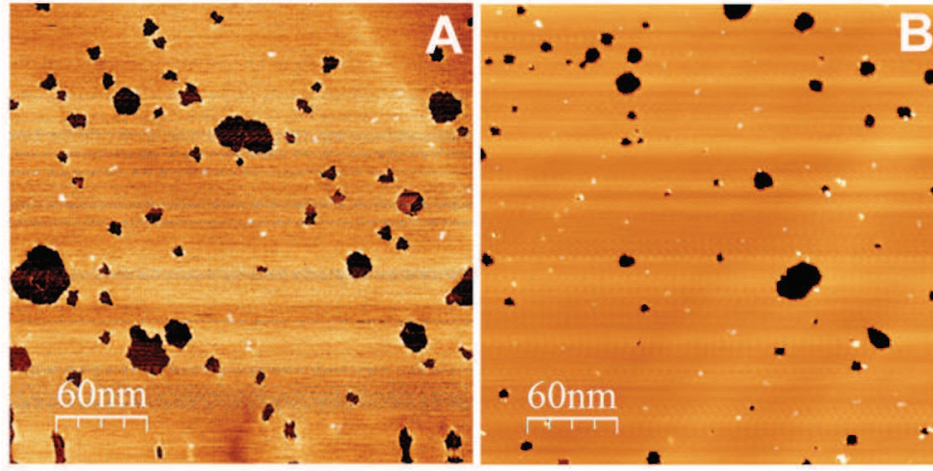


FIGURE 3.9 – (A) : Image STM d’une surface de HOPG bombardée par des ions CO_2 puis oxydée à l’air à $T \approx 850$ K pendant 8 mn ($U = -0,5$ V ; $I = 0,5$ nA). (B) : Surface bombardée par des ions Au_5^+ puis oxydée ($P \approx 80$ mbar) à $T \approx 950$ K pendant 3 mn ($U = -0,5$ V ; $I = 0,5$ nA). Dans les deux cas on observe une ouverture incomplète de certains défauts (taches blanches sur la surface).

ions CO_2 puis oxydée (**Figure 3.8** (E)) à celle d’une surface implantée avec des agrégats d’Au puis oxydée à 950 K pendant 3 mn. Cette dernière présente également des trous de tailles différentes, par contre on distingue une plus grande quantité de défauts non ouverts (protrusions).

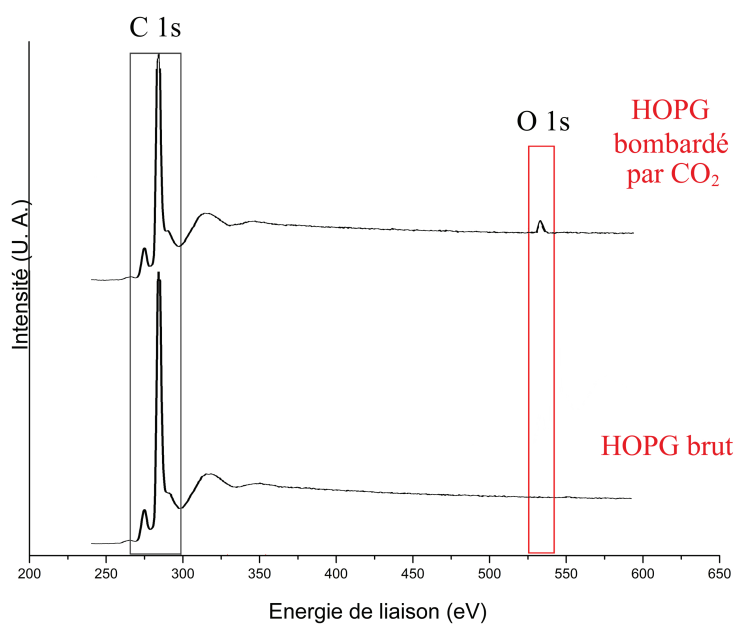
Il faut noter, que pour des temps d’oxydation plus longs, la morphologie de la surface du HOPG change radicalement pour les deux types de préparation. La taille des trous continue d’augmenter ; par contre on commence à observer un chevauchement des trous. Ce cas sera discuté par la suite.

3.5.1.2 Taux d’ouverture en fonction du type de défaut

Nous avons mesuré le rapport entre le nombre de défauts ouverts (trous) après oxydation et le nombre de défauts implantés pour chaque échantillon. Les rapports donnés dans le **Tableau 3.1** sont représentatifs de tous les substrats que nous avons fabriqués. Les substrats implantés avec Au_n^+ correspondent à deux types de densité d’impacts : $6000/\mu\text{m}^2$ et $3000/\mu\text{m}^2$. Après une oxydation thermique de 3 mn à $T \approx 950$ K, sous une pression d’oxygène $P \approx 80$ mbar, les taux d’ouverture sont tous autour de 10%. Par contre, un taux d’ouverture voisin de 40% a été obtenu pour les substrats bombardés par CO_2 et recuits à l’air, à $T \approx 850$ K pendant respectivement 4, 6 et 8 mn. On constate que le taux d’ouverture augmente avec le temps d’oxydation. Cependant, comme il a été mentionné précédemment, un recuit au delà de 8 mn entraîne un changement de morphologie de la surface.

Statistique de défauts					
Numéro d'échantillon		Conditions du recuit	Défauts avant le recuit (μm^2)	Trous après le recuit (μm^2)	Taux d'ouverture
Echantillons faits à l'EPFL avec l'implantation de l' Au^+	H302	$\text{P}_{\text{O}_2} = 80 \text{ mbar}$, 950 K, 3 mn	6000	504	8.4%
	H403	$\text{P}_{\text{O}_2} = 80 \text{ mbar}$, 950 K, 3 mn	6000	550	9.2%
	H408	$\text{P}_{\text{O}_2} = 80 \text{ mbar}$, 950 K, 3 mn	6000	800	13.3%
	H405	$\text{P}_{\text{O}_2} = 80 \text{ mbar}$, 950 K, 3 mn	3000	300	10%
	H406	$\text{P}_{\text{O}_2} = 80 \text{ mbar}$, 950 K, 3 mn	3000	347	11.6%
Echantillons bombardés par CO_2 à l'IS2M	H520	à l'air, 850 K, 4 mn	3400	1375	40.4%
	H522	à l'air, 850 K, 6 mn	3630	1511	42%
	H523	à l'air, 850 K, 8 mn	1300	615	47.3%

TABLE 3.1 – Taux d'ouverture des défauts après implantation et oxydation thermique.

FIGURE 3.10 – Analyse XPS d'un substrat de HOPG brut et d'un substrat bombardé par les ions de CO_2 . L'oxygène est amené dans l'échantillon de HOPG après le bombardement de CO_2 . Cet oxygène peut contribuer au processus de l'etching.

Bien que les défauts n'aient pas été préparés avec la même méthode, il s'agit de trouver une explication pour comprendre cette grande différence de taux d'ouverture, suivant que les surfaces ont été oxydées après implantation de CO_2 ou d'Au.

La **Figure 3.6** (A) montre que les conditions d'implantation de l' Au_5^+ (R et $E_{\text{ciné}}$) conduisent essentiellement à la formation de défauts interstitiels. Dans le cas de l'implantation d'ions CO_2 on observe, en plus des défauts interstitiels, des défauts lacunaires. Ces lacunes sont formées par la collision des ions CO_2 , qui possèdent une liaison C-O forte, avec le réseau du HOPG. Pendant l'oxydation, les atomes d'oxygène sont adsorbés au niveau des liaisons pendantes des lacunes, et de ce fait, les réactions démarrent plus facilement lors du chauffage. Une autre raison importante est que les ions CO_2 implantés amènent déjà des atomes d'oxygène. La **Figure 3.10** montre une analyse XPS d'un substrat de HOPG brut et d'un substrat bombardé par les ions de CO_2 . La présence du pic d'oxygène 1s indique la présence d'atomes d'O au niveau de l'échantillon. Ces derniers vont contribuer au démarrage de l'etching des défauts lors du recuit. Les molécules de CO_2 formées sont dégazées et libèrent des sites d'adsorption pour d'autres atomes d'oxygène et par conséquent, le trou continue à s'agrandir.

Le mécanisme du démarrage de la croissance de trous à partir de défauts interstitiels n'est pas encore compris. Cependant, une fois que le plan de carbone au-dessus de l'agrégat ou la molécule interstitiels est ouvert, le processus d'etching par la suite devrait être identique au cas de l'oxydation de lacunes.

Finalement, le taux d'ouverture plus important observé dans le cas de l'implantation de CO_2 s'explique par la présence de défauts de type lacunaire. Ces défauts présentant des liaisons pendantes très réactives vis à vis de l'oxydation s'ouvrent les premiers sur la surface. L'ouverture des défauts interstitiels est quant à elle plus difficile car la probabilité d'initier l'oxydation est plus faible. Leur ouverture débutera donc après celle des défauts lacunaires.

Dans le cas de l'oxydation de la surface de HOPG implantée avec des ions Ar^+ , Kang et al. [60], ont trouvé un fort taux de conversion des lacunes en trous (93%), alors que le taux d'ouverture des défauts interstitiels n'est que de 14%.

3.5.1.3 Optimisation des conditions du recuit

Un faible changement des conditions d'oxydation peut conduire à des résultats très différents. La **Figure 3.11** montre des images STM de la surface de HOPG, implantée avec des ions CO_2 (3 keV) pour différentes conditions d'oxydation à l'air (température, temps de recuit). Cela va nous permettre de mieux optimiser la surface des substrats afin de pré-contrôler les sites de nucléation et de croissance des particules.

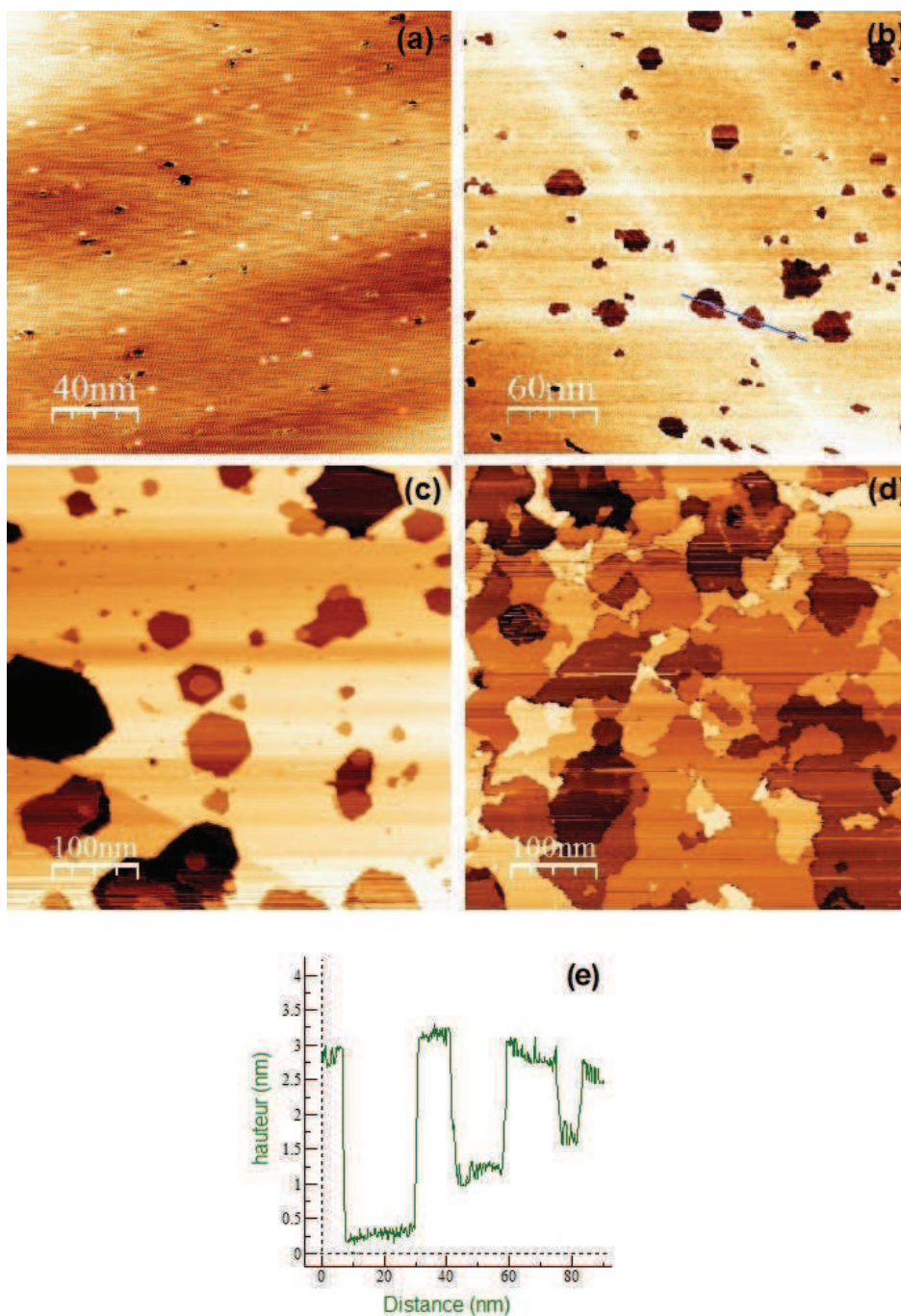


FIGURE 3.11 – Différents types de morphologie de la surface après l'etching. (a) Surface bombardée par CO_2 avec $E \approx 3$ keV, puis recuite à l'air à $T \approx 850$ K pendant 3 mn. Les points clairs sont des défauts non ouverts; (b) Recuit à 850 K pendant 7 mn; (c) Recuit à 850 K pendant 8 mn; (d) Recuit à $T \approx 940$ K pendant 3 mn. La majeure partie de la couche supérieure de carbone a été attaquée; (e) Profil le long du trait dans l'image (b) qui traverse 3 trous en ordre décroissant en diamètre.

L'image 3.11 (a) représente la surface de HOPG implantée et chauffée à environ 850 K, pendant 3 mn. Seuls quelques trous sont visibles. On observe essentiellement des protubérances (taches blanches) ce qui montre que la surface n'a pas été chauffée assez longtemps. Lorsque l'on augmente le temps de chauffage (images 3.11 b-c), la densité et la taille des trous augmentent. Le processus de l'etching produit des trous de forme hexagonale ou circulaire dans la plupart des cas (figure 3.11 (a)-(c)). L'image 3.11 (d) correspond à un échantillon préparé dans les mêmes conditions que précédemment (CO_2 , 3 keV) mais chauffé à l'air pendant 3 mn à 950 K. On observe que plusieurs plans de graphite ont été attaqués. (e) est le profil correspondant au trait bleu dans l'image (b) qui traverse trois trous de profondeurs différentes. Par la suite on établira une corrélation entre la profondeur et le diamètre de ces trous.

Un modèle numérique a été développé à l'EPFL par M. Hugentobler [23] pour optimiser la surface, i.e., pour produire le plus de cratères possible avec une taille donnée. Plus le nombre de trous sur la surface sera élevé, plus la densité de sites artificiels sera importante, et donc plus la quantité de particules piégées à la périphérie des trous sera importante, ce qui va permettre d'augmenter le rendement en catalyse. Cependant si le nombre de trous est trop grand, ceux-ci vont se chevaucher, ce qui aura pour conséquence de diminuer la longueur totale de pourtour des trous ainsi formés. Comme c'est justement les bords qui comportent les sites d'ancrage préférentiels des particules, il faut optimiser la densité de trous de manière à avoir la plus grande longueur totale de pourtour de trous.

Le modèle proposé par M. Hugentobler consiste à simuler le périmètre total des trous. Le point de départ est une surface naturelle de HOPG. Des trous avec un diamètre pré-défini sont créés un par un à des positions aléatoires. Pour chaque taille de trous, le périmètre total est calculé puis tracé graphiquement en fonction du nombre d'impacts d'agrégats sur la surface (**Figure 3.12** [23]).

Pour une faible quantité d'impacts et quel que soit le diamètre du trou, l'augmentation du périmètre total est linéaire, car il n'y a pas de chevauchement entre les trous. Lorsque le nombre d'impacts augmente, la surface est remplie peu à peu de trous, cela devient difficile pour les nouveaux trous de contribuer à l'augmentation du périmètre total à cause du recouvrement. Si l'on augmente encore le nombre d'impacts, les trous se superposent et le périmètre total diminue. Nous voyons aussi que, lorsque le diamètre des trous augmente, le périmètre maximal diminue. Il est inversement proportionnel au diamètre des trous.

Ce modèle a été validé par M. Hugentobler [23] qui a montré une bonne cohérence entre les résultats de simulation et les valeurs expérimentales. Le périmètre total (simulations) pour les trous de 10 à 20 nm est situé entre 64 et 125 $\frac{\mu\text{m}}{\mu\text{m}^2}$ tandis que les valeurs expérimentales mesurées varient entre 63 et 104 $\frac{\mu\text{m}}{\mu\text{m}^2}$ (zone grise). Les résultats de cette simulation nous ont conduit à préparer des échantillons pré-

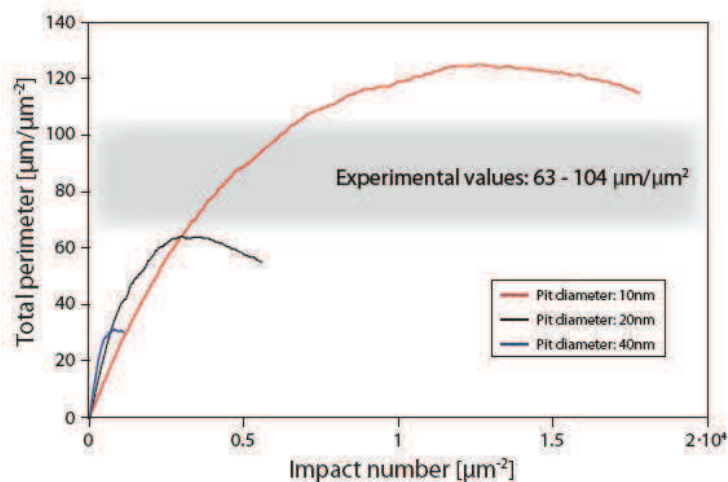


FIGURE 3.12 – Simulation du périmètre total des trous en fonction du nombre d'impacts pour trois diamètres de trous différents (10, 20 et 40 nm). Un maximum de $120 \frac{\mu\text{m}}{\mu\text{m}^2}$ a été trouvé pour des diamètres de trous de 10 nm [23].

sentant des trous de diamètre de l'ordre de 10 nm afin d'avoir une longueur de pourtour optimale. Nous allons maintenant comparer les images STM des surfaces obtenues pour les deux types d'implantation (Au et CO_2).

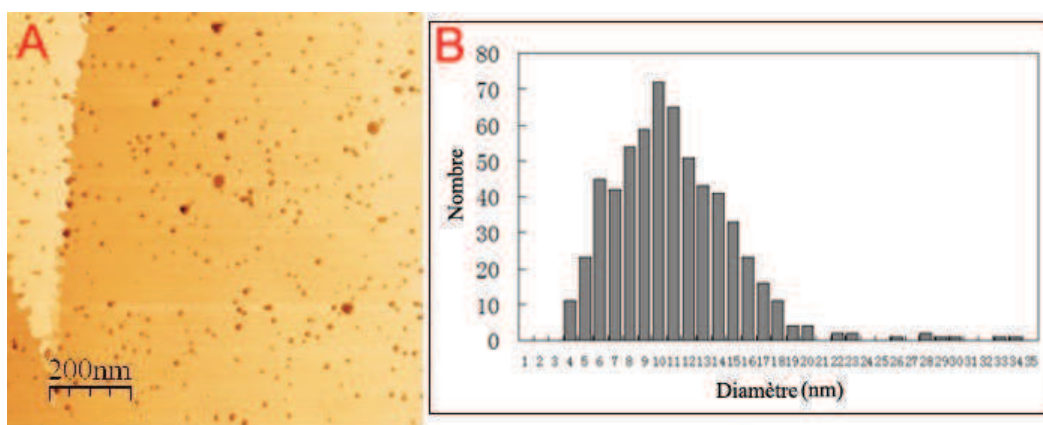


FIGURE 3.13 – Image STM (1000 nm×1000 nm) de la surface de HOPG préparée par implantation d'Au, puis oxydée à $T \approx 920$ K, $P_{\text{O}_2} \approx 80$ mbar, pendant 3 mn. (A) : $U = 0,13$ V ; $I = 0,46$ nA. B : Histogramme de la distribution des diamètres des trous sur différentes zones du même échantillon. Le centre de la distribution est à environ à 10 nm.

La **Figure 3.13** (A) montre l'image STM d'une surface de HOPG implantée par des agrégats d' Au_5^+ puis oxydée à une température de $T \approx 920$ K pendant 3 mn ($P_{\text{O}_2} \approx 80$ mbar). On observe une distribution aléatoire de trous de taille à peu près

homogène et qui ne se recouvrent pratiquement pas. La **Figure 3.13** (B) présente l'histogramme de la distribution des diamètres des trous présents sur la surface. Cette distribution fait apparaître essentiellement un pic centré autour de 10 nm. Cette observation est cohérente avec le fait qu'un seul type de défaut (interstitiel) est généré après l'implantation des agrégats.

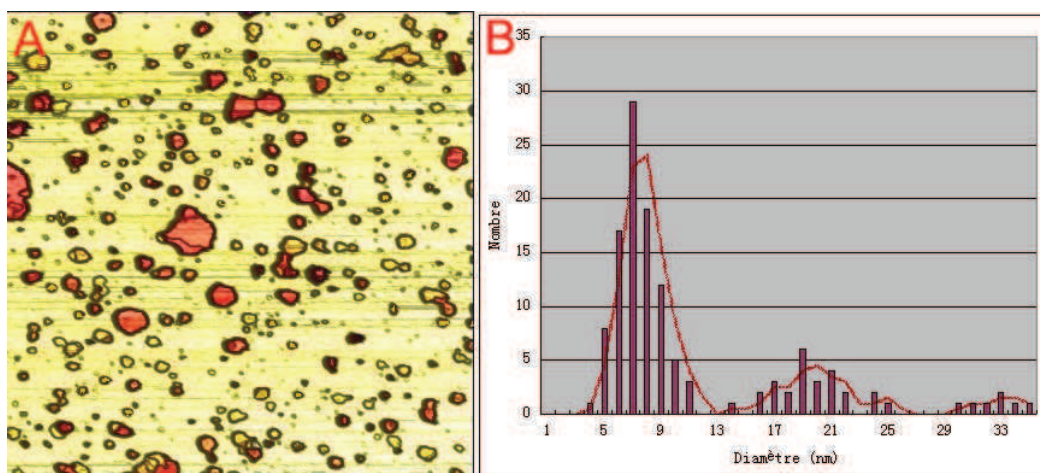


FIGURE 3.14 – (A) : Image STM (500 nm×500 nm) d'un échantillon bombardé par CO_2 puis oxydé à l'air pendant 8 mn, à $T \approx 850\text{K}$. $U = -0,58\text{ V}$; $I = 0,1\text{ nA}$. (B) : Histogramme de la distribution des diamètres des trous.

La **Figure 3.14** (A) montre l'image STM d'une surface de HOPG implantée avec des ions CO_2 puis oxydée à l'air à $T \approx 850\text{K}$ pendant 8 mn. On note une distribution aléatoire de trous de différents diamètres mais avec peu de recouvrement entre eux. L'histogramme de la distribution des diamètres des trous (**Figure 3.14** (B)) fait apparaître deux pics principaux centrés autour de 8 et 20 nm et un troisième autour de 33 nm. L'observation de ces deux pics peut être reliée à la présence des deux types de défauts, lacunaire et interstitiel, générés par le bombardement d'ions CO_2 , et leurs ouvertures séquentielles lors de l'oxydation.

3.5.2 Les paramètres importants dans le contrôle de la taille des trous

Quels sont les paramètres ayant des effets non négligeables sur la nature des défauts? Les facteurs pouvant déterminer la morphologie de la surface sont :

- L'énergie d'impact : Cette énergie influence directement la profondeur des défauts ou la profondeur de pénétration.
- Le courant ionique (Au ou CO_2) : plus ce courant est important, plus le nombre d'ions envoyés vers le substrat, et donc le nombre de défauts, est important.
- Le temps et la température de recuit : ces deux paramètres ont une influence majeure au cours de la croissance des trous (voir **Figure 3.11**).

3.5.2.1 La température et le temps de l'etching

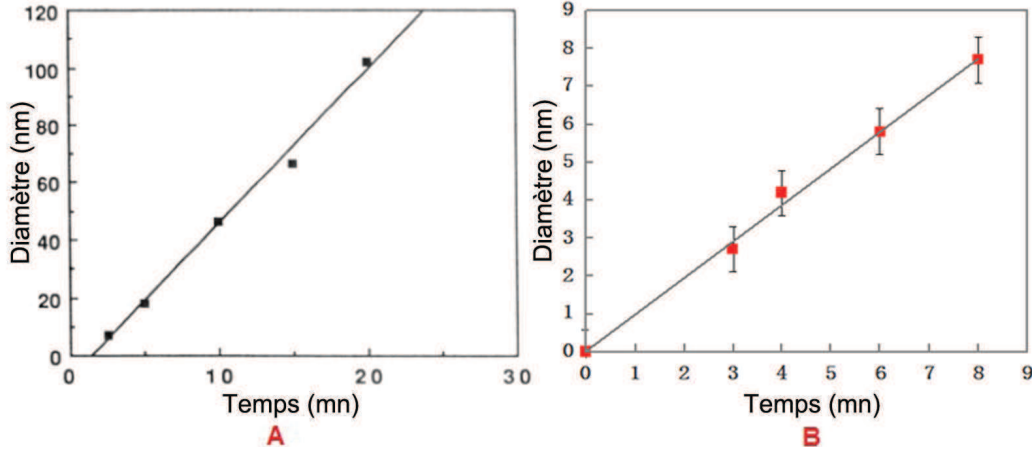


FIGURE 3.15 – Diamètre des trous d’une monocouche de profondeur en fonction du temps d’oxydation. (A) : Résultats obtenus par Chang et al. [62] dans le cas de l’oxydation, à l’air (920 K), d’une surface de HOPG bombardée avec des ions Ar^+ . (B) : Échantillons bombardé par CO_2 et chauffé à l’air, $T = 850$ K.

Dans des travaux antérieurs, Chang et al. [62] ont oxydé des surfaces de HOPG bombardées par des ions Ar^+ . L’oxydation a été effectuée à l’air, à la température de 920 K. Ils ont trouvé que le diamètre des trous d’une monocouche de profondeur augmente linéairement avec le temps de réaction (vitesse de $5,2 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, **Figure 3.15** (A)). Ce résultat peut s’expliquer en termes d’augmentation linéaire avec le temps du nombre de sites réactifs de carbone à la périphérie d’un trou au cours de l’oxydation. Stevens et al. [63] ont enregistré une pente similaire ($4,5 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$) pour l’oxydation effectuée à 920 K à l’air.

Nos résultats montrent également que le diamètre varie linéairement avec le temps. Cependant, la vitesse d’ouverture latérale des défauts d’une monocouche de profondeur est très lente ($0,9 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$) pour un chauffage à $T = 850$ K à l’air. Avec cette vitesse plus faible que celles mentionnées dans la littérature, nous avons réussi à mieux contrôler la croissance des trous. Si le recuit est trop long, les trous deviennent plus grands et commencent à se chevaucher (la densité des défauts est d’environ $3000/\mu\text{m}^2$). Comme nous l’avons mentionné précédemment, le diamètre moyen recherché est de 10 nm. Pour cette raison, les échantillons n’ont pas été chauffés plus de 8 mn.

3.5.2.2 L’énergie d’impact

Dans sa thèse, L. Seminara [64] a étudié, en détail, l’implantation d’agrégats d’Ag dans un substrat de HOPG et plus particulièrement les relations entre la profondeur d’implantation, la taille et l’énergie d’impact des agrégats d’ Ag_n^+ . Elle a

également montré que ces résultats peuvent être transposés au cas des agrégats d'or. Dans le cas de l'implantation d'ions CO_2 , nous avons fabriqué une série d'échantillons à différentes énergies d'impact, que nous avons chauffés à environ 850K, à l'air. La **Figure 3.16** montre l'évolution de la profondeur des trous en fonction de l'énergie d'impact des ions CO_2 .

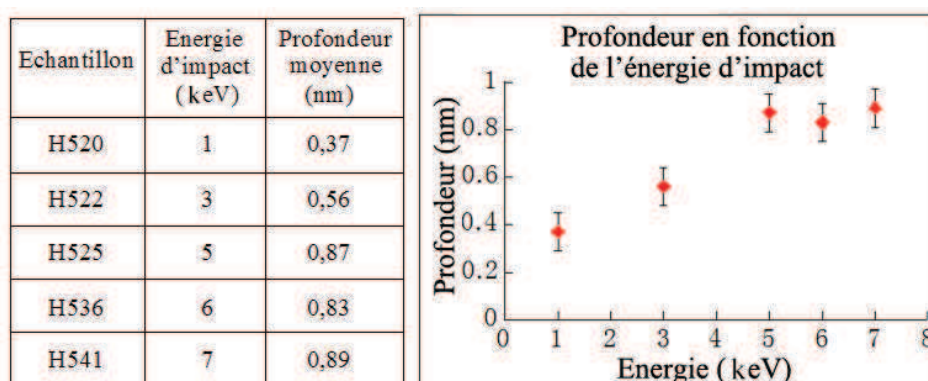


FIGURE 3.16 – Profondeur moyenne des trous après recuit à 850 K à l'air des échantillons bombardés (CO_2), en fonction de l'énergie d'impact.

On constate que la profondeur moyenne des trous augmente linéairement avec l'énergie d'impact pour des énergies inférieures à 5 keV, puis est à peu près constante entre 5 et 7 keV. Quand l'énergie est de 1 keV, la plupart des trous ont une profondeur de l'ordre de la monocouche. Les ions sont capables de pénétrer trois couches de graphite lorsque l'énergie est de 5 keV. Dans l'idéal, cette profondeur aurait dû continuer à augmenter avec l'énergie, mais nos expérimentations montrent qu'il n'y a pas beaucoup de trous plus profonds que quatre couches pour des énergies comprises entre 6 et 7 keV. Cela est encore une question à creuser dans nos études.

3.5.3 Relation entre profondeur et diamètre des trous

La **Figure 3.14** (A) présente la surface d'un échantillon de HOPG bombardée par CO_2 puis oxydée à l'air pendant 8 mn, à $T \approx 850K$. Elle présente des trous de différents diamètres. Les points les plus petits dans l'image représentent des défauts non ouverts ou très faiblement ouverts. Leurs diamètres n'ont pas été comptés dans l'histogramme de la **Figure 3.14** (B). La statistique a été effectuée à partir de trous de diamètres supérieurs à 1 nm. Trois centres de distribution apparaissent autour de 8, 20 et 33 nm. Les trous sont colorés, sur l'image STM, selon leur profondeur en utilisant le logiciel "WSxM". Les parties en rouge correspondent à des trous d'une profondeur supérieure à trois couches et celles en jaune représentent des trous d'une profondeur de 1-2 monocouches. Il apparaît clairement que les trous les plus profonds sont ceux qui ont le plus grand diamètre. Ce phénomène est observé

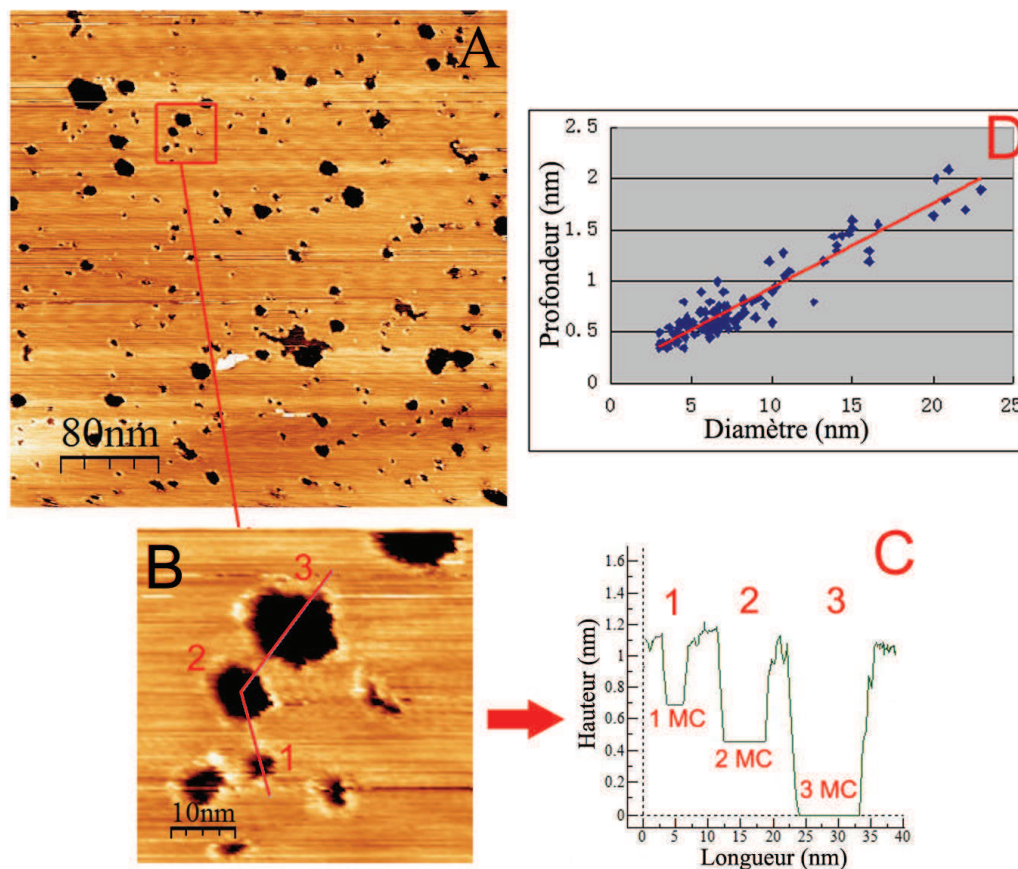


FIGURE 3.17 – (A) : Images STM ($400\text{ nm} \times 400\text{ nm}$, $U = -0,5\text{ V}$; $I = 0,5\text{ nA}$) d'une surface bombardée par CO_2 puis oxydée à l'air, $T \approx 850\text{ K}$ pendant 6 mn ; (B) : Zone agrandie de l'image (A) ; (C) : Profil correspondant à la ligne rouge sur la figure (B) ; (D) : Diamètre des trous en fonction de leur profondeur.

sur tous les échantillons quelle que soit la préparation : implantation d'or ou de CO_2 .

L'observation de trous de différentes profondeurs pour une énergie d'impact donnée est probablement liée à la non sphéricité des espèces (CO_2 et Au_n^+) implantées dans le graphite (section 3.5.4). En effet, lorsque les particules entrent en collision avec les surface de HOPG, elles ne présentent pas toutes la même surface projetée.

L'étape suivante consiste à rechercher la corrélation entre le diamètre et la profondeur du trou au cours de l'etching. Nous avons vu plus haut que la profondeur moyenne des trous dépend de l'énergie d'implantation, alors que leur diamètre est gouverné par le temps d'oxydation.

La **Figure 3.17** (A) montre l'image STM d'une surface de HOPG à trous, obtenue par implantation par des ions CO_2 puis oxydation à $T \approx 850\text{ K}$ pendant

6 mn. La **Figure 3.17** (B) représente un agrandissement de l'image (A) qui fait apparaître différents trous de la surface. Le profil tracé sur la figure (C) correspond à la ligne rouge (figure (B)) qui passe par trois trous de diamètre d'environ 5 nm (1), 8 nm (2) et 14 nm (3). Ils ont respectivement des profondeurs de 0,4 nm (1), 0,7 nm (2) et 1 nm (3) qui correspondent à un, deux et trois plans de graphite. Donc le diamètre du trou dépend de sa profondeur et les trous les plus profonds ont les plus grands diamètres. Pour quantifier ces résultats nous avons effectué une statistique sur différentes zones de l'échantillon. Celle-ci est représentée sur la figure (D). Cette figure illustre clairement la dépendance linéaire du diamètre des trous en fonction de leur profondeur et plus précisément l'augmentation du diamètre des trous lorsque leur profondeur est plus grande. Ce résultat est représentatif de toutes les mesures réalisées sur tous les échantillons quelle que soit la méthode de préparation.

La **Figure 3.18** représente l'évolution du diamètre moyen des trous de différentes profondeurs en fonction du temps de recuit, à l'air, à ≈ 850 K. On rappelle que la croissance des trous pendant l'oxydation est uniquement latérale. Les statistiques ont été effectuées pour des trous de profondeur 1, 2 et 3 monocouches lors de différentes étapes d'ouverture correspondant à quatre recuits de 3, 4, 6 et 8 mn. Ainsi qu'il a été montré précédemment, le diamètre des trous augmente linéairement avec le temps de recuit. Cependant, on constate que la pente de la courbe, ou le taux de l'etching (vitesse d'oxydation), augmente avec la profondeur des trous. Dans le cas des trous d'une monocouche de profondeur, la vitesse de croissance en diamètre est d'environ $0,9 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. Pour les trous de profondeur plus importante, la croissance est plus rapide : nous mesurons un taux de $1,37 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ pour deux monocouches et $2 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ pour trois monocouches.

Ce phénomène a été observé par plusieurs groupes. A une température de 920 K, des trous dont la profondeur s'étend sur plusieurs plans atomiques grandissent à une vitesse 3,4 fois plus élevée que les trous d'une monocouche [65, 57, 56]. Beebe et al. [65] ont constaté que la vitesse de croissance des trous augmente avec la profondeur jusqu'à quatre ou cinq couches, puis reste constante pour des trous plus profonds. A une température de 830 K, Kang et al. [60] ont donné des rapports de 3,2 et 7,0 pour la vitesse de croissance des trous de profondeur 2 et 3 monocouches par rapport aux trous d'une monocouche de profond. Nos résultats ont donné des rapports de 1,5 : 2,2 : 3,0 : 3,5 pour des trous de deux monocouches jusqu'à cinq monocouches ce qui est comparable avec les résultats de Beebe et Kang.

Ce phénomène peut être expliqué de plusieurs façons. Selon Beebe et al. [65], pendant l'etching de HOPG, les énergies d'activation pour les trous d'une monocouche de profondeur ($168 \pm 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et les trous de plusieurs couches de profondeur ($175 \pm 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) sont presque identiques. La différence de taux d'etching n'est donc pas liée à un démarrage de l'etching plus ou moins facilité par la profondeur du trou. Pour mieux comprendre le rôle de la profondeur, il faut dans un premier temps comprendre le mécanisme de l'etching. Une molécule

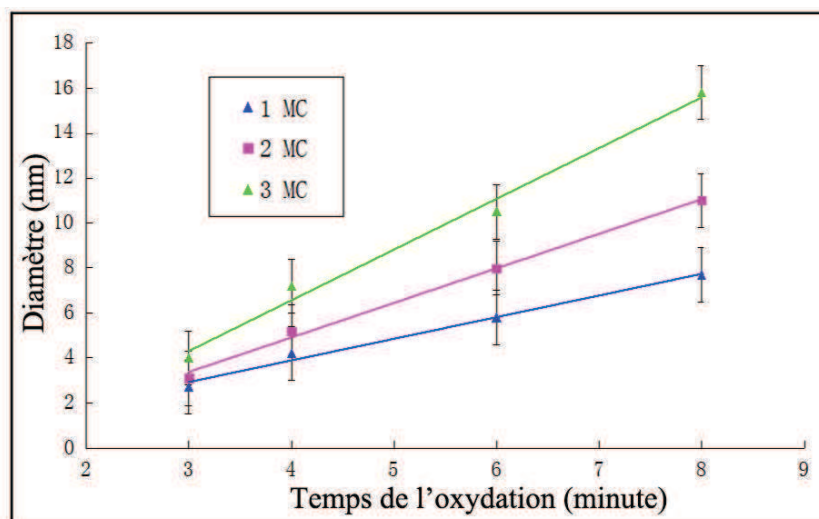


FIGURE 3.18 – Evolution du diamètre des trous en fonction du temps d'oxydation (CO_2 , 850 K) pour des trous d'une, deux et trois monocouches de profondeur.

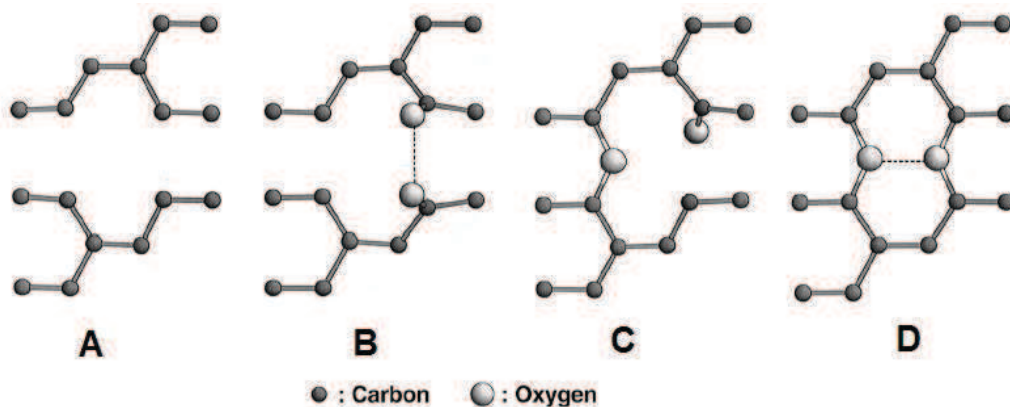


FIGURE 3.19 – Exemple d'une molécule d'oxygène dissociée sur un double défaut d'atome de graphite (A). (B) : Chaque atome d'oxygène est adsorbé sur un site de type "top", situé au dessus du plan de graphite. (C) : Les deux atomes d'oxygène sont adsorbés différemment, l'un sur un site de type "top", l'autre sur un site de type "bridge". (D) : Chaque atome est adsorbé sur un site de type "bridge".

d'oxygène diffuse sur le plan de graphite, puis va s'accrocher à un défaut (**Figure 3.19** (A)), où il y a des liaisons pendantes, et se dissocier exothermiquement en deux atomes. Ces derniers sont adsorbés soit sur des sites de type "top" (B) soit sur des sites de type "bridge" (D) ou sur les deux types (C). Or la liaison C-O est plus stable en configuration de site "bridge", ainsi la liaison C-O sur un site de type "top" a une probabilité plus grande de se désorber lors de l'etching pour former du gaz CO. Au cours de cette réaction, l'énergie libre augmente de 2,6 eV, mais elle est encore 2,9 eV plus basse que celle de l'état initial [66]. Ainsi, la réaction de dissociation des molécules d'oxygène et la désorption de CO de sites de type "top" correspond à l'etching primaire. Contrairement aux sites de type "top", les liaisons C-O sur les sites de type "bridge" sont fortes et très peu susceptibles d'être éliminées dans des situations normales. Pourtant, des atomes d'oxygène en sites de type "bridge" peuvent aussi être décapés pour former du gaz CO₂ avec l'aide d'une molécule de CO formée au niveau d'autres sites. L'énergie dans ce processus est augmentée de 0,9 eV [66], mais est toujours bien inférieure à celle de la phase initiale avec une molécule d'oxygène. Par conséquent, le CO₂ ne peut être formé que par un etching secondaire en impliquant du CO gazeux. Pour cette raison, le taux de production de CO est plus important que celui de CO₂.

Ainsi, les différentes vitesses d'etching pour les trous monocouches et multicouches peuvent être expliquées à l'aide de ce mécanisme par l'accélération liées aux couches adjacentes. Pour les trous d'une monocouche de profondeur, les atomes aux bords peuvent réagir uniquement avec des atomes d'oxygène adjacents chimisorbés le long du bord, autrement dit, la réaction est "unidimensionnelle". Pour les trous de plusieurs couches de profond, c'est une situation de réaction "bidimensionnelle" : les atomes de carbone peuvent non seulement réagir avec des atomes d'oxygène adjacents en formant des sites de type "top" ou sites de type "bridge" le long du bord d'une même couche, mais aussi peuvent réagir avec des atomes d'oxygène adjacents sur les bords de couche en haut ou en bas en formant des configurations de site "bridge". Cela augmente la possibilité de la réaction d'oxydation du carbone pour un trou de profondeur multicouches. Ce modèle offre une explication à l'observation d'une dépendance du taux de croissance liée à la profondeur.

3.5.4 Formes des trous

Trous hexagonaux et ronds

En regardant toutes les images STM des surfaces après etching, on constate que les formes des trous les plus fréquentes sont hexagonales et circulaires. Ces formes sont liées au réseau hexagonal intrinsèque des plans de graphite. Cependant, la forme du trou peut évoluer au cours de l'oxydation.

Du fait de la non-sphéricité des agrégats d'Auⁿ⁺ ou de la molécule de CO₂ (**Figure 3.20**), les défauts créés après implantation ont tous des formes différentes. De plus l'attaque de l'oxygène démarre de façon aléatoire sur les liaisons pendantes.

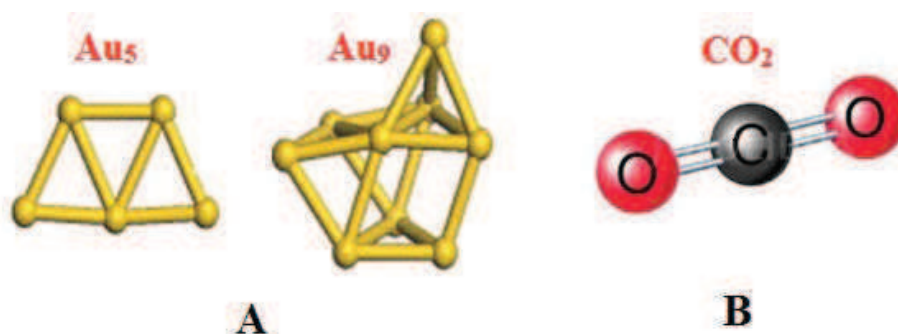


FIGURE 3.20 – Symétries des agrégats Au_n^+ (A) [67] et de la molécule CO_2 (B).

Au début de la réaction d'oxydation, les petits trous ouverts présentent des formes irrégulières. Les trous s'agrandissent lorsque l'etching continue, la croissance suit les directions principales du réseau de graphite, par exemple $\langle 1100 \rangle$, $\langle 1010 \rangle$ et $\langle 0110 \rangle$. Pour cette raison, les trous de petites dimensions croissent en prenant une forme hexagonale ou triangulaire. Avec l'augmentation de la taille du trou, le nombre d'atomes de carbone sur les côtés de l'hexagone devient beaucoup plus grand que le nombre d'atomes aux coins. Par conséquent, l'etching devient plus probable sur les atomes de carbone des côtés. Ces derniers sont attaqués aléatoirement, la forme du trou commence à être floue et devient peu à peu circulaire.

Kang et al. [60] ont proposé dans leurs travaux deux mécanismes différents pour l'etching de trous d'une monocouche et de plusieurs couches de profondeur. Ils ont observé que la croissance des trous d'une monocouche respecte le processus décrit ci-dessus et présente une transformation des formes, avec un seuil entre l'hexagone et le cercle pour environ 30 nm (**Figure 3.21**). Par contre, ils ont trouvé que les trous, dont la profondeur est supérieure à une monocouche, préfèrent toujours être circulaires.

Nos observations STM sont en désaccord avec leur résultats. En effet, nous avons constaté que les trous de type multicouche changent également de forme au cours de la croissance comme ceux de type monocouche. La **Figure 3.22** présente l'évolution de la forme des trous en fonction du diamètre. Les profils correspondant aux lignes bleues sur chaque image donnent les diamètres et les profondeurs des trous.

Au début de l'etching (A), les trous ont des profondeurs différentes, de ce fait la taille des trous est inhomogène. Les trous de plus petites dimensions (< 15 nm) ont des formes irrégulières alors que les trous plus grands commencent à apparaître hexagonaux ou triangulaires. Lorsque le temps d'oxydation augmente, la réaction continue dans les directions du réseau. On peut maintenant observer des trous de

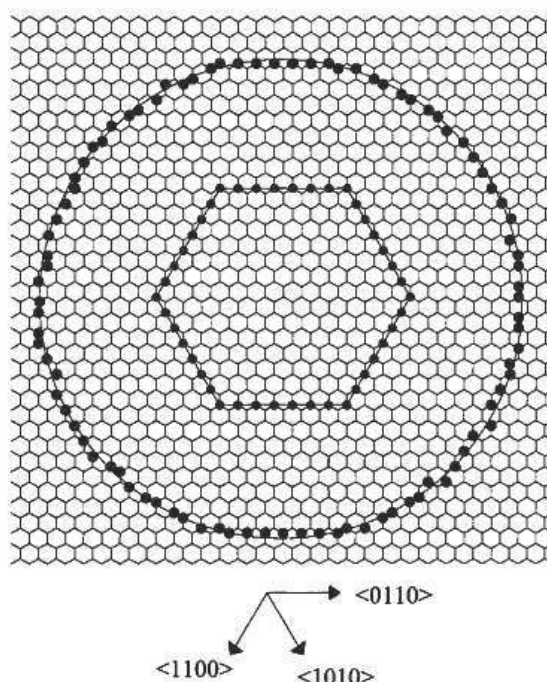


FIGURE 3.21 – Représentation schématique de la structure d'un trou hexagonal et un plus grand trou circulaire. Les points noirs représentent les liaisons pendantes de carbone. Le grand cercle et l'hexagone illustrent les frontières des trous.[60]

forme hexagonale bien marquée (B). Le nombre et la taille des hexagones deviennent de plus en plus grands. Le profil de l'image (B) montre un trou hexagonal qui a un diamètre de 60 nm et une profondeur de quatre plans du graphite. Dans l'image (C), quand certains trous hexagonaux ont un diamètre suffisamment grands (≈ 100 nm), les atomes d'oxygène ont plus de chance d'attaquer leur côtés que leur coins, et les trous s'arrondissent.

Les formes particulières

Parmi tous les trous créés sur la surface, une faible proportion présente des formes particulières. Le HOPG est un cristal qui présente une certaine mosaïcité avec des joints de grains dans son plan de base. La **Figure 3.23** (A) montre un joint de grain après l'oxydation. L'image B montre une ligne de trous qui peut être attribuée à un joint de grain qui a été partiellement oxydé. On constate que l'etching n'est pas homogène, mais a commencé sur des points le long du joint. Quand ces trous sont assez grands pour être connectés les uns aux autres, ce joint de grain se présentera de la même manière que A.

Les images (C) et (D) présentent un phénomène d'etching anisotrope. Cette

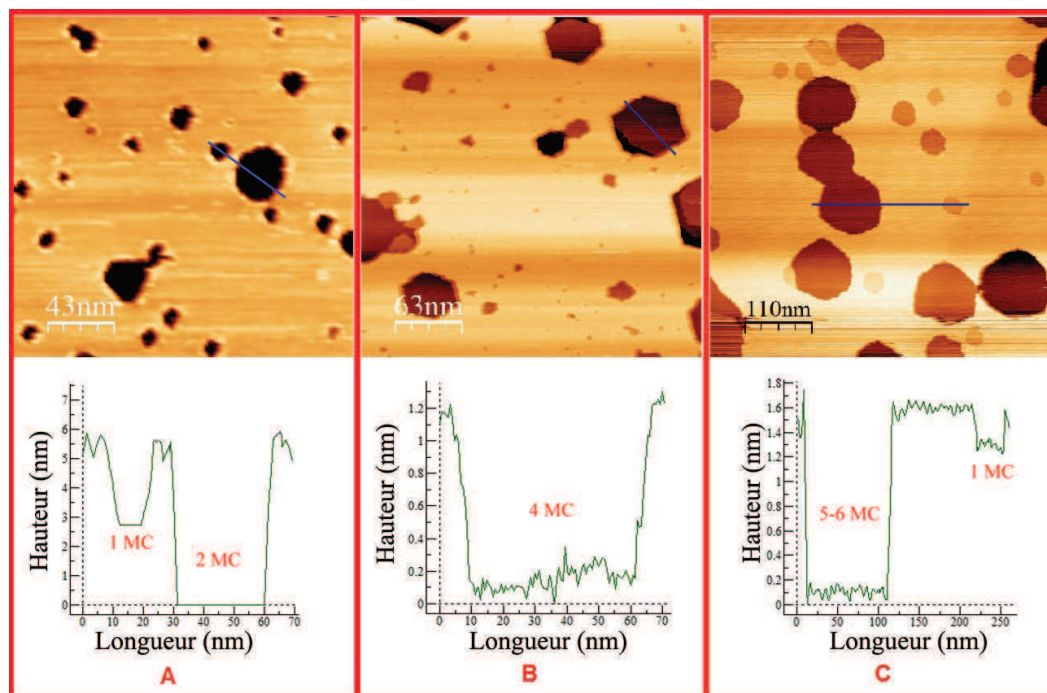


FIGURE 3.22 – Formes des trous en fonction de leur diamètre. (A) : Image STM (215 nm $\times$ 215 nm) d'une surface bombardée par CO_2 , puis oxydée à l'air (850 K, 7 mn). (B) : Image (315 nm $\times$ 315 nm) d'un échantillon préparé avec CO_2 (850 K, 8 mn). (C) : Image (550 nm $\times$ 550 nm) d'un échantillon préparé par implantation de CO_2 (880 K, 8 mn).

forme sinueuse a été essentiellement trouvée sur des trous d'une monocouche de profondeur. Dans le cas de l'etching d'une monocouche, ainsi qu'il a été discuté plus haut, les atomes d'oxygène peuvent être piégés à la fois aux sites de types "top" et "bridge". La désorption du CO d'un site de type "top" va conduire à la création de deux liaisons pendantes et ainsi favoriser la formation de deux oxydes de site de type "top" ou d'un oxyde de site de type "bridge". Si deux oxydes sont formés aux sites de type "top", l'etching va continuer de la même manière, et un canal va se former selon la même direction. Si un oxyde se forme en site de type "bridge", l'etching ne procédera pas dans cette direction, mais dans d'autres directions où les sites de type "top" existent, ce qui conduit à un changement de direction du canal. Pour les défauts de multicouches, la probabilité d'avoir les oxygènes sur un site de type "bridge" est plus grande en raison de l'effet des couches adjacentes, les structures sinueuses sont beaucoup moins fréquentes. Notons que dans l'image (C), les canaux se forment à partir d'un bord de marche, alors que pour (D), le point de départ du canal est un trou.

L'image (E) présente un cas de chevauchement des trous. Quand la densité des trous créés dans une zone est trop importante, après l'etching, les trous se rejoignent puis se chevauchent. La dernière image (F) montre l'ouverture d'un trou

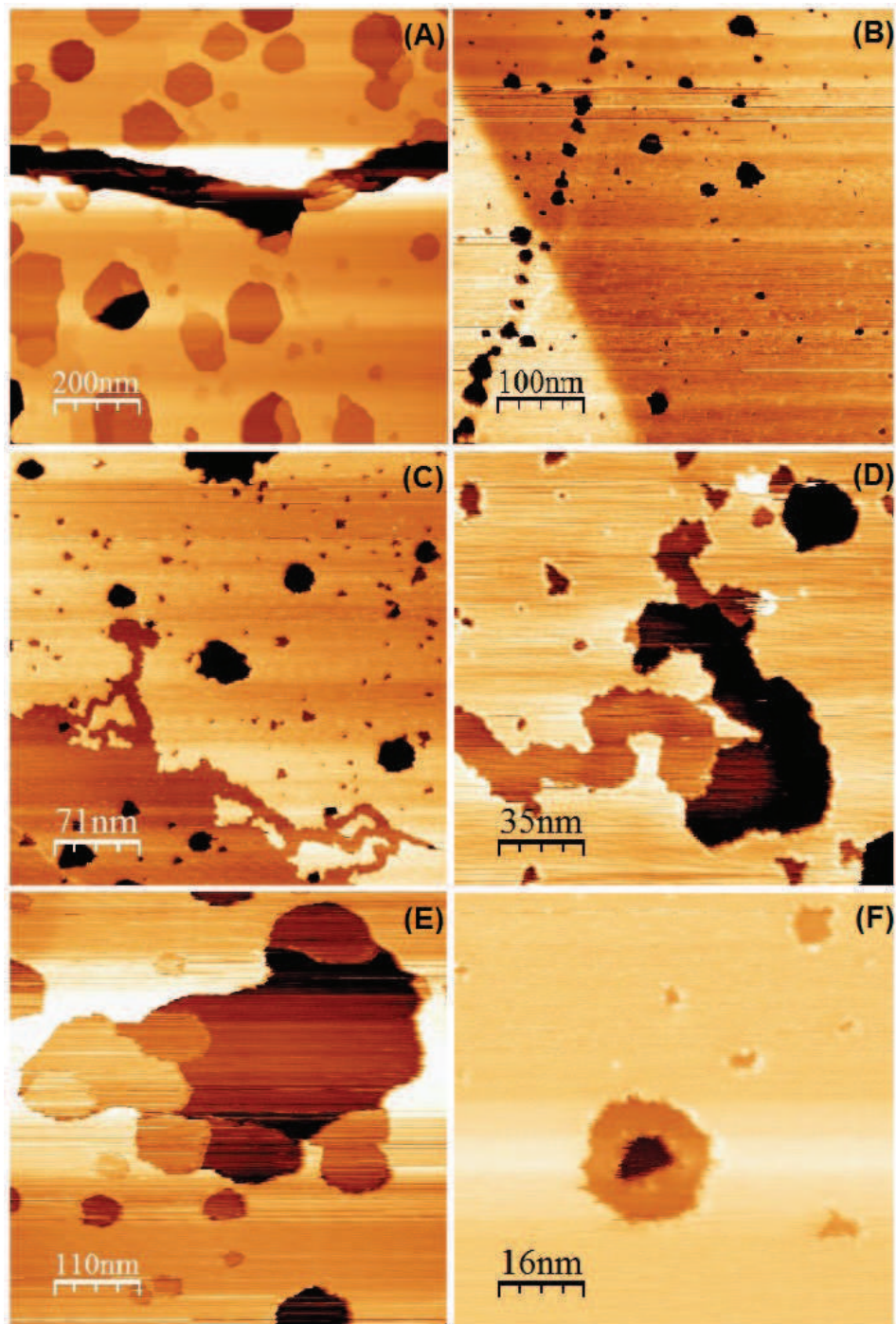


FIGURE 3.23 – Les formes spéciales des trous. (A) : Joint de grain après l'etching ; (B) : Joint de grain partiellement ouvert ; (C) : Marche attaquée ; (D) : Trou en forme de serpent ; (E) : Chevauchements des trous ; (F) : Trou localisé dans un trou plus grand.

secondaire. Cela peut être lié à un défaut ponctuel caché dans le plan sous-jacent. Quand un trou croît en diamètre, le défaut ponctuel du plan sous-jacent est exposé sous l'oxygène et attaqué. De cette manière, il apparaît une série de marches à l'intérieur du trou.

L'etching est une étape très importante qui détermine la nature des trous. Le choix de la taille et de la densité de surface des trous va nous permettre d'optimiser les sites de la nucléation et de la croissance des nanoparticules. Le chapitre suivant est consacré à la croissance des nano-particules sur ces surfaces pré-structurées.

Etude STM de la croissance de nanoparticules de Pd

Sommaire

4.1	Introduction	72
4.2	Les mécanismes de croissance	72
4.2.1	Evolution des atomes et des agrégats sur la surface	72
4.2.2	Modes de croissance	74
4.3	Dépôt du Pd	74
4.3.1	Croissance du Pd sur HOPG naturel	74
4.4	Croissance de Pd sur HOPG nanostructuré	78
4.4.1	Optimisation du dépôt	78
4.4.2	Formation de colliers de nanoparticules de Pd et de nanoparticules isolées	80
4.5	Influence de la quantité déposée	84
4.5.1	Relation entre quantité de Pd et nombre de nanoparticules de Pd	84
4.5.2	Changement de la forme et de la taille des particules en fonction de la quantité de Pd déposée	85
4.6	Evolution thermique des nanoparticules de Pd	87

Dans ce chapitre nous allons caractériser par STM la croissance de nanoparticules de Pd sur des surfaces nanostructurées de HOPG. Nous décrirons les différents mécanismes de croissance des nanoparticules liés à la taille des trous dans le HOPG. Ensuite, nous discuterons de l'influence de la quantité de Pd déposée sur la densité, le diamètre et la hauteur des nanoparticules. Enfin, nous testerons la stabilité thermique, sous vide, des nanoparticules.

4.1 Introduction

L'environnement des nanoparticules est souvent un facteur très important qui peut influencer leur structure et leurs propriétés. Nos échantillons ont été fabriqués sous ultravide avec la technique de MBE. En comparaison avec l'obtention de nanoparticules par voie chimique en solution, notre mode d'élaboration nécessite des moyens plus lourds, mais permet d'élaborer des nanoparticules avec une surface pré-structurée et dont la morphologie peut dépendre de l'interaction de la particule avec le support.

Sur nos substrats nanostructurés de HOPG, la croissance de Pd est réalisée par le dépôt d'atomes. La méthode de dépôt de Pd a été décrite dans la section 2.4. Les atomes diffusent sur la terrasse de graphite jusqu'à être capturés par les défauts déjà créés sur le support. Ces défauts offrent les liaisons pendantes qui jouent un facteur clé dans ce processus. Les mécanismes de nucléation et de croissance des nanoparticules (NPs) vont être expliqués ci-dessous.

4.2 Les mécanismes de croissance

4.2.1 Evolution des atomes et des agrégats sur la surface

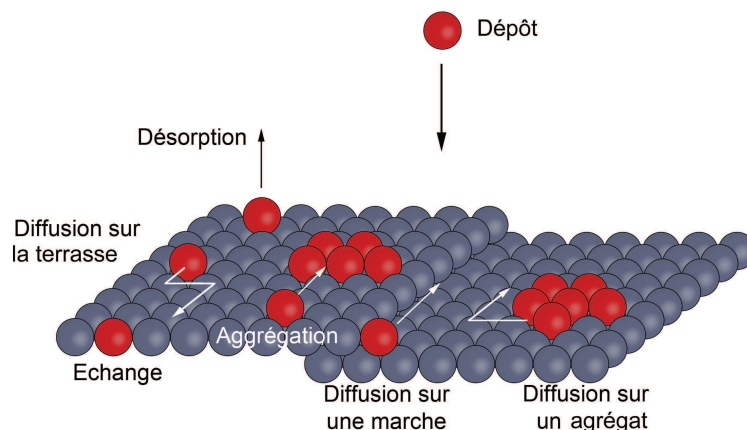


FIGURE 4.1 – Mécanismes possibles de la croissance

La **Figure 4.1** montre différents mécanismes possibles associés à l'évolution d'un agrégat ou d'un atome sur la surface : diffusion d'un atome sur une terrasse, sur une marche, sur le bord d'un agrégat, formation d'un agrégat, évaporation...

Un atome qui diffuse sur une surface peut rencontrer un autre atome pour former un "dimère" ou se lier à un agrégat (adhésion). Ces ensembles peuvent eux

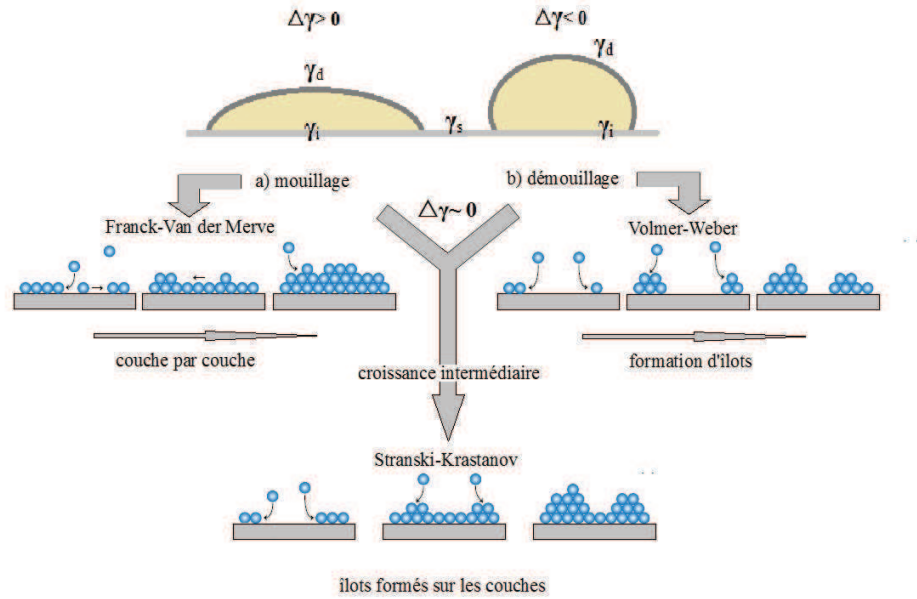


FIGURE 4.2 – Modes de croissance selon les conditions d'adhésion : dans le cas du mouillage, le mode de croissance est de type "Franck-Van der Merve", soit couche par couche ; dans le cas du démouillage, le mode est de type "Volmer-Weber" caractérisé par la formation d'îlots ; le troisième mode, de type "Stranski-Krastanov" correspond à une situation intermédiaire

aussi diffuser sur la surface, se dissocier, ou rester immobile. On peut noter que dans le cas général, la longueur de diffusion d'un atome isolé (provenant directement de la source de dépôt ou d'un agrégat de la surface) est supérieure à celle d'un agrégat, ce qui entraîne la formation d'agrégats plus gros, mais dont le nombre total diminue.

Nous allons maintenant nous intéresser au cas où les agrégats sont immobiles sur la surface et seuls diffusent sur la surface les atomes provenant de ces agrégats. Ce processus de croissance est connu sous le nom de "mûrissement d'Ostwald" (ou Ostwald ripening) [68, 69]. Les atomes migrent sur la surface de manière aléatoire puis se condensent à nouveau, soit sur le même agrégat, soit sur d'autres. Les équations de Gibbs-Thompson stipulent que la pression de vapeur des atomes diffusants, en équilibre avec celle des agrégats, décroît lorsque le rayon de courbure des îlots augmente. Ainsi, on observe une décomposition plus rapide des petits agrégats qui finissent par disparaître au profit des gros [70].

4.2.2 Modes de croissance

Les affinités entre le matériau déposé et le substrat ont aussi un rôle important pour la croissance. Elles sont définies en terme d'énergie de surface du matériau déposé (γ_d), d'énergie de surface du substrat (γ_s), ainsi que par l'énergie d'interface (γ_i), qui dépend directement des liaisons formées à l'interface. Les différents modes de croissance peuvent être différenciés par le critère de Bauer (**Figure 4.2**) ou conditions de mouillage-adhésion [71][72].

On définit le bilan énergétique $\Delta\gamma = \gamma_s - \gamma_i - \gamma_d$.

- $\Delta\gamma > 0$: Dans ce cas le dépôt mouille parfaitement le substrat. Ceci est observé lorsque les interactions entre le substrat et les atomes sont supérieures à celles des atomes entre eux et lorsque la différence de paramètre de maille est faible. La croissance se fait couche moléculaire par couche moléculaire. Une nouvelle couche moléculaire ne commence à se former que lorsque la couche précédente est complète. Cette croissance bidimensionnelle définit le mode "de Franck Van der Merve". C'est souvent le mode de croissance recherché pour la réalisation d'hétérostructures.
- $\Delta\gamma < 0$: alors il est énergétiquement favorable de découvrir une partie du substrat. Le matériau déposé ne mouille pas le substrat. La croissance se fait alors par formation d'îlots sur la surface, dès la première monocouche. Ce type de croissance est dit "de Volmer-Weber". Pour les métaux de transition (Pd, Ag, Au,...), la croissance est souvent de ce type [73][74][75][76].
- $\Delta\gamma$ est voisin de zéro : la comparaison des énergie de surface et d'interface ne suffit pas à expliquer la morphologie du dépôt. Il peut exister un troisième mode de croissance dit "de Stranski-Krastanov" intermédiaire entre les deux modes précédents : la croissance commence couche par couche et le matériau mouille le substrat. Mais après le dépôt d'une certaine épaisseur, des îlots se forment sur les couches complètes.

4.3 Dépôt du Pd

Le Pd est déposé en phase vapeur (MBE) sur les surfaces de HOPG maintenues à température ambiante. Il est évaporé à l'aide d'un creuset en Al_2O_3 chauffé par bombardement électronique. Dans ces conditions de dépôt, les atomes de Pd arrivent à la surface avec une énergie de quelques dixièmes d'électron volt ("Soft landing") et donc ne génèrent aucun défaut sur la surface. Les quantités de Pd déposées sont mesurées à l'aide d'une microbalance (MC). Une monocouche correspond à la densité surfacique du graphite, i.e, $3,8 \times 10^{15} \text{ atomes/cm}^2$.

4.3.1 Croissance du Pd sur HOPG naturel

Dans un premier temps, nous allons décrire la croissance du Pd sur des surfaces naturelles de HOPG, i.e, sans trous. Les seuls défauts présents sur ces surfaces sont les marches, et les défauts naturels sur les terrasses.

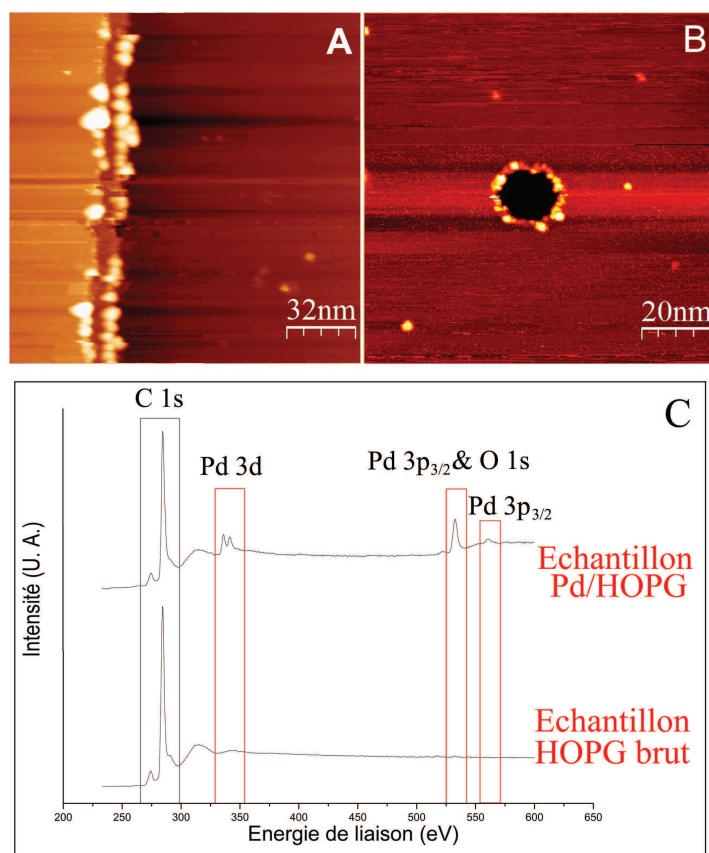


FIGURE 4.3 – Deux images de STM ($U=1,6$ V ; $I=0,5$ nA) d'un échantillon après le dépôt de 0,2 MC de Pd par MBE à la température ambiante et sous $P \approx 1 \times 10^{-9}$ mbar. L'échantillon a ensuite été contrôlé par XPS. (A) : taille de l'image : $120 \text{ nm} \times 120 \text{ nm}$;. Les NPs s'accrochent au bord de la marche. (B) : taille de l'image : $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$, un défaut naturel décoré en périphérie par des NPs. C : spectre XPS ($AlK\alpha$, $E=20\text{eV}$) d'un échantillon HOPG et Pd/HOPG.

La **Figure 4.3** montre deux images STM d'un échantillon de graphite après dépôt de 0,2 MC de Pd. Il apparaît clairement que les sites de nucléation des nanoparticules de Pd sont localisés sur les bords des terrasses (A) et dans les défauts naturels présents sur les terrasses (B). Cette observation confirme que la nucléation des nanoparticules est énergétiquement favorisée là où sont présentes les liaisons pendantes. On notera, pour ce taux de recouvrement en Pd, l'absence de nanoparticules sur les terrasses. Ceci est dû à l'absence de défauts sur les terrasses, et au fait qu'elles sont constituées d'atomes de carbone ne présentant pas de liaisons sp^2 libres, mais aussi à une longueur de diffusion des atomes de Pd supérieure à la distance entre marches. La décoration des bords des marches de HOPG par des nanoparticules de Pd a été précédemment observée par Whelan et Barnes [77]. Dans

le graphe (C), la présence de Pd a été vérifiée par XPS. Bien que ces particules de Pd en bord de marche ou dans les défauts naturels soient fixées par des liaisons, elles ne sont pas intéressantes pour l'étude de leur propriétés catalytiques car leur densité surfacique est trop faible.

La **Figure 4.4** montre des images STM présentant l'évolution de la morphologie d'un dépôt de 0,75 MC de Pd sur un substrat de HOPG naturel, et ce en fonction du nombre de balayage de la pointe STM. Contrairement aux faibles recouvrements, où seuls les marches et les défauts naturels étaient décorés, on observe pour des recouvrements plus importants des îlots ramifiés de grandes tailles sur les terrasses du HOPG. Pour expliquer une telle morphologie, on peut admettre que les atomes ou les agrégats de Pd, en grand nombre, dans ce cas, diffusent sur la surface et s'agrègent entre eux pour former des îlots plus grands qui deviennent stables à cause de leur grande taille.

Cependant cette stabilité est toute relative comme le montrent les images STM. En effet, l'image (A) montre une forme "floue" des îlots de Pd qui indique une mobilité ou une fluctuation de la forme des îlots durant le temps nécessaire pour faire l'image. Après un deuxième balayage (B), on constate que la densité des îlots a diminué, que leurs formes sont plus régulières, laissant apparaître des zones découvertes de HOPG. Ces images indiquent que des nanoparticules sont déplacées par la pointe dans la zone de balayage. Une image à plus grande échelle (C) montre cette redistribution de matière, décrite précédemment. La zone balayée plusieurs fois est clairement visible au centre de l'image. On retrouve les mêmes îlots que sur l'image (B). Il semblerait qu'ils soient maintenant stables contrairement à ceux autour de la même zone de balayage. Après un deuxième balayage (D), on trouve une nouvelle fois une image avec une densité d'îlots comparable à l'image (B). On peut répéter cette opération (images E, F) plusieurs fois pour retrouver toujours le même résultat. Finalement, après plusieurs balayages d'une même zone de l'échantillon, on arrive à stabiliser des îlots ramifiés de taille relativement homogène sur les terrasses du HOPG.

Leur répartition est elle aussi assez homogène. Un de ces îlots ramifiés est représenté sur l'image (G). Il est composé d'un assemblage d'une trentaine de nanoparticules. On peut distinguer des trainées sur le contour des nanoparticules indiquant une fluctuation ou un déplacement des atomes de Pd lors du balayage. Bien que cet ensemble soit à peu près stable sous la pointe d'un STM, il est peu probable qu'il le soit encore après une réaction chimique, puisqu'il est stabilisé par sa taille et ne forme pas de liaisons avec le substrat. En conclusion, si l'on veut augmenter la densité de nanoparticules de Pd, il est clair que pour les stabiliser, il faut les ancrer sur la surface du HOPG par l'intermédiaire de nanotrous.

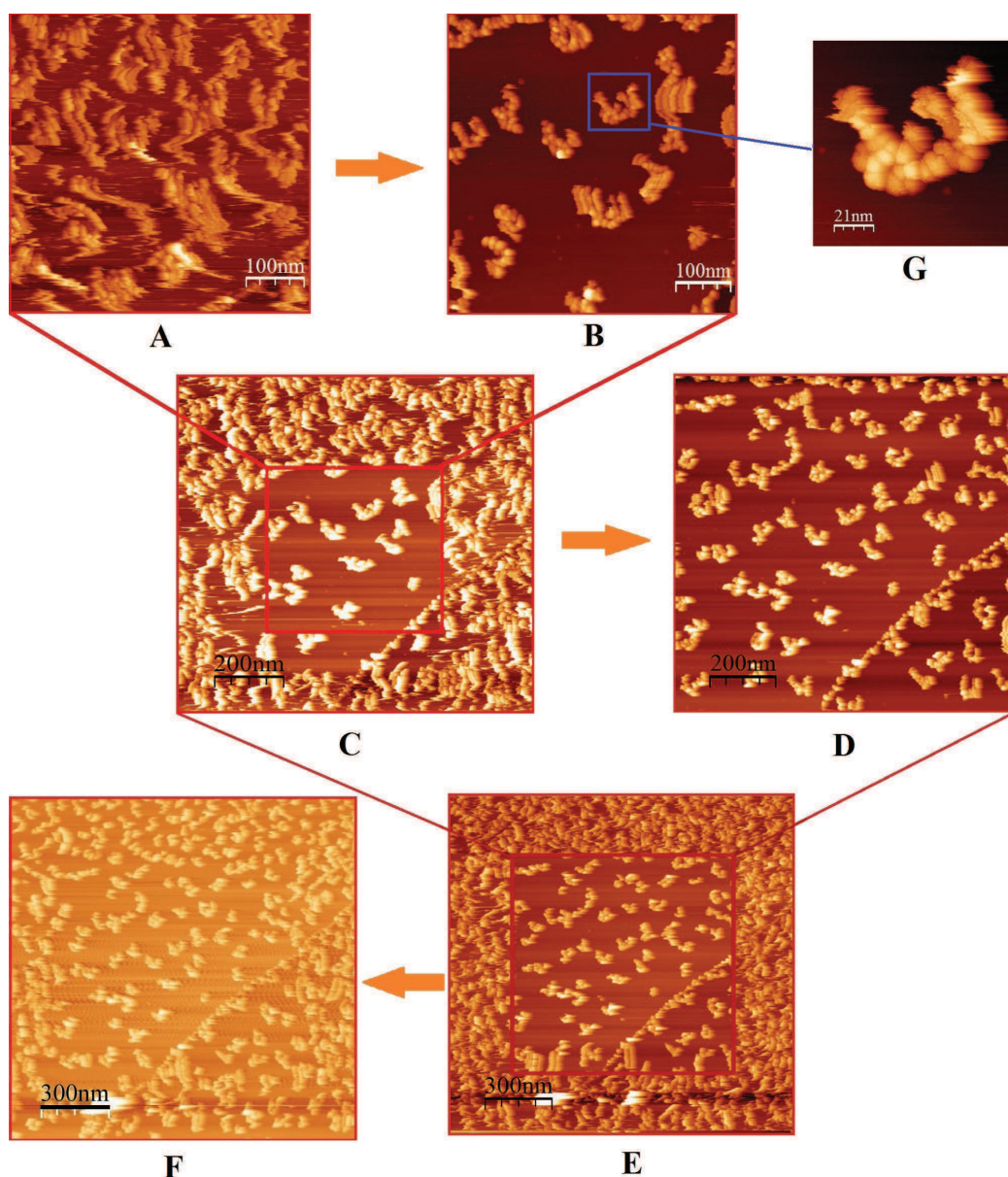


FIGURE 4.4 – Cette série d'image STM ($U = -1,6 \text{ V}$; $I = 0,5 \text{ nA}$) prise sur le système Pd/HOPG avec 0,75 MC, montre un phénomène de déplacement des NPs de Pd sur une surface naturelle de HOPG. (A) : Image $500 \times 500 \text{ nm}$ ayant beaucoup de trainées à cause du déplacement des NPs ; (B) : Même zone que l'image A, la quantité de NPs a clairement diminué ; (C) : Image $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$, centrée sur l'image précédente, une différence de densité des NPs apparaît entre la zone déjà balayée et non balayée ; (D) : La quantité des NPs diminue ; (E) : Image $1500 \times 1500 \text{ nm}$, avec une zone de $1000 \times 1000 \text{ nm}$ déjà balayée au centre ; (F) : Le phénomène se répète ; (G) : un nano-objet dans une zone agrandie de l'image B.

4.4 Croissance de Pd sur HOPG nanostructuré

4.4.1 Optimisation du dépôt

Dans cette partie nous avons suivi l'évolution de la croissance de nanoparticules de Pd sur des surfaces de HOPG nanostructurées préparées par l'implantation d'ions (CO_2 ou Au) suivie d'un recuit. Le nombre, la taille ainsi que la forme des nanoparticules ont été analysés en détail. La hauteur des NPs est systématiquement mesurée de la terrasse inférieure jusqu'au point le plus haut de la particule (voir **Figure 4.5**). Les diamètres des nanoparticules sont des diamètres apparents, non

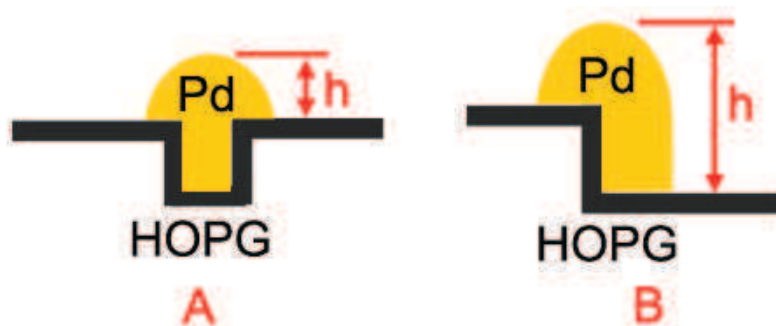


FIGURE 4.5 – Mesure de la hauteur d'une nanoparticule.

corrigé des effets de convolution pointe-particule.

La **Figure 4.6** (A) est une surface sur laquelle 0,15 MC de Pd ont été déposés. Nous observons que les sites de nucléation du Pd se trouvent sur la périphérie des trous. Pour de faibles quantités de Pd, celui-ci n'occupe pas la totalité de la périphérie du trou, mais forme des particules individuelles indépendantes les unes des autres. On remarque cependant que ces particules occupent des positions particulières, elles sont localisées préférentiellement dans les coins des trous, là où l'interaction entre la particule de Pd et les atomes de graphite est la plus importante. Pour un dépôt plus important (0,25 MC **Figure 4.6** (B)), on constate que les particules de Pd décorent de manière continue le périmètre des cratères. Il en résulte des colliers de particules de Pd. Dans ce cas tous les sites de nucléation se trouvant sur les périmètres des cratères sont saturés. On distingue, en plus des colliers, des nanoparticules isolées sur la surface.

En augmentant encore la quantité de Pd (0,5 MC **Figure 4.6** (C)), on observe une agglomération de particules, qui forment des chaînes sur la terrasse et s'accrochent sur les particules déjà ancrées sur les trous. Sur certains îlots ramifiés, on remarque des traînées horizontales qui indiquent une instabilité des nanoparticules de Pd. Dans la **Figure 4.6** (D), 0,75 MC de Pd a été déposée, le nombre de chaînes augmente. Ces îlots ramifiés recouvrent progressivement la terrasse lorsque l'on rajoute du Pd. Pour une monocouche de Pd (**Figure 4.6** (E))

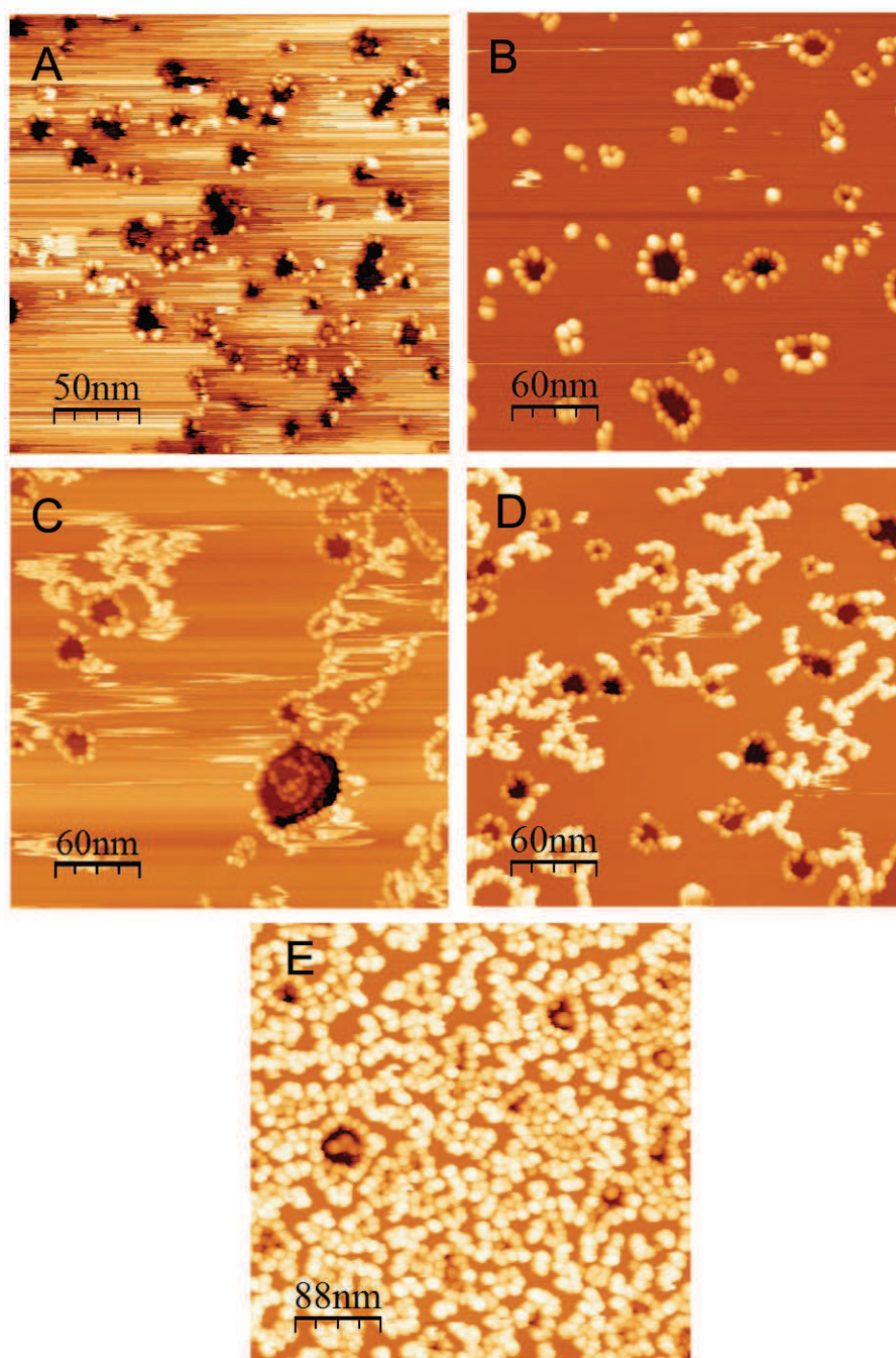


FIGURE 4.6 – Etat de différentes densités de particule de Pd sur la surface de HOPG. A : 0,15 MC ; B : 0,25 MC ; C : 0,5 MC ; D : 0,75 MC ; E : 1 MC.

la terrasse est presque entièrement recouverte de nanoparticules.

Notre objectif étant de stabiliser un maximum de nanoparticules de Pd sur la surface de HOPG, nous allons nous focaliser sur le dépôt correspondant à 0,25 MC de Pd. Pour des dépôts plus importants la densité de nanoparticules est plus importante, par contre celles qui sont localisées sur les terrasses ne sont pas stables.

4.4.2 Formation de colliers de nanoparticules de Pd et de nanoparticules isolées

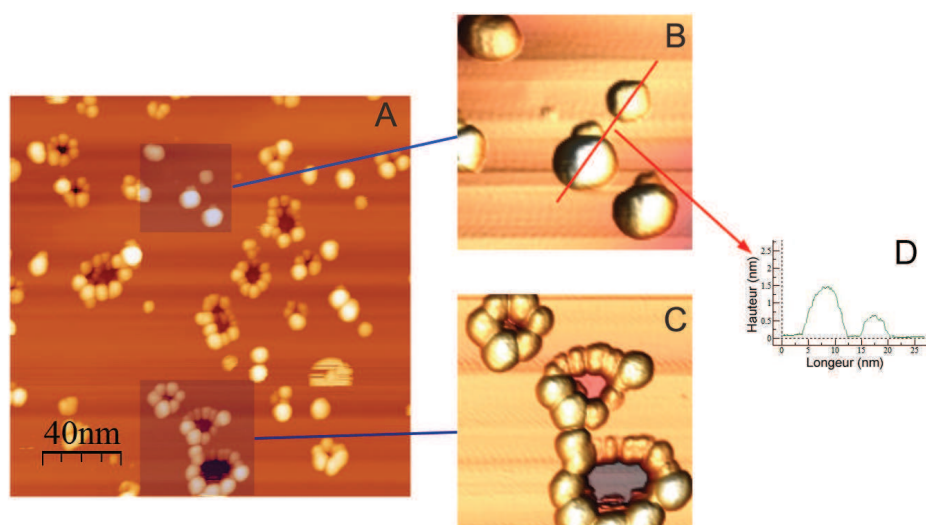


FIGURE 4.7 – Echantillon de 0,25 MC de Pd. (A) : Image STM 200 nm $\times$ 200 nm ; $U = -0,5$ V ; $I = 0,5$ nA ; (B) : Croissance de type "isolé" ; (C) : Croissance en "collier".

Il a été montré dans le chapitre précédent que l'opération de préstructuration (etching) des surfaces laissait apparaître une inhomogénéité du diamètre des trous présents sur la surface du HOPG à cause des deux types de défauts générés par l'implantation d'ions. Ces cratères de diamètres différents vont influencer la croissance du Pd sur la surface.

La **Figure 4.7** (A) montre l'image STM d'une surface de graphite oxydée (CO_2 , 850 K, 7 mn) après le dépôt de 0,25 MC de Pd. La densité de trous était d'environ $770/\mu\text{m}^2$. La densité de nanoparticules de Pd est voisine de $1970 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$. La **Figure 4.7** (B) et (C) montrent qu'il y a deux types de croissance de Pd sur la surface. D'une part, on observe des nanoparticules qui saturent complètement le périmètre des trous et d'autre part des nanoparticules isolées visibles sur les terrasses. Ces dernières ont une forme apparente sphérique comme le montrent les profils (**Figure 4.7** (D)). Les nanoparticules isolées sont ancrées sur des trous de petits diamètres. La particule recouvre entièrement le cratère et doit probablement

"déborder".

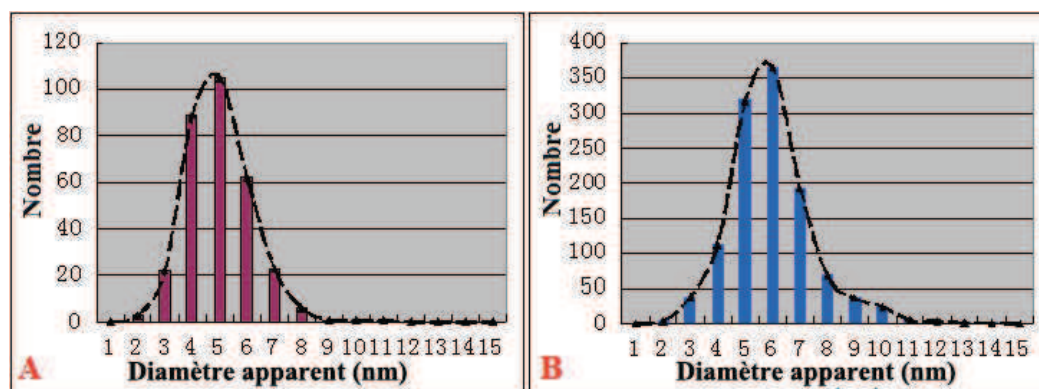


FIGURE 4.8 – Différence du diamètre entre les NPs "isolés" et "collier".

La **Figure 4.8** montre les histogrammes des distributions des diamètres apparents pour les deux types de croissance. La statistique a été réalisée sur plusieurs images du même échantillon comportant 0,25 MC de Pd, présenté en **Figure 4.7**, soit 313 particules en "collier" et 1100 "isolées". Nous observons une distribution centrée autour de 5,0 nm pour les arrangements en "collier" et d'environ 6,2 nm pour les particules isolées ; les largeurs à mi-hauteur des distributions sont de l'ordre de 2,5-3 nm. Nous remarquons donc que les particules qui recouvrent entièrement les petits cratères sont plus grosses que celles agrégées le long du périmètre du trou. Ce résultat a été confirmé sur tous nos échantillons.

4.4.2.1 Formation de colliers de Pd

L'élaboration de "colliers" de Pd est très intéressante car elle permet de fabriquer un réseau de particules de tailles comparables relativement petites, pour espérer obtenir des propriétés catalytiques intéressantes. De plus, on augmente considérablement la densité de nanoparticules de Pd ancrées sur la surface.

La **Figure 4.7** montre que les particules formant les colliers ont des tailles similaires, indépendantes du diamètre des trous dans le HOPG. La **Figure 4.9** présente des images STM de quatre colliers de particules de Pd, mesurés sur la même surface, obtenus après le dépôt de 0,25 MC de Pd sur une surface de HOPG oxydée. On constate que les périmètre des trous sont saturés par les particules. Le nombre des particules diminue lorsque le diamètre du trou diminue. Cependant, le diamètre des particules reste à peu près constant quelle que soit la taille des trous. L'histogramme (E) montre que le diamètre moyen des particules de Pd ancrées sur le périphérie des trous (A,B,C,D) est d'environ 5 nm. On note néanmoins que dans le cas de trous de forme hexagonale, les particules ont des tailles différentes.

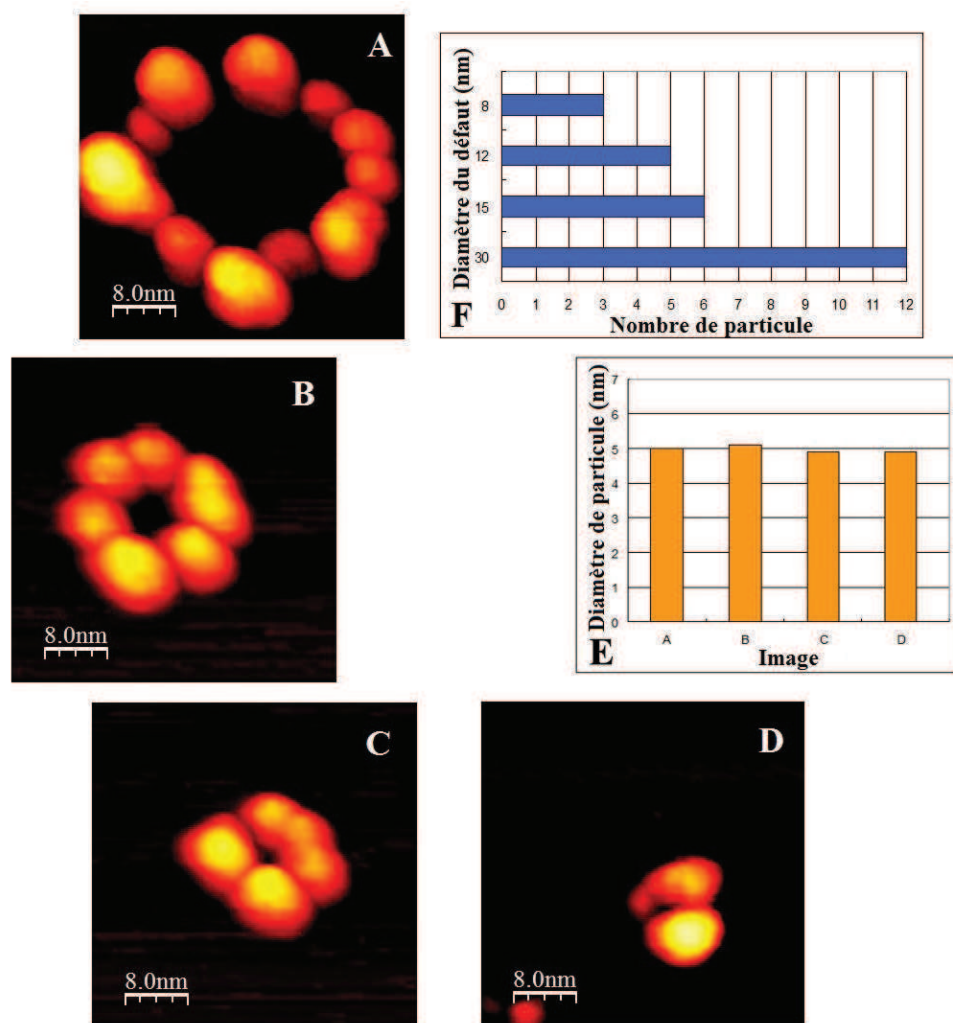


FIGURE 4.9 – Relation de la taille du trou et le nombre de NPs, ainsi que le diamètre moyen des particules. Echantillon de 0,25 MC de Pd, les images ont été prises avec $U = -0,5$ V, $I = 0,5$ nA. (A) : défaut de diamètre 30 nm, 12 particules ; (B) : défaut de diamètre 15 nm, 6 particules ; (C) : défaut de diamètre 12 nm, 5 particules ; (D) : défaut de diamètre 8 nm, 3 particules ; (E) : diamètre moyen des particules dans chaque collier ; (F) : nombre de particules en fonction du diamètre des défauts.

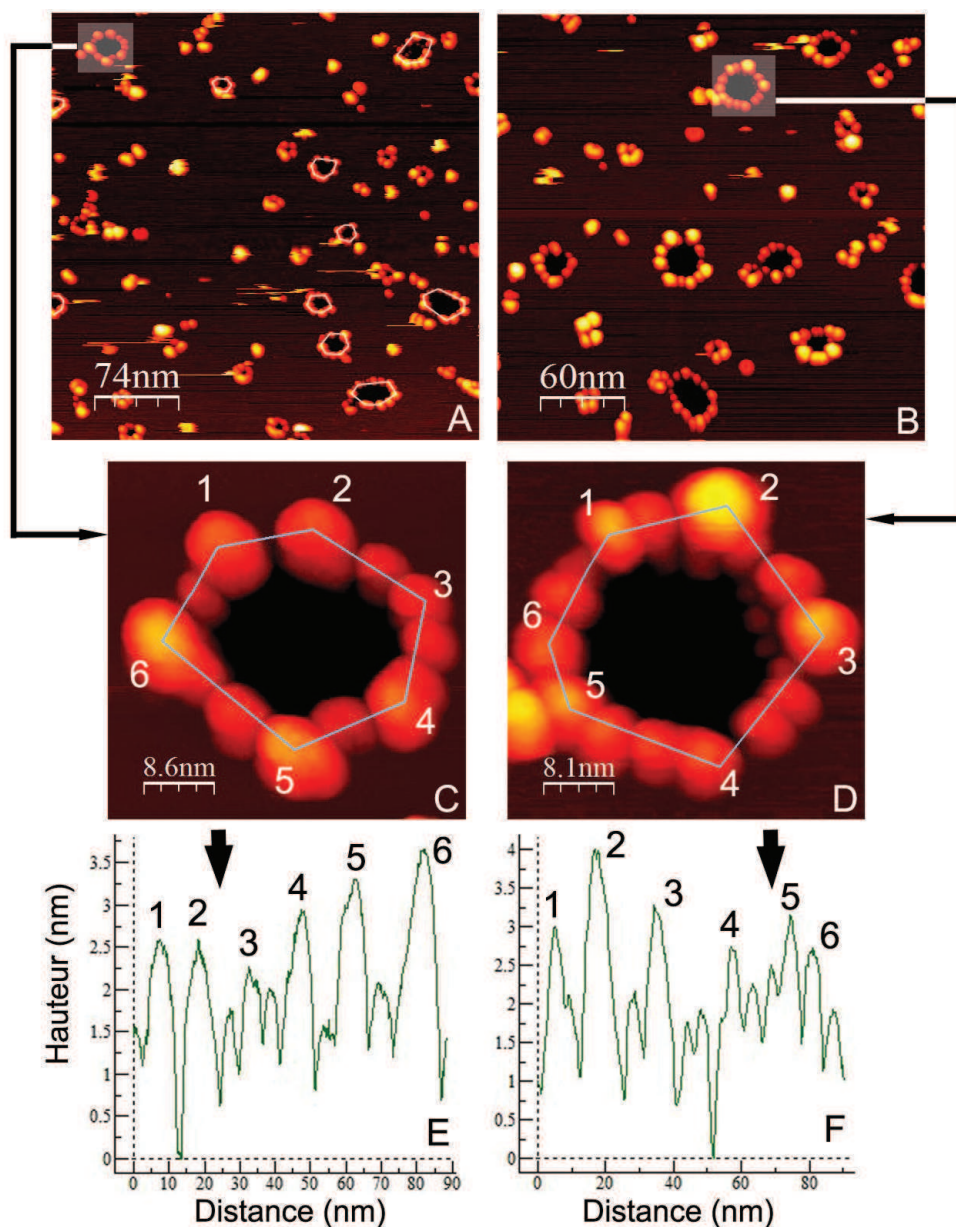


FIGURE 4.10 – (A) et (B) : images STM de 0,25 MC de Pd déposé sur une surface de HOPG structurée. $U = -0,5$ V, $I = 0,5$ nA. (C) et (D) : deux zones agrandies des images (A) et (B), qui montrent deux colliers de forme hexagonale. (E) et (F) : profils tracés le long des périmètres des trous indiquant que les particules situées aux coins sont plus grandes que celles ancrées sur les bords.

La **Figure 4.10** représente deux images STM (A) et (B) d'une surface de graphite après le dépôt de 0,25 MC de Pd sur lesquelles on distingue des colliers de nanoparticules de Pd de forme hexagonale. Deux colliers sont visibles sur les images (C) et (D). Des profils tracés le long des périmètres des trous montrent la topographie des particules. Dans les deux cas, les particules situées aux angles des hexagones ont une hauteur apparente plus importante que celles sur les côtés. Cette différence de taille provient du fait que les particules se trouvent dans les coins de l'hexagone sont liées à un plus grand nombre de liaisons pendantes par rapport à celles situées sur les arrêtes. Les forces d'interaction entre les atomes de carbone et les particules de Pd sont ainsi plus importantes dans les coins où on aura une accumulation du Pd et donc la formation de particules de plus grandes dimensions.

Nous avons vu dans le chapitre "etching" que la gravure des trous de petits diamètres se fait suivant les directions cristallographiques du graphite. Pour des trous de plus grands diamètres, la forme hexagonale disparaît pour laisser place à des trous de forme circulaire. Dans ce cas les sites de nucléation au périmètre des trous sont tous équivalents et on obtient des colliers de particules de Pd de taille uniforme.

4.5 Influence de la quantité déposée

4.5.1 Relation entre quantité de Pd et nombre de nanoparticules de Pd

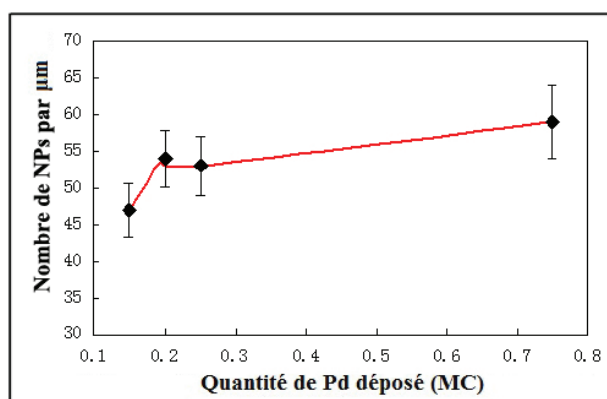


FIGURE 4.11 – Nombre de particules par micromètre sur un "collier" en fonction de la quantité de Pd déposée. Les valeurs sont constantes d'environ 50 particules par unité de longueur en moyenne entre 0,2 et 0,75 MC.

Des surfaces de graphite implantées et oxydées dans les mêmes conditions vont présenter des densités et des tailles de trous un peu différentes. Après le dépôt

de Pd, il est difficile de comparer ces surfaces. Pour cela nous avons choisi de calculer le nombre de particules par unité de longueur du contour des trous (par micromètre de périmètre).

A partir de nombreuses images STM, nous avons mesuré la longueur totale des périmètres des trous pour chaque substrat avant le dépôt. Puis après le dépôt, nous avons compté le nombre de particules de Pd ancrées sur les périmètres des trous. La division du nombre de particule par la longueur totale de périmètre permet de remonter au nombre de particule par micromètre de périmètre de trou. Dans ce calcul, les trous ayant des diamètres inférieurs au diamètre moyen des nanoparticules isolées n'ont pas été pris en compte.

La **Figure 4.11** montre le nombre de nanoparticules de Pd par micromètre de périmètre en fonction de la quantité de Pd déposée sur une surface de HOPG oxydée. On constate que le nombre de particules est à peu près constant (≈ 50 particules/ μm) pour toutes les quantités de Pd déposées, sauf pour 0,15 MC. Pour ce dernier recouvrement, les trous ne sont pas saturés en NPs (**Figure 4.6** (A)).

4.5.2 Changement de la forme et de la taille des particules en fonction de la quantité de Pd déposée

Lorsque le Pd est déposé, les atomes viennent occuper les liaisons pendantes disponibles au niveau des trous pour former des nanoparticules. Lorsque les trous sont saturés, les atomes se lient aux particules déjà formées. Cela provoque l'augmentation de la taille des particules. Ainsi, on observe un changement de forme des particules due à l'encombrement stérique. Les particules initialement sphériques deviennent légèrement elliptiques ou trapézoïdales (**Figure 4.12** (A) et (B)). En effet, leur croissance latérale est limitée à cause de la présence des particules voisines. Leur croissance se fait essentiellement perpendiculairement à la circonférence des trous, vers le centre et l'extérieur des trous (**Figure 4.12** (A)).

Ainsi lorsque l'on augmente la quantité de Pd déposée sur la surface, on observe toujours des particules distinctes et non pas une couronne uniforme de Pd. Bien que les images STM montrent des particules jointives, il faut tenir compte des effets de convolution de la pointe. Dans ce cas, il se pourrait que les particules ne se touchent pas. Un moyen pour s'affranchir de ce problème serait de faire des images de microscopie électronique qui donnent les dimensions réelles.

La **Figure 4.13** représente les histogrammes des distributions des diamètres apparents, pour les nanoparticules de Pd accrochées sur la périphérie des cratères, en fonction de la quantité de Pd déposée. Pour un dépôt de 0,15 MC de Pd, le diamètre est d'environ 3,6 nm tandis que pour 1 MC on trouve un diamètre moyen de 9,2 nm. Notons que le diamètre des particules de forme elliptique ou trapézoïdale a été mesuré parallèlement au contour des trous (voir **Figure 4.14**).

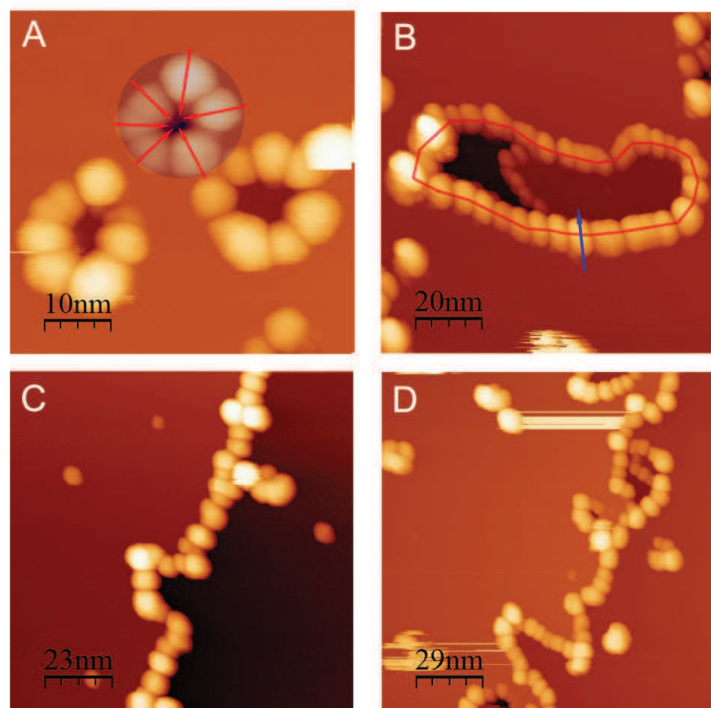


FIGURE 4.12 – Images STM prises sur un échantillon après dépôt de 0,25 MC de Pd ; $U = -0.87$ V ; $I = 0,5$ nA. (A) : Croissance dans les défauts circulaires. Les directions de la croissance des NPs est perpendiculaire aux bords des défauts après saturation des sites, les traits rouges montrent la direction de croissance ; (B) : NPs au bord d'un défaut de forme irrégulière ; (C) et (D) : croissance en bord de marche.

Dans le cas des bords de marche (**Figure 4.12** (C) et (D)), on distingue également un allongement des particules perpendiculairement au bord. Le fait que les particules soient jointives ou non est important si l'on considère les applications en catalyse, car dans ce cas les surfaces de réaction sont plus grandes.

Pour des dépôts de Pd supérieurs à 0,25 MC (**Figure 4.15**), la croissance latérale des particules ancrées sur les trous ralentit. Par contre, on observe la formation d'îlots ramifiés sur les terrasses ainsi que la croissance de particules à l'intérieur des trous. Pour un dépôt d'une monocouche de Pd (**Figure 4.15**(B)), la surface est presque entièrement recouverte de particules. La **Figure 4.16** montre l'évolution du diamètre moyen apparent des particules isolées sur la surface. Ces particules recouvrent des trous de petit diamètre. Leur taille augmente légèrement avec le recouvrement. Pour des dépôts supérieurs à 0,75 MC, on n'arrive plus à les distinguer de celles qui forment les îlots ramifiés.

Jusqu'à présent, nous avons décrit la variation de taille des nanoparticules an-

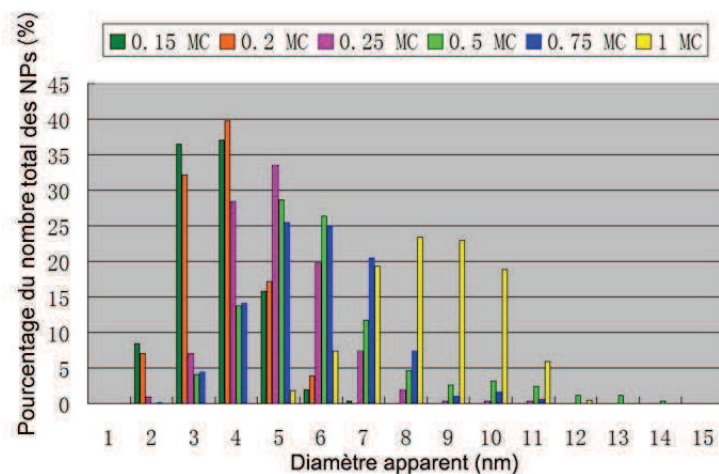


FIGURE 4.13 – Evolution du diamètre moyen apparent de NPs de type "collier" en fonction de la quantité de Pd déposée.

créées sur le périmètre des trous en termes de variation de diamètre. En réalité, on observe également une évolution de la hauteur des particules en fonction de la quantité de Pd déposée (**Figure 4.17**). Pour des recouvrements inférieurs à 0,25 MC de Pd, la hauteur moyenne des particules ne dépend pas de la quantité de Pd. Les particules ont une forme sphérique. Après saturation des sites de nucléation (0,25 MC), les particules s'allongent (forme trapézoïdale ou ovale) perpendiculairement au bord des cratères sans augmenter leur hauteur. Après 0,5 MC de Pd, l'extension latérale des particules devient plus difficile car l'espace libre est beaucoup plus limité. Les particules ont leur hauteur qui augmente.

Finalement, nous avons mesuré le diamètre des particules en fonction de leur hauteur pour différentes quantités de Pd déposées inférieures à 0,25MC, autrement dit pour des particules sphériques (**Figure 4.18** (A)). Cette figure est tracée grâce à une statistique basée sur 3500 nanoparticules et mesurée sur plusieurs échantillons avec différents recouvrements. Les diamètres des particules vont de 1 à 13 nm alors que les hauteurs varient de 0 à 5 nm. La tendance générale des points suit la ligne rouge tracée sur la figure. A partir de ces données nous avons calculé les hauteurs moyennes pour chaque diamètre (**Figure 4.18** (B)). On constate que la hauteur des particules augmente linéairement en fonction du diamètre.

4.6 Evolution thermique des nanoparticules de Pd

Pour envisager des applications en catalyse, comme par exemple la catalyse de la combustion de CO, il est nécessaire que les nanoparticules de Pd soient stables en température. C'est pourquoi nous avons suivi l'évolution des nanoparticules de Pd déposées sur des surfaces de HOPG oxydées en fonction de la température. Les

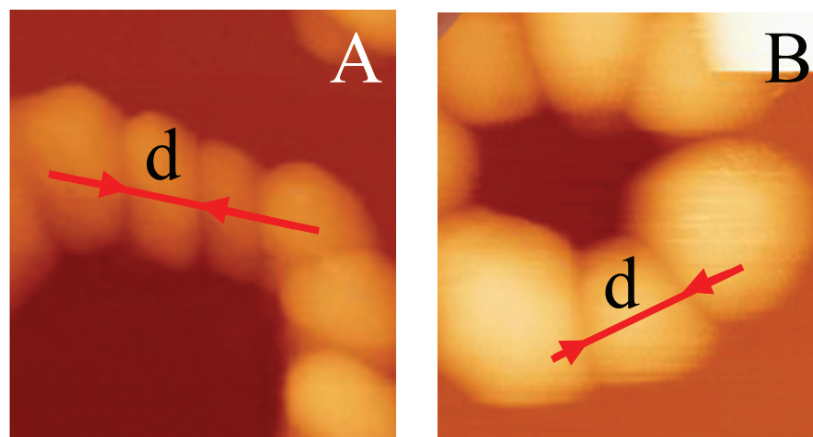


FIGURE 4.14 – Mesure du diamètre des particules non rondes. A : forme elliptique ; B : forme trapézoïdale.

recuits ont été effectués sous ultravide.

Les histogrammes de la **Figure 4.19** montrent l'effet d'un chauffage à 500 K pendant 20 mn sur la morphologie des nanoparticules de Pd ancrées à la périphérie des cratères (A) et sur les trous de petits diamètres (particules isolées) (B). La quantité de Pd correspond à 0,25 MC. Dans les deux cas, aucune modification significative n'est observée. Les distributions de diamètre avant et après chauffage sont similaires. Les nanoparticules situées sur le contour des trous (collier) ne bougent pas et ne s'agglomèrent pas les unes aux autres.

Pour un dépôt de 0,5 MC de Pd suivi d'un recuit à 500 K pendant 20 mn, on observe aussi une grande stabilité en température des nanoparticules de Pd (**Figure 4.19** (C)). Pour ce taux de recouvrement des îlots ramifiés existent sur la surface. Nous avons vu qu'ils sont accrochés sur les particules formant les colliers ou sur les particules isolées. Ces accroches permettent de stabiliser les îlots ramifiés sur les terrasses lors du chauffage.

Ce résultat est confirmé par le dépôt de 1 MC de Pd suivi de recuits successifs à 500 et 750 K. Après ces deux recuits, on ne constate pas de grands changements au niveau des distributions de diamètres (**Figure 4.20**) ni au niveau de la densité de particules. Le diamètre moyen des particules qui est de $D \approx 9,2$ nm avant recuit, passe à $D \approx 9,8$ nm après le recuit à 750 K.

Finalement, les nanoparticules déposées sur des supports nanostructurés (HOPG à trous) sont bien ancrées aux bords des cratères pour former des "colliers", et aussi sur les trous de petit diamètre. Elles restent très stables après recuit de l'ordre de 750 K. La saturation de ces cratères est obtenue pour des dépôts de

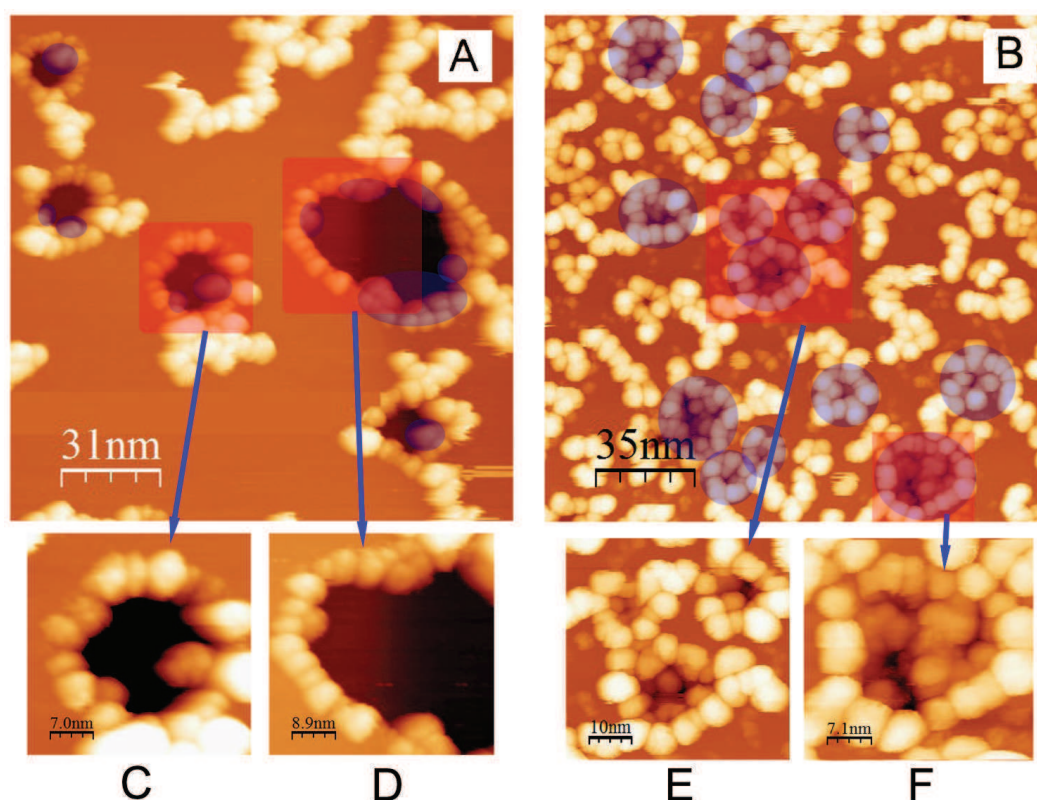


FIGURE 4.15 – Formation de particules qui ne sont pas situées sur les pourtours des trous, pour des quantités de Pd supérieures à 0,25MC (A) : dépôt de 0,75 MC. (155 nm $\times$ 155 nm; $U = -0,87V$; $I = 0,1$ nA). (B) : 1 MC (175 nm $\times$ 175 nm; $U = -0,4V$; $I = 0,4$ nA); (C) à (F) : particules dans les trous.

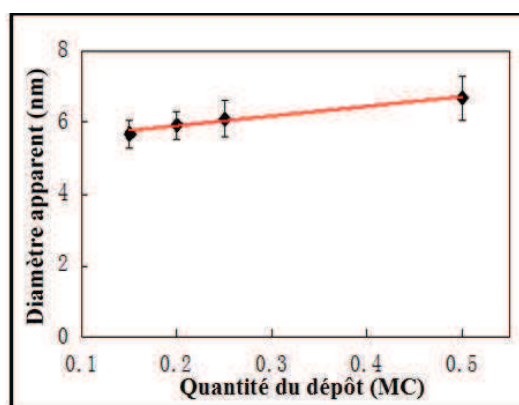


FIGURE 4.16 – Evolution du diamètre moyen apparent de NPs isolées en fonction de la quantité de Pd déposée.

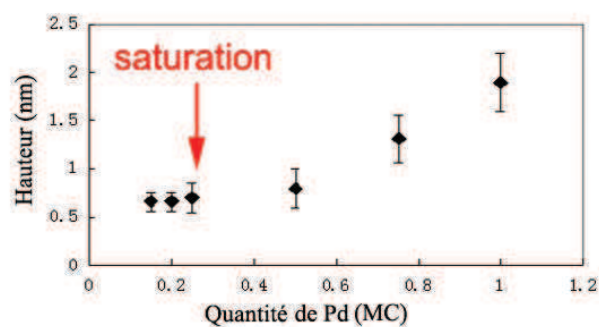


FIGURE 4.17 – Hauteur moyenne des particules en fonction de la quantité de Pd déposée.

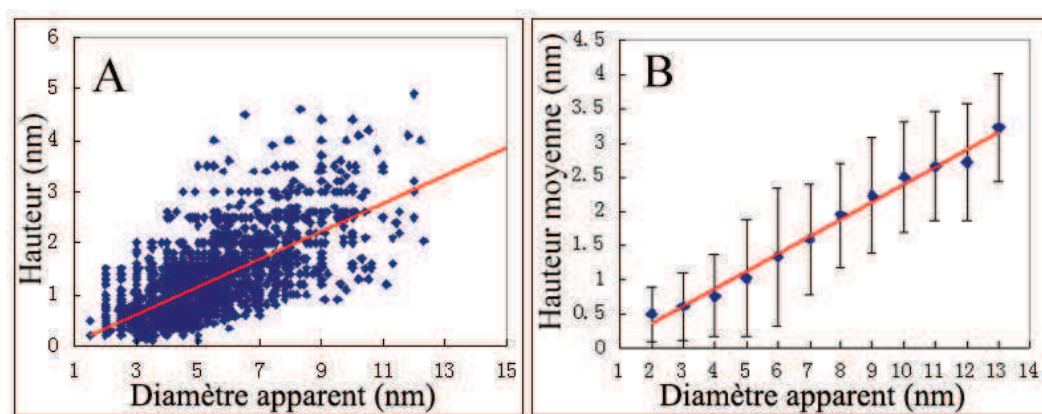


FIGURE 4.18 – Hauteur des NPs en fonction du diamètre. (A) : une statistique basée sur 3500 NPs donne une corrélation entre les deux grandeurs. (B) : hauteurs moyennes calculées pour chaque diamètre

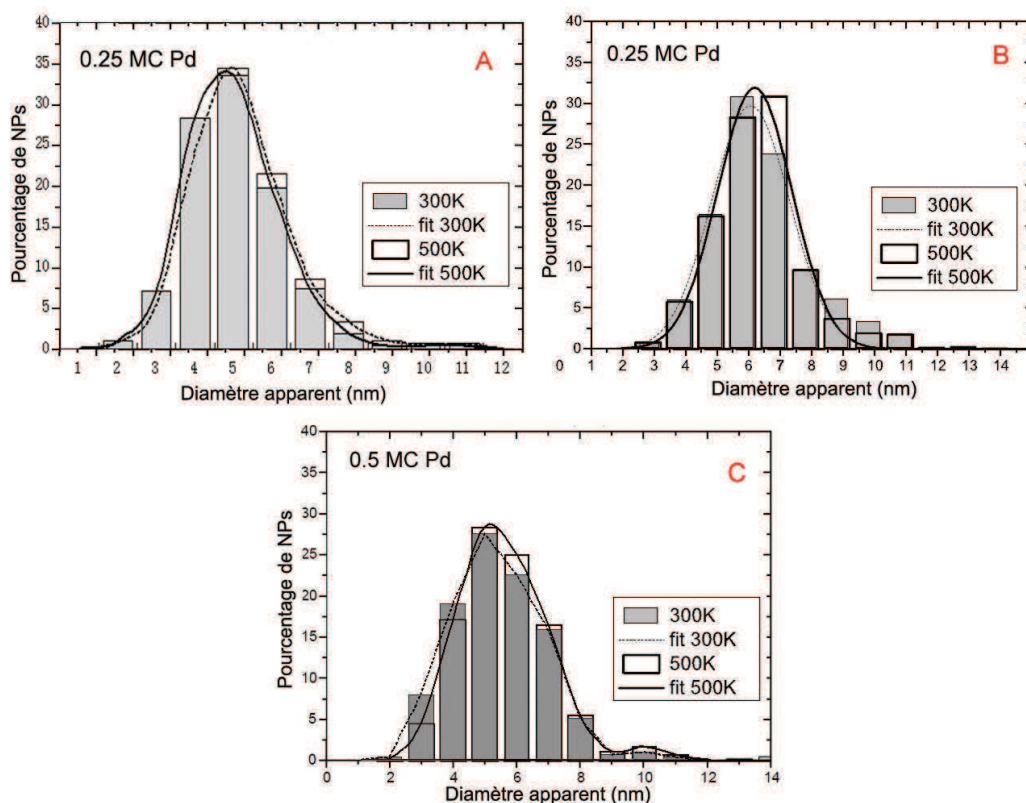


FIGURE 4.19 – Histogrammes de la distribution du diamètre des particules pour deux échantillons : 0,25 MC (NPs ancrées aux bords des trous (A) et isolées (B)) et 0,5 MC (NPs aux bords des trous et isolées (C)) avant et après un chauffage à 500 K.

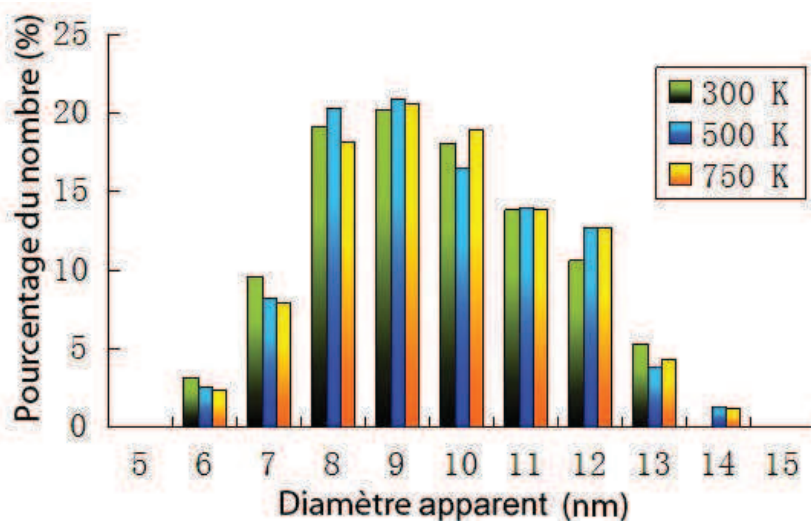


FIGURE 4.20 – Stabilité thermique des particules (1 MC) pour un chauffage jusqu'à 750 K. Aucun changement de morphologie n'a été observé.

l'ordre de 0,25 MC de Pd. Pour des quantités de Pd supérieures, on observe la croissance d'îlots ramifiés qui sont obtenus par l'agglomération de particules de Pd. Ces îlots sont accrochés sur les particules présentes sur les colliers et sur les particules isolées, ce qui permet de les stabiliser.

Nos supports de HOPG recouverts de ces nanoparticules de Pd sont stables en température (au moins jusqu'à 750 K, et vont être testés pour différentes applications en catalyse.

Catalyse de Pd/HOPG

Sommaire

5.1	Principe de la catalyse	94
5.2	Réactions en phase gazeuse avec l'oxygène catalysées par le Pd	95
5.2.1	Mécanismes mis en jeu	95
5.2.2	L'oxydation (etching) du carbone	97
5.2.3	L'oxydation du CO	103
5.3	Activité catalytique de Pd/HOPG pour la réaction Heck	117
5.3.1	Généralités sur la réaction de Heck en présence d'un catalyseur homogène au Pd	117
5.3.2	La réaction de Heck en présence d'un catalyseur hétérogène au Pd	119
5.3.3	Réaction de Heck en présence de Pd/HOPG	120

Ce chapitre présente les propriétés catalytiques de nos échantillons, et ce pour une réaction en phase gazeuse (l'oxydation du CO), une réaction faisant intervenir un gaz et un solide (l'oxydation du carbone), et une en phase liquide (le couplage de Heck). L'oxydation du carbone et celle du CO, qui ont été réalisées à l'EPFL, sont présentées dans la première partie. Les facteurs tels que la pression ou la quantité de Pd déposée, qui peuvent avoir une influence sur la catalyse, sont également discutés. Les premiers résultats de catalyse pour la réaction de Heck sont ensuite montrés. Enfin, sur la base des résultats obtenus, les perspectives de ce travail sont présentées.

5.1 Principe de la catalyse

La catalyse est l'action d'une substance, appelée catalyseur, ajoutée dans une réaction chimique afin d'augmenter sa vitesse de réaction. Le catalyseur, qui est en général en quantité beaucoup plus faible que les réactifs, permet d'accélérer la réaction sans être consommé, et peut éventuellement être réutilisé. Le catalyseur ne modifie ni le sens d'une réaction ni la composition du système final. En effet, certaines réactions chimiques nécessitent une énergie d'activation, par exemple, comme nous le verrons plus loin, la dissociation de l'oxygène dans le cas de la combustion de CO. L'énergie de cette barrière est notée E_a . La vitesse de réaction est liée à E_a par l'expression :

$$K = A \cdot e^{-E_a/RT} \text{ (loi d'Arrhenius)} \quad (5.1)$$

K représente la constante de vitesse, A est un facteur pré-exponentiel ; sa valeur dépend de la réaction. Pour une réaction donnée, A est fixé et E_a mesure l'énergie de la barrière. Si E_a augmente, la réaction devient plus difficile, puisque la barrière s'élève et la constante de vitesse K décroît. Au contraire, si E_a diminue, la constante de vitesse K s'accroît et la réaction est accélérée. Comme le montre la **Figure 5.1** [24], la présence d'un catalyseur permet de diminuer E_a ; l'énergie d'activation vaut alors E_a^* ; sa valeur est inférieure à celle de la réaction réalisée sans catalyseur, soit $E_a^* < E_a$.

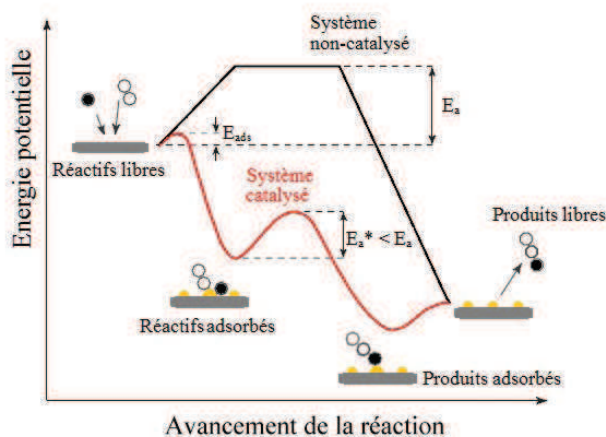


FIGURE 5.1 – Barrière d'activation d'une réaction chimique. L'énergie d'activation est E_a sans catalyseur et E_a^* en présence d'un catalyseur [24].

Notons que le catalyseur peut être homogène ou hétérogène. Dans le premier cas, le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase. Dans le deuxième cas, qui nous intéresse, le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans la même phase. Pour l'oxydation de CO sur des nanoparticules de Pd déposées sur HOPG, le catalyseur Pd est solide et les réactifs en phase gazeuse. Dans le cas des réactions de Heck

catalysées par des NPs de Pd supportées, les réactifs sont en phase liquide. Il s'agit donc bien de catalyse hétérogène.

5.2 Réactions en phase gazeuse avec l'oxygène catalysées par le Pd

Deux réactions en présence de dioxygène ont été étudiées, à savoir l'oxydation du carbone et l'oxydation du monoxyde de carbone. Dans un premier temps nous décrirons brièvement les mécanismes régissant les réactions mettant en jeu des gaz en interaction avec un solide, dans notre cas, le catalyseur.

5.2.1 Mécanismes mis en jeu

Dissociation simple

Lors de ces réactions, qui font généralement intervenir la dissociation d'une molécule, au moins l'un des réactants est adsorbé sur le catalyseur. La **Figure 5.2** présente une dissociation simple.

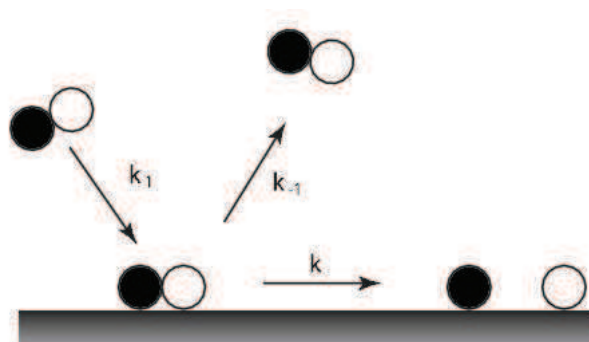


FIGURE 5.2 – Schéma d'une adsorption dissociative. Les constantes de taux d'adsorption, de désorption et de réaction sont respectivement k_1 , k_{-1} et k .

A représente une molécule gazeuse, S correspond à une surface qui contient des sites d'adsorption. Dans un premier temps A est adsorbé sur la surface, ensuite la molécule subit une dissociation. Ce processus est décrit par l'expression :



A partir de la dissociation simple d'une molécule sur une surface, nous allons décrire les mécanismes principaux faisant intervenir deux molécules et un support, qui joue le rôle du catalyseur, à savoir le processus Eley-Rideal et le processus Langmuir-Hinshelwood.

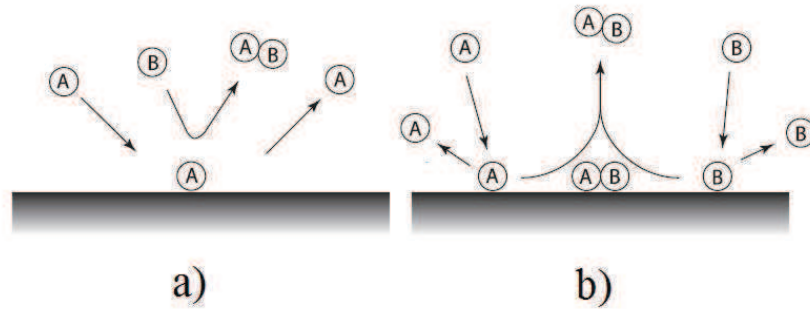


FIGURE 5.3 – Schéma a) : mécanisme Eley-Rideal. Le réactant B réagit directement avec A adsorbé depuis la phase gazeuse; Schéma b) : une réaction chimique de type Langmuir-Hinshelwood. Les deux réactants A et B sont adsorbés sur la surface [23].

Le processus Eley-Rideal :

Dans le modèle de Eley-Rideal (**Figure 5.3 a**), A et B sont deux réactants en phase gazeuse, mais seul A est adsorbé. B réagit directement depuis la phase gazeuse et le produit AB est alors formé. Ce processus est donné par :



Le processus Langmuir-Hinshelwood :

Les deux molécules A et B sont adsorbées sur la surface, migrent, puis participent à une réaction bimoléculaire. Ce mécanisme, résumé sur la **Figure 5.3 b**), s'écrit :



Notons que dans ces deux processus, le nombre de sites d'adsorption offerts par le catalyseur détermine directement son efficacité. Par conséquent, pour avoir le plus de sites possibles, il faut disposer d'une grande surface de catalyseur plutôt que d'un grand volume. Cette propriété est caractéristique des petites particules, qui possèdent un grand nombre d'atomes en surface. De plus, le fait d'augmenter le nombre d'atomes en surface par rapport au nombre d'atomes en volume en réalisant des nanoparticules permet de réduire le coût de production du catalyseur.

5.2.2 L'oxydation (etching) du carbone

Il s'agit de la réaction déjà évoquée dans le chapitre 3 décrivant la préstructuration du substrat, conduisant à la formation de monoxyde ou dioxyde de carbone en présence d'oxygène. Dans un premier temps nous décrirons l'évolution de l'échantillon lors de la réaction, puis nous nous intéresserons aux mécanismes mis en jeu lors de la réaction, qui diffèrent sensiblement de ceux intervenant lors de l'oxydation de HOPG sans Pd.

5.2.2.1 L'oxydation à l'air : formation de canaux

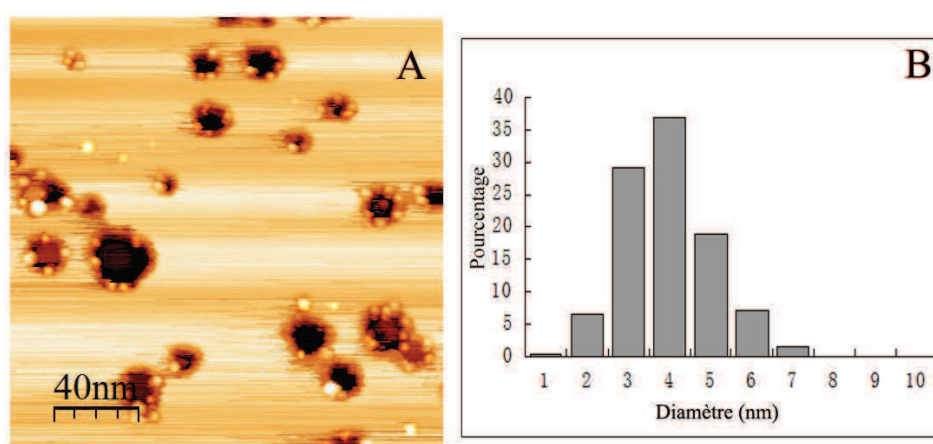


FIGURE 5.4 – Echantillon de HOPG portant 0,15 MC de Pd avant un recuit.

La **Figure 5.4 A** montre l'image STM de la surface d'un échantillon de HOPG structuré sur lequel 0,15 MC de Pd ont été déposées à température ambiante. On observe des nanoparticules de Pd ancrées autour des trous et sur les défauts présents sur les terrasses. La **Figure 5.4 B** montre la répartition en taille des nanoparticules de Pd déterminée par analyse des images STM. La taille moyenne des nanoparticules est d'environ 4 nm.

Cet échantillon a été ensuite sorti de l'enceinte UHV pour être recuit, à pression atmosphérique, dans un four à 730 K pendant 10 mn. L'échantillon a été finalement remis sous vide pour l'examiner en STM. La **Figure 5.5 A** montre la surface de l'échantillon après chauffage. On observe que la morphologie de la surface est fortement modifiée. Le chauffage a activé la diffusion des nanoparticules sur la surface. En effet, la majorité des nanoparticules s'est déplacée. Cette diffusion se traduit par une diminution de la densité des nanoparticules de Pd, ainsi qu'une augmentation de leur taille (**Figure 5.5 B**). De plus grandes particules (autour de 12 nm en diamètre) apparaissent qui n'étaient pas sur la surface avant le recuit. Cela peut s'expliquer par l'agglomération de nanoparticules. Ce phénomène est bien visible dans les trous du graphite où seules subsistent quelques nanoparticules.

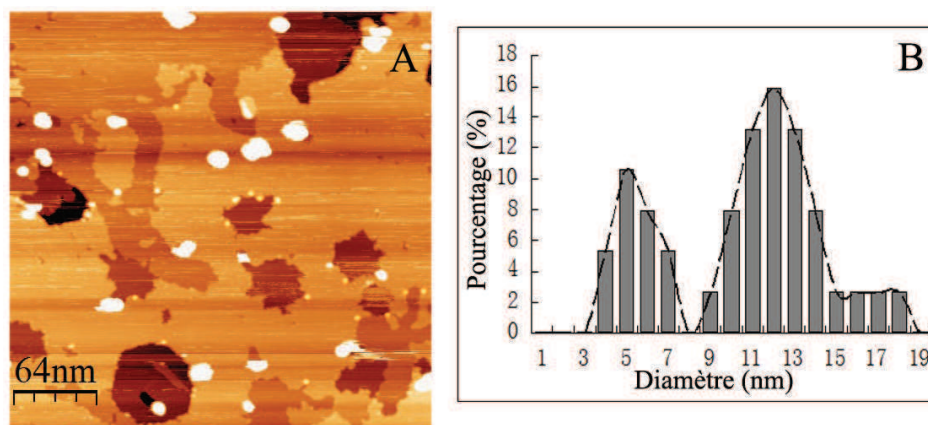


FIGURE 5.5 – Echantillon de HOPG portant 0,15 MC de Pd après un recuit à l'air dans un four à 730 K pendant 10 min.

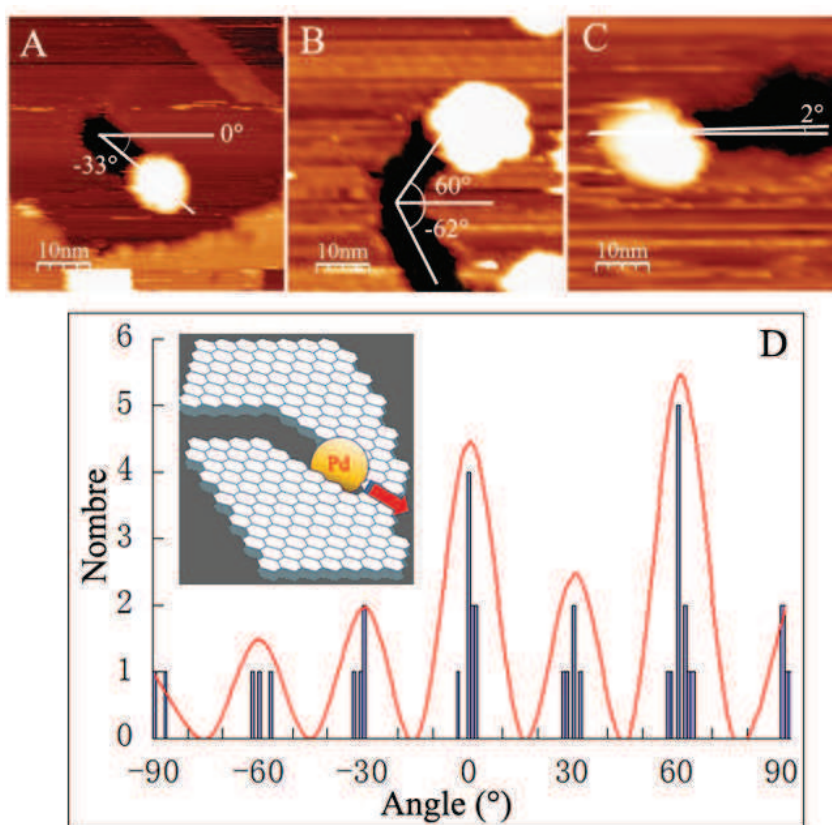


FIGURE 5.6 – Canaux gravés par les NPs de Pd lors de l'oxydation, leur directions suivent le réseau du graphite.

5.2. Réactions en phase gazeuse avec l'oxygène catalysées par le Pd 99

Il semblerait aussi qu'une partie des nanoparticules de Pd, les plus petites, ait disparu de la surface suite à leur évaporation.

Une deuxième modification importante apparaît sur les images STM. On note la présence de tranchées de différentes longueurs, largeurs et profondeurs sur la surface. Elles sont liées à l'oxydation du graphite catalysée par les nanoparticules de Pd. Cette oxydation est induite par la pression partielle d'oxygène présente dans l'air lors du recuit de l'échantillon. Nous pouvons noter que la surface de HOPG est inerte à l'oxygène jusqu'à des températures de l'ordre de 800 K. Ainsi, la présence de nanoparticules de Pd permet l'oxydation de la surface de graphite à plus basse température. Nous reviendrons sur ce point plus loin. Sous l'effet du recuit, ces nanoparticules induisent la formation de canaux à la surface du graphite. Ainsi, les particules se déplacent selon un mécanisme plus complexe qu'une simple diffusion.

Notons que la largeur de chaque canal est équivalente au diamètre de la nanoparticule qui l'a créé (voir **Figure 5.6 A, B et C**). Comme déjà mentionné, dans la section 2.2.2.2, les diamètres mesurés sont apparents à cause de l'effet de la pointe de STM. Puisque les particules sont à l'origine de la gravure de ces canaux comme en attestent leurs positions, on peut mesurer indirectement la largeur réelle d'une nanoparticule de Pd avec l'aide de la largeur de ces canaux. Des mesures statistiques montrent que le rapport entre le diamètre moyen des NPs mesuré D et la largeur moyenne des canaux L vaut $D/L \approx 1,3$. Ce rapport nous permet de corriger nos mesures de diamètres par STM. La profondeur du canal est quant à elle définie par la profondeur du trou ou la hauteur de la terrasse qui lui est associée.

Comme le montre la **Figure 5.6**, dans certains cas les trajectoires des nanoparticules de Pd sont droites et ont des orientations privilégiées. Ces déplacements sont parallèles aux directions du réseau du graphite. La **Figure 5.6 D** donne la répartition des directions repérées lors de la gravure des canaux. Les directions privilégiées correspondent à 60° et 0° . On peut aussi retrouver des formes en étoile gravées après oxydation de la surface de HOPG (comme certaines étoiles dans la **Figure 5.5 A**.) Les branches de ces étoiles correspondent à de petites nanoparticules qui se sont déplacées suivant des directions cristallographiques du graphite puis se sont évaporées.

Les NPs de Pd jouent clairement un rôle clé dans ce processus de gravure, et le mécanisme est illustré dans la **Figure 5.7**. Différentes hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la formation des canaux. Dans la première [78, 79, 80, 81], les étapes du processus de la réaction catalytique d'oxydation sont les suivantes :

- Dissociation des molécules d'oxygène à la surface des nanoparticules de Pd (catalyseur).
- Rupture des liaisons C-C catalysée par le Pd à l'interface Pd-C puis dissolution du carbone dans le métal. Le carbone diffuse ensuite dans ou à la surface des nanoparticules de Pd.

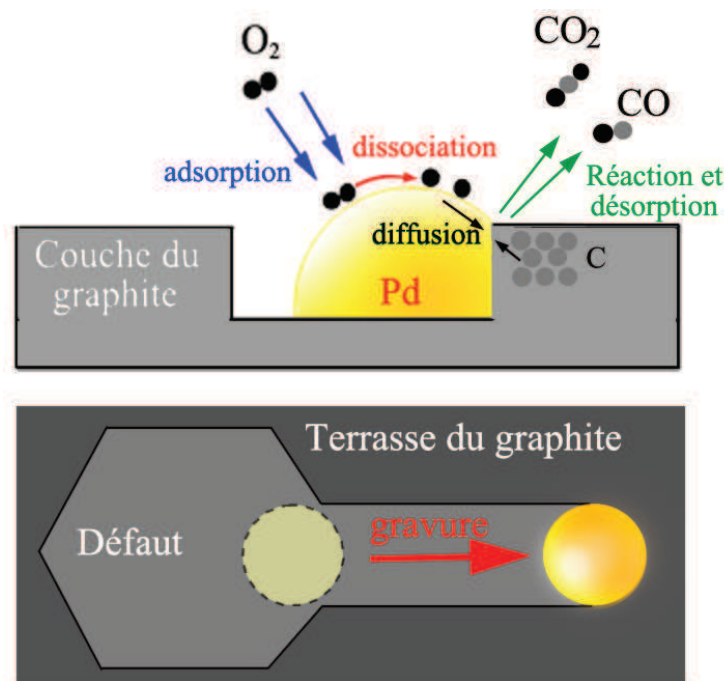


FIGURE 5.7 – Schéma présentant la formation d'un canal dans le graphite par une particule à partir d'un défaut.

-Réaction chimique entre les espèces C et O chimisorbées et formation de CO. Une autre réaction peut avoir lieu entre le C et l'espèce moléculaire O_2 , on obtient alors du CO_2 .

La deuxième hypothèse [82, 83, 84, 85] peut être la suivante :

- Dissociation des molécules d'oxygène à la surface des nanoparticules de Pd.
- Diffusion des espèces O jusqu'à l'interface entre la nanoparticule de Pd et la surface du graphite. Là, l'oxygène va casser les liaisons C-C du graphite.
- Réaction chimique entre les espèces libres C et O chimisorbées pour former des espèces CO et CO_2 .

Ce mécanisme s'adresse aux particules qui sont faiblement liées, comme Au ou Cu.

Notons que la particule reste en contact avec le bord du plan de graphite ce qui explique pourquoi elle se déplace au fur et à mesure de l'oxydation.

5.2.2.2 Oxydation sous $^{18}O_2$

Précautions expérimentales

L'analyse des produits de la réaction de l'oxydation du carbone est souvent gênée par le fait que le O_2 est présent en quantité non négligeable dans les gaz

5.2. Réactions en phase gazeuse avec l'oxygène catalysées par le Pd101

résiduels qui se trouvent dans la chambre à vide. Ainsi, il est difficile de discriminer le CO_2 qui est produit sur l'échantillon par l'exposition à O_2 résiduel de celui produit à partir de l'oxygène amené volontairement sur la surface. Afin d'assurer la source de O_2 , nous utilisons au laboratoire des gaz isotopiques, c'est à dire composés d'un isotope atomique qui pourra être contrôlé.

Le monoxyde de carbone à l'état naturel est composé d'un atome de carbone et d'un atome d'oxygène de masse 16 et se note $C^{16}O$. De même l'oxygène moléculaire naturel est le $^{16}O_2$. La masse totale de ces deux molécules est de 28 et 32 respectivement. Le gaz isotopique dont nous disposons est le $^{18}O_2$. Dès lors, l'oxydation du C peut produire différentes molécules de CO suivant le chemin emprunté par la réaction. Les combinaisons possibles sont passées en revue ci-dessous, en fonction de la masse de la molécule produite.

masse 28 : $C + \frac{1}{2}^{16}O_2 \rightarrow C^{16}O$

masse 30 : $C + \frac{1}{2}^{18}O_2 \rightarrow C^{18}O$

Le CO produit peut ensuite être oxydé par l'oxygène $^{16}O_2$ ou $^{18}O_2$:

masse 44 : $C^{16}O + \frac{1}{2}^{16}O_2 \rightarrow C^{16}O_2$

masse 46 : $C^{16}O + \frac{1}{2}^{18}O_2 \rightarrow C^{16}O^{18}O$; $C^{18}O + \frac{1}{2}^{16}O_2 \rightarrow C^{16}O^{18}O$

masse 48 : $C^{18}O + \frac{1}{2}^{18}O_2 \rightarrow C^{18}O_2$

Chaque chemin possible de la réaction amène à la création d'une molécule de masse différente. Il nous est alors possible de déterminer le processus de la réaction en fournissant au système Pd/HOPG l'oxygène $^{18}O_2$, puis en mesurant la concentration des gaz produits à l'aide d'un spectromètre de masse ayant la résolution suffisante pour séparer les différentes espèces.

Le dispositif de mesure est organisé de la manière suivante : L'échantillon est situé au milieu du réacteur, et est placé à 1-2 mm de l'orifice du sniffeur. L'oxygène moléculaire isotopique ($^{18}O_2$) est introduit directement dans le réacteur à l'aide d'une vanne microfuite. L'échantillon est alors chauffé à une vitesse constante de $2K \cdot s^{-1}$. Les gaz qui désorbent de l'échantillon sont pompés à travers le sniffer, et la pression des différents produits mentionnés ci-dessus est mesurée dans le spectromètre de masse. Les pressions partielles des gaz sont ainsi enregistrées en fonction de la température.

Afin de vérifier que notre dispositif expérimental dispose d'une bonne sensibilité avant chaque manipulation, nous avons varié le flux du gaz d'entrée au cours du temps. De fortes variations de la réponse du spectromètre de masse ont été observées. L'évolution des pressions partielles de $P_{^{18}O_2}$, et des produits $P_{C^{18}O}$, $P_{C^{16}O_2}$ est obtenue à partir de la conversion des courants ioniques $I = 30, 36$ et 48 , mesurés par le spectromètre de masse. Pour chaque masse, le courant mesuré provient de la détection des ions qui ont été générés par l'ionisation puis, dans le cas de notre spectromètre, séparés par un filtre quadripolaire.

Pour finir ce paragraphe, nous allons décrire la méthode que nous avons adoptée pour présenter nos résultats. En effet, il est nécessaire de normaliser les pressions obtenues pour faciliter les comparaisons entre différentes expériences. Cette normalisation s'effectue en deux étapes. Premièrement, les pressions des gaz produits sont divisées par la pression du gaz entrant $^{18}\text{O}_2$, pour éliminer d'éventuelles fluctuations du signal liées à des variations de courant dans le spectromètre. Dans un deuxième temps, les courbes présentant la pression des gaz en fonction de la température sont simplement décalées pour faire coïncider leurs points de départ. Sauf indication contraire, toutes les données ont été traitées de cette manière.

Résultats et discussion

Ainsi qu'il a été mentionné dans le paragraphe précédent, l'oxydation du carbone de HOPG par l'oxygène isotopique peut donner directement du C^{18}O ou du C^{18}O_2 . De plus le C^{18}O peut à son tour être oxydé en C^{18}O_2 . Ce dernier gaz est donc le résultat de deux processus différents. Afin de faciliter l'interprétation des résultats, nous avons donc fait le choix de ne présenter que les données concernant le monoxyde de carbone C^{18}O , donc résultant de la réaction : $\text{C} + \frac{1}{2} ^{18}\text{O}_2 = \text{C}^{18}\text{O}$

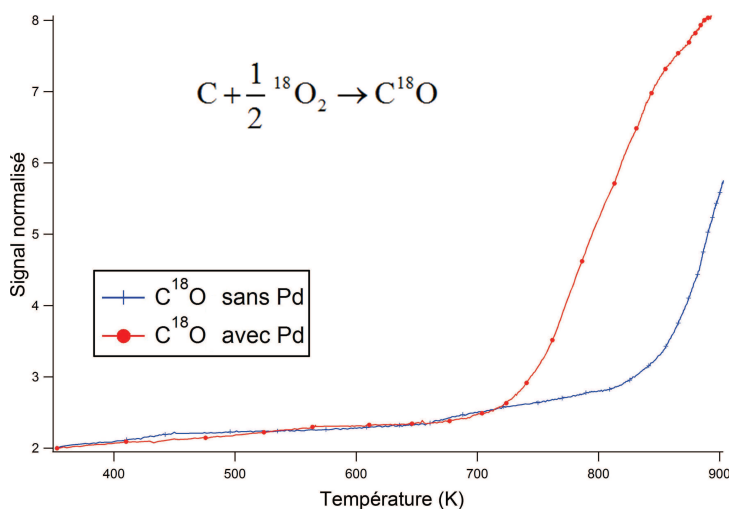


FIGURE 5.8 – Production de C^{18}O mesurée en fonction de la température pour 0,5MC Pd/HOPG

La **Figure 5.8** présente la production de C^{18}O en fonction de la température sous une pression de $^{18}\text{O}_2$ à l'entrée de la chambre de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mbar}$, pour du HOPG pur et du HOPG sur lequel 0,5 MC de Pd a été déposée. En l'absence de Pd, un faible signal de C^{18}O est observé quand la température est inférieure à 800 K. La détection de CO à basse température est sans doute due au dégazage de l'échantillon ou à de faibles réactions à cause de la catalyse parasite par d'autres

5.2. Réactions en phase gazeuse avec l'oxygène catalysées par le Pd103

éléments. Un démarrage très lent de la réaction d'oxydation du C a lieu vers 750K, en accord avec d'autres observations [60]. A partir de 810 K, le taux plus important est lié à l'oxydation du C au niveau des défauts de la surface [65].

Lorsque l'on dépose du Pd sur la surface, on remarque que la production de $C^{18}O$ démarre à 710K plutôt qu'à 810K. Les mécanismes d'oxydation sont donc différents. De plus, vers 900K, alors que l'etching du graphite est déjà très important pour HOPG seul, le signal de $C^{18}O$ est nettement plus intense en présence de Pd. Ces résultats montrent bien l'effet catalytique du Pd pour l'oxydation des plans de graphite. Pour du HOPG pur, l'oxygène est adsorbé en se dissociant sur les lacunes de carbone (voir **Figure 3.19**), alors qu'en présence de Pd, O_2 se dissocie sur les NPs.

5.2.3 L'oxydation du CO

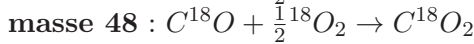
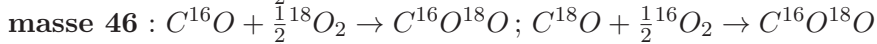
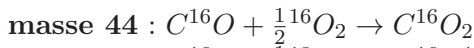
5.2.3.1 Introduction

La combustion du monoxyde de carbone est une des réactions que nous avons testées sur nos échantillons. L'oxydation de CO dans l'air ambiant est toujours incomplète. La réaction ci-dessous permet de réduire au maximum, à l'aide de catalyseurs, les rejets de monoxyde de carbone :



Cette réaction peut être employée dans de nombreux champs d'application, comme par exemple la combustion des gaz d'échappement de voiture, la purification de l'air en espace confiné, ou encore la suppression de CO dans les laser à CO_2 . Cette réaction possède une barrière d'activation E_a élevée pour casser la liaison O-O, étape nécessaire pour oxyder le CO ($\approx 500\text{kJ/mol}$ [86]). De nombreux catalyseurs sont été essayés pour diminuer cette énergie d'activation.

Nos tests de catalyse sur Pd/HOPG ont été effectués à l'EPFL. Nos échantillons sont exposés à de l'oxygène isotopique $^{18}O_2$ et à du CO non isotopique $C^{16}O$. Les produits des réactions concernés par la combustion du CO correspondent aux masses suivantes :



Nous nous intéresserons à l'évolution de la pression de $C^{16}O^{18}O$ qui est le résultat de l'oxydation du $C^{16}O$ par l'oxygène isotopique $^{18}O_2$. Notons que cette molécule peut également résulter de la réaction entre du $C^{18}O$ formé à la suite de l'oxydation de HOPG, et du dioxygène non isotopique résiduel dans la chambre. Cependant nous pouvons négliger cette réaction car la pression d'oxygène résiduel ($P = 10^{-8}$ mbar) est négligeable vis à vis de la pression du gaz isotopique utilisée

($P = 10^{-6}$ mbar).

Avant de présenter les résultats expérimentaux nous souhaitons décrire la réaction d'oxydation du CO sur Pd. Cette dernière suit le mécanisme de "Langmuir-Hinshelwood", présenté dans sa généralité au paragraphe 5.2, et où les deux gaz sont adsorbés simultanément sur la surface du catalyseur. Les différentes étapes sont les suivantes (* signifie que la molécule est adsorbée sur Pd) [87] :



Deux facteurs déterminent l'activité catalytique, l'un est l'activation de la molécule d'oxygène et l'autre est l'énergie d'adsorption de monoxyde de carbone[88]. Pour qu'un catalyseur puisse casser la liaison O-O, une certaine quantité d'énergie est nécessaire car la dissociation présente une barrière d'activation, autrement dit elle est activée par la température [89]. Une fois que l'atome d'oxygène est formé sur Pd, la désorption de l'oxygène ne se produit pas jusqu'à une température élevée (entre 750 et 850 K pour une surface de Pd(111)). Ainsi, la durée de vie d'un atome d'oxygène est longue, alors que celle de CO^* , est limitée [87], car sa température de désorption est de l'ordre de 550K. Ces différents éléments vont nous permettre d'appréhender les différents phénomènes observés sur nos échantillons.

5.2.3.2 Les différentes étapes en fonction de la température

Avant d'être exposés à CO et à l'oxygène, les échantillons sont mis sous vide, l'oxygène est ensuite introduit, puis le CO. Le système Pd/HOPG est alors chauffé, sous pression de gaz constante, à une vitesse de $2K \cdot s^{-1}$.

La **Figure 5.9** (A) montre la quantité de $C^{16}O^{18}O$ produite en fonction de la température pour un échantillon de HOPG pur et un échantillon sur lequel 0,25 MC de Pd a été déposée. Les échantillons sont exposés à CO et O_2 ; les pressions de CO et $^{18}O_2$ valent respectivement $3,5 \times 10^{-7} mbar$ et $7 \times 10^{-8} mbar$, donc la pression de CO est 5 fois plus importante que celle de O_2 . Pour HOPG seul, très peu de $C^{16}O^{18}O$ est émis tant que la température est inférieure à 750 K environ, et provient vraisemblablement d'événements de catalyse parasites dans le réacteur. A partir de 800K, on observe une production importante de CO_2 : le CO gazeux est oxydé grâce à ^{18}O adsorbé sous forme atomique au niveau des défauts de HOPG, en particulier en position "bridge". Il s'agit du mécanisme d'etching secondaire décrit dans le chapitre 3 [60].

5.2. Réactions en phase gazeuse avec l'oxygène catalysées par le Pd105

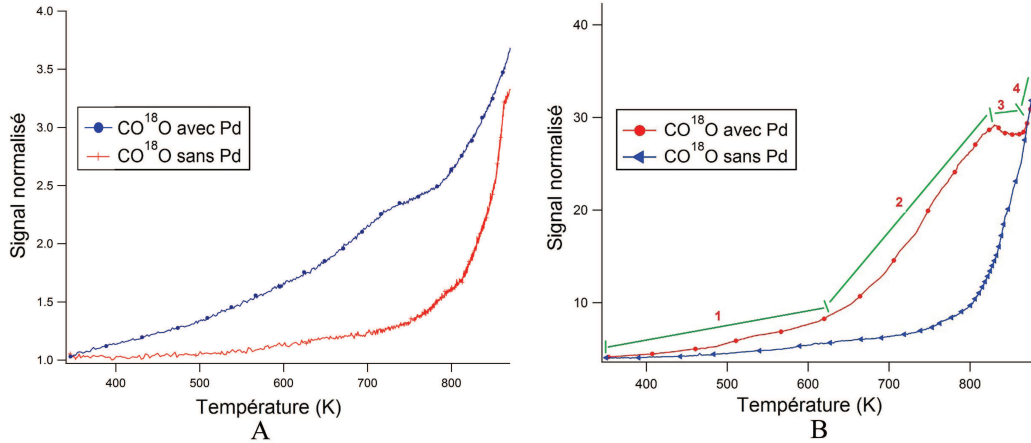


FIGURE 5.9 – Production de $C^{16}O^{18}O$ en fonction de la température pour un échantillon de HOPG pur et un dépôt de 0,25 MC de Pd, pour deux rapports de pression d' O_2 et de CO. (A) $CO : O_2 = 5 : 1$; (B) $CO : O_2 = 1 : 1$.

Par contre, en présence de Pd, la production de $C^{16}O^{18}O$ commence déjà à des températures inférieures à 400K pour augmenter progressivement. A partir de 750 K environ, la pression de $C^{16}O^{18}O$ s'accroît nettement plus rapidement. Ces mesures montrent clairement que la réaction est catalysée par le Pd, puisqu'elle intervient à des températures inférieures à celle existant en l'absence de Pd. A haute température (880 K environ), les deux courbes (mesures réalisées avec et sans Pd) se rejoignent, indiquant que le CO s'oxyde essentiellement au niveau des défauts de HOPG.

L'examen de mesures similaires (**Figure 5.9** (B)), mais cette fois sous des pressions égales de CO et d' O_2 ($P = 1,5 \times 10^{-7} mbar$), permet de mettre en évidence certains des mécanismes mis en jeu. Quatre zones différentes peuvent être distinguées en fonction de la température. A basse température (zone I), on observe la formation de CO_2 : le CO s'adsorbe sur le Pd, ainsi que l' O_2 qui s'adsorbe et se dissocie. La présence d'atomes dissociés d'oxygène et de CO permet la formation de CO_2 . On remarque que la production de CO_2 est plus importante de 620 à 800 K (zone II). Ce résultat est surprenant au premier abord puisque le CO ne peut s'adsorber sur Pd si $T > 550$ K. Cependant il a été montré que pour des températures supérieures, le CO peut s'adsorber sur une surface de Pd(111) ou sur du Pd polycristallin, et former du CO_2 , lorsque des atomes d'oxygènes sont présent non seulement à la surface mais aussi sous la surface du catalyseur. Or l'oxygène, présent au niveau de l'échantillon, pénètre spontanément en subsurface à partir de 600 K [90]. Nous observons donc une forte production de CO_2 . Néanmoins la quantité de CO adsorbé, même en présence d' O_2 en subsurface, diminue avec la température, de même que la quantité d'oxygène en surface, dont la plage de désorption s'étend de 750 à 850 K. C'est pourquoi la pression de CO_2 stagne entre

800 et 950K (zone III). Notons que ce phénomène n'est pas observé lorsque le CO est en excès (**Figure 5.9** (A)), ce qui semble indiquer que c'est plutôt l'adsorption du CO à haute température qui limite la réaction. Enfin, au-dessus de 950 K (zone IV), on retrouve l'oxydation du CO gazeux par l'oxygène atomique présent sur le graphite (etching secondaire).

Ainsi, les mesures d'oxydation du CO montrent que nos échantillons Pd/HOPG ont une bonne réactivité catalytique, et que la réaction a été déplacée de 150 K vers les basses températures par rapport à ceux sans Pd. Comme ils présentent toujours une bonne capacité de catalyse quelles que soient les pressions utilisées, nous avons cherché à mesurer la quantité de CO_2 produite en fonction des pressions des gaz entrants, et de la quantité de Pd présente sur l'échantillon.

5.2.3.3 L'influence de la pression des gaz

Une série d'expériences a été effectuée sur chaque échantillon avec différentes pressions partielles de gaz afin de tester la capacité des NPs à produire le CO_2 .

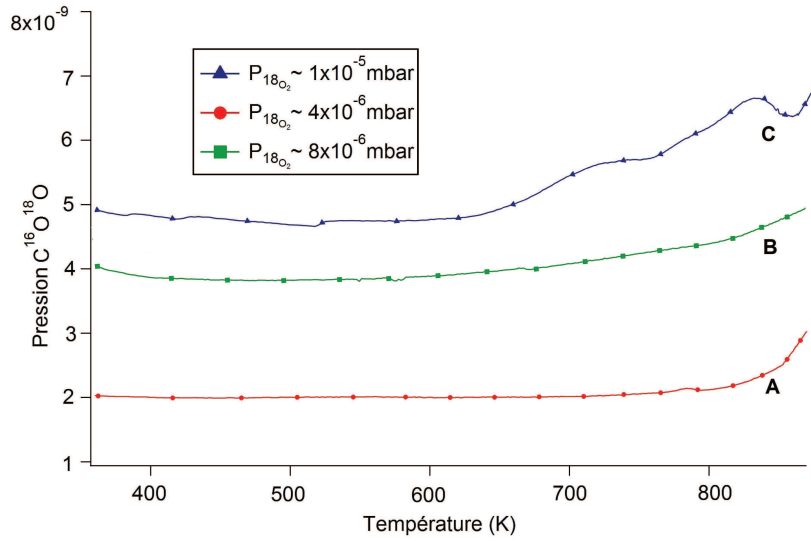


FIGURE 5.10 – Evolution de la pression de $C^{16}O^{18}O$ avec la température pour un dépôt de l'ordre de 3×10^{14} atomes de Pd, exposé à différentes pressions d'oxygène. CO : $O_2 = 5 : 1$.

La **Figure 5.10** présente la pression de CO_2 produit lors de l'oxydation de CO en fonction de la température, et ce pour trois jeux de pressions différents, la pression partielle de CO étant toujours, au niveau de la chambre, le double de celle de O_2 : A ($P_{18O_2} \approx 4 \times 10^{-6} mbar$, $P_{CO} \approx 8 \times 10^{-6} mbar$) ; B ($P_{18O_2} \approx 8 \times 10^{-6} mbar$, $P_{CO} \approx 1,6 \times 10^{-5} mbar$) ; C ($P_{18O_2} \approx 1 \times 10^{-5} mbar$, $P_{CO} \approx 2 \times 10^{-5} mbar$), soit des rapports de pression de 1 : 2 entre A et B, et 1 : 2,5 entre A et C.

5.2. Réactions en phase gazeuse avec l'oxygène catalysées par le Pd107

Le nombre d'atomes de Pd en présence est estimé à 3×10^{14} atomes. Notons que les pressions détectées par le sniffer au début des réactions ne sont pas les mêmes que les pressions au niveau de l'entrée mentionnées ci-dessus. Les pressions mesurées au niveau du sniffer sont respectivement : A ($P_{^{18}O_2} \approx 2 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, $P_{CO} \approx 1 \times 10^{-7} \text{ mbar}$); B ($P_{^{18}O_2} \approx 4,1 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, $P_{CO} \approx 2 \times 10^{-7} \text{ mbar}$); C ($P_{^{18}O_2} \approx 5,5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, $P_{CO} \approx 2,5 \times 10^{-7} \text{ mbar}$), le rapport CO : O₂ est donc plutôt de 5 : 1. Remarquons que sur la **Figure 5.10** la présentation des mesures brutes sur un même graphe comprime les données, ce qui donne l'impression que la quantité de CO₂ produite ne dépend pas de la température tant que $T < 700 \text{ K}$. On constate que le $C^{16}O^{18}O$ produit est relié aux valeurs des pressions, et que les proportions de $C^{16}O^{18}O$ obtenues pour ces trois essais sont de 1 : 2 et 1 : 2,5, ce qui correspond à celles des réactifs.

La **Figure 5.11** présente des mesures similaires, mais pour un échantillon avec une quantité de Pd valant environ $8,5 \times 10^{13}$ atomes, soit 3 fois plus faible que précédemment.

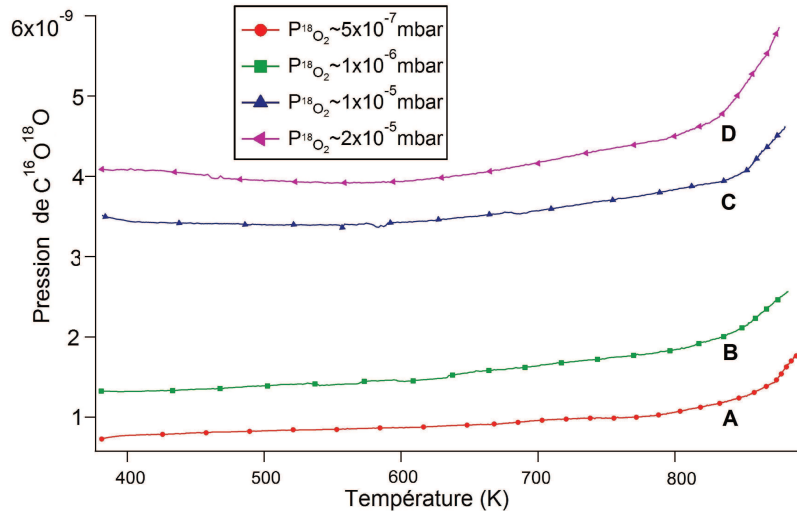


FIGURE 5.11 – Evolution de la pression de $C^{16}O^{18}O$ avec la température pour un dépôt de l'ordre de $8,5 \times 10^{13}$ atomes de Pd, exposé à différentes pressions d'oxygène. CO : O₂ = 5 : 1.

La pression de CO au niveau de la chambre, pour chaque essai, est toujours double de celle de l'oxygène. Les pressions d'O₂ pour les mesures A, B, C, et D valent respectivement $5 \times 10^{-7} \text{ mbar}$, $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$, $1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ et $2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ($3,2 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, $5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, $1 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ et $2 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ pour les pressions mesurées au sniffer), ce qui correspond à des rapports 1 : 2 entre A et B, 1 : 17 entre A et C, et 1 : 40 entre A et D. Les proportions de $C^{16}O^{18}O$ valent 1 : 2 entre A et B, 1 : 5 entre A et C, et 1 : 6 entre A et D, ce qui signifie que la quantité

de CO oxydée n'est pas proportionnelle à la quantité de réactifs, et qu'elle dépend de la quantité de Pd en présence. Lorsque le nombre de sites disponibles pour la catalyse est faible, il faut considérer la capacité des NPs à adsorber les gaz. Dans un premier temps nous allons donc examiner le mécanisme d'adsorption des gaz sur le Pd.

5.2.3.4 Mécanismes d'adsorption à basse température : l'empoisonnement par le CO

Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux réactions à basse température en fonction de la taille des particules. La **Figure 5.12** (A) montre une image STM d'un échantillon déposé à température ambiante par la technique de "pulvérisation cathodique" (ou "sputtering" qui autorise une condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide (cible) sur un substrat). Il est complètement recouvert par des NPs de Pd, dont le diamètre apparent est compris entre 11 et 14 nm, au vu de la distribution représentée dans la **Figure 5.12** (C). Donc leur diamètre réel vaut $9,5 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$, ce qui correspond à des particules comportant environ 10000 atomes. D'après le profil montré en **Figure 5.12** (B), ces particules sont très proches les unes des autres, et la surface de HOPG n'est plus visible.

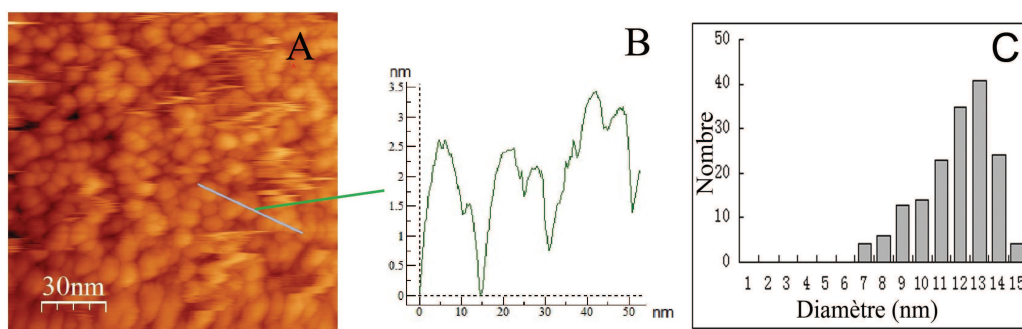


FIGURE 5.12 – Echantillon de Pd/HOPG déposé par pulvérisation. La quantité de Pd est estimée à 1 MC. (A) : Image STM, $U = -0,5 \text{ V}$; $I = 0,5 \text{ nA}$. (B) : Profil des particules correspondant à la ligne bleue dans l'image A. (C) : Distribution des diamètres des NPs.

La **Figure 5.13** présente l'évolution de la pression de $C^{16}O^{18}O$ en fonction de la température pour l'échantillon de la **Figure 5.12**. Les pressions de CO et d' O_2 valent respectivement $1,3 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ et $2,5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$.

Les deux courbes diffèrent par l'ordre d'introduction des gaz. Pour les données représentées en rouge, l'oxygène a été introduit en premier alors que l'échantillon était à 300 K. Ce dernier a ensuite été exposé à CO, puis chauffé à une vitesse de $2 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour la courbe bleue, c'est CO qui est rentré avant O_2 . Différents domaines de température peuvent être mis en évidence :

5.2. Réactions en phase gazeuse avec l'oxygène catalysées par le Pd109

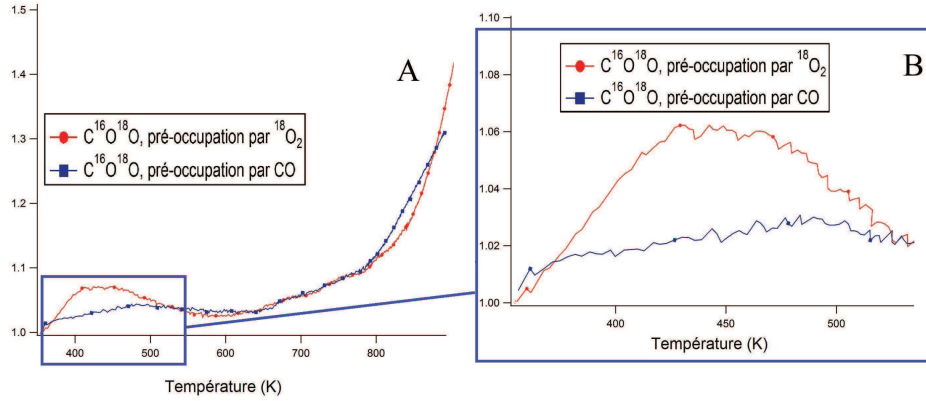


FIGURE 5.13 – (A) : Production de $C^{16}O^{18}O$ en fonction de la température pour 1 MC de Pd déposées par pulvérisation, en introduisant O_2 et CO dans un ordre différent ; (B) : Agrandissement de la zone à basse température de la figure (A).

- $T < 460$ K : On observe une nette production de CO_2 lorsque l'oxygène est mis en premier. Ce dernier s'adsorbe sous forme moléculaire sur Pd à 300 K. Or la liaison est faible, et le coefficient de collage est inférieur à 0,5 [91]. Par conséquent, quand CO est ensuite introduit, de nombreux sites libres peuvent être occupés par CO. Lorsque la température monte, on fournit de l'énergie d'activation permettant la dissociation de O_2 dès 360 K et ainsi, grâce au CO adsorbé sur les NPs, la formation de $C^{16}O^{18}O$. Par contre, si CO est mis en premier, les molécules de CO occupent les sites, avec un coefficient de collage de l'ordre de 0,9 pour cette gamme de température [90]. La quantité d'oxygène adsorbé puis dissocié est donc très basse, ce qui conduit à une formation de CO_2 limitée, comme indiqué par la courbe bleue de la **Figure 5.13**. Il s'agit du phénomène d'empoisonnement au CO.

- $460 < T < 600$ K : Lorsque O_2 est mis en premier (courbe rouge), on constate une nette chute de la production de CO_2 : le coefficient de collage direct de CO diminue fortement à partir de 450 K pour s'annuler à 600 K [90]. Ainsi, même en présence d'oxygène dissocié sur le Pd, la quantité de CO_2 décroît. Si CO est mis en premier (courbe bleue), la diminution de la pression de CO_2 , plus faible que pour la courbe rouge (sachant que la quantité de CO_2 produite est basse dans cette configuration), démarre vers 480 K : CO adsorbé initialement va désorber [17], et peu de CO va pouvoir s'adsorber du fait de la diminution du coefficient de collage, d'où une production limitée de CO_2 .

- $T > 600$ K : On constate qu'à partir de 600 K environ, les deux courbes se rejoignent. En effet le coefficient de collage direct de CO est nul ; O_2 peut donc s'adsorber, et de l'oxygène peut commencer à diffuser en subsurface. Le coefficient de collage réactif est non nul, de l'ordre de 0,03, ce qui permet la production de CO_2 , et ce quel que soit l'ordre d'introduction des gaz.

Il peut être intéressant de comparer les mesures obtenues pour des pressions

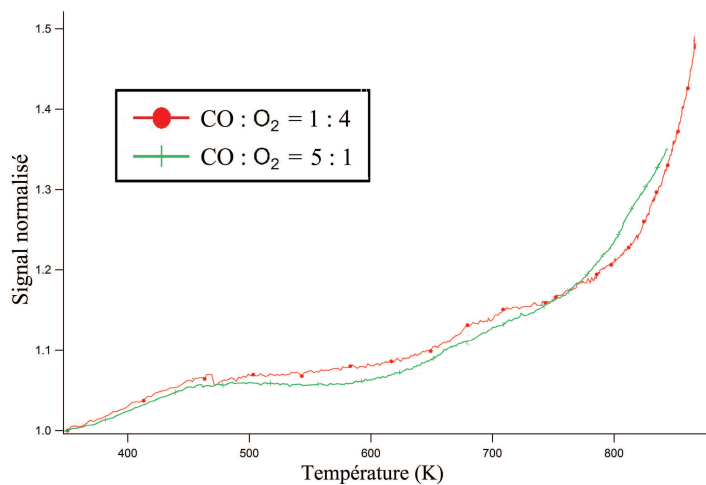


FIGURE 5.14 – Production de $C^{16}O^{18}O$ en fonction de la température pour 1 MC de Pd déposées par pulvérisation, en introduisant CO avant O_2 , pour deux rapports de pression CO : O_2 .

de CO différentes. La **Figure 5.14** présente la quantité de CO_2 produite, toujours pour le même échantillon, pour des rapports de pression CO : O_2 de 1 : 4 (courbe rouge, $P_{CO} = 1,6 \times 10^{-8}$ mbar et $P_{O_2} = 6,8 \times 10^{-8}$ mbar) et 5 : 1 (courbe verte, $P_{CO} = 1,3 \times 10^{-7}$ mbar et $P_{O_2} = 2,5 \times 10^{-8}$). Dans les deux cas CO est introduit en premier. On constate que les résultats obtenus sont très proches pour les deux compositions de gaz. En fait, à basse température, le coefficient d'adsorption de CO dépend très peu de la proportion CO : O_2 [90], les NPs sont empoisonnées par le CO, ce qui aboutit à une faible production de CO_2 . A plus haute température, les mesures sur Pd(111) ont également montré une production de CO_2 équivalente pour des proportions CO : O_2 valant 1 : 4 et 4 : 1 [90]. Ce comportement se retrouve pour nos NPs.

L'empoisonnement au CO à basse température est le comportement attendu pour de grandes particules de taille supérieure à 2700 atomes [92, 93]. Nous allons à présent comparer ces résultats à ceux obtenus pour des particules de taille nettement plus faible.

La **Figure 5.15** présente un échantillon avec 0,25 MC de Pd (A) ; les NPs ont un diamètre moyen apparent autour de 5 nm (B), donc un diamètre réel égal à $3,8 \text{ nm} \pm 0,8 \text{ nm}$, ce qui correspond à environ 900 atomes. Ces particules sont dispersées au niveau des défauts de la surface. Cet échantillon a été soumis aux mêmes mesures que précédemment ; les résultats sont présentés en **Figure 5.16**.

Clairement il n'y a pas de différence suivant l'ordre d'entrée des gaz, ce qui conduit à deux interprétations possibles :

5.2. Réactions en phase gazeuse avec l'oxygène catalysées par le Pd111

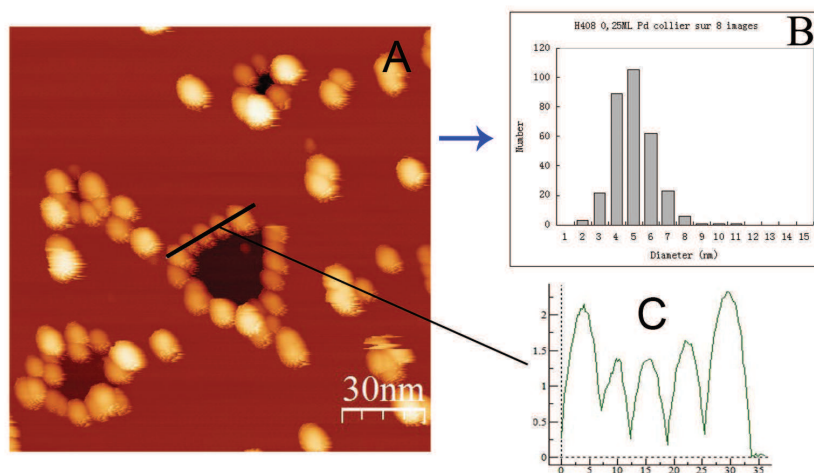


FIGURE 5.15 – Echantillon avec 0,25 MC Pd/HOPG déposées par épitaxie par jets moléculaires. (A) : Image STM, $U = 1,5V$; $I = 0,5 \text{ nA}$; (B) : Distribution des diamètres des NPs ; (C) : Profil des particules.

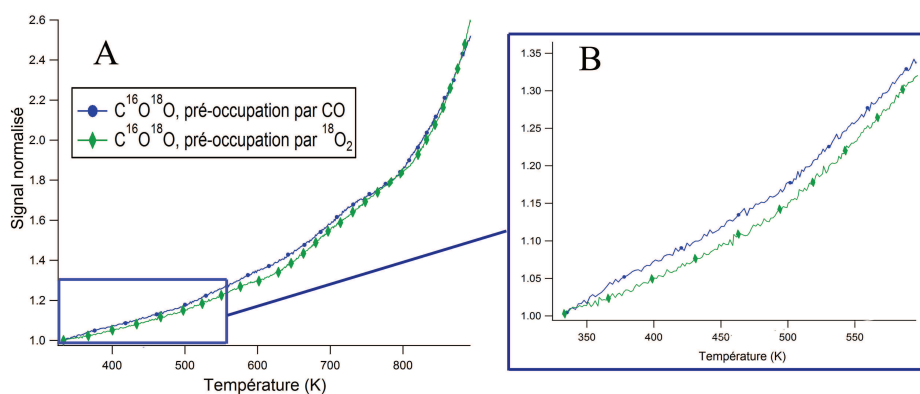


FIGURE 5.16 – Production de $C^{16}O^{18}O$ en fonction de la température pour 0,25 MC de Pd, en introduisant O_2 et CO dans un ordre différent ; (B) agrandissement de la zone à basse température de la figure (A).

- Soit les particules de petites tailles ne sont pas efficaces pour catalyser la réaction, donc le fait qu'il y ait ou non blocage des sites par le CO importe peu puisque la réaction n'a pas lieu.
- Soit il y a production de CO_2 par oxydation, et il n'y a pas d'empoisonnement par le CO lorsque le premier gaz introduit est CO.

Or les résultats de la section 5.2.3.3. ont montré (**Figure 5.11**) que pour un dépôt de 0,25 MC on a production de CO_2 , puisque cette dernière augmente avec la quantité de O_2 introduite. Ceci montre que les particules ont un effet au niveau de la catalyse. D'autre part, d'après la **Figure 5.9**, il est clair que la réaction d'oxydation du CO a lieu même à basse température pour les petites particules. Donc pour $T < 460$ K, les particules de 900 atomes catalysent la réaction. Comme les mesures ne sont pas modifiées lorsque l'ordre d'entrée des gaz est inversée (**Figure 5.16**), nous pouvons en déduire qu'il n'y a pas d'empoisonnement de ces NPs par le CO à basse température, ou tout au moins qu'il est fortement moins marqué que dans le cas des grosses particules. En effet, il semble que sur ces petites particules les molécules de CO ont plus de mal à s'adsorber, ce qui donne un coefficient de collage plus faible que pour les monocristaux de Pd ou les grosses particules. L'oxygène peut donc occuper des sites sur les NPs de Pd, ce qui permet la combustion de CO dès que l'oxygène est dissocié, c'est-à-dire vers 360 K. Ce résultat a été observé pour des agrégats de Pd [87] ainsi que pour des petites particules de l'ordre de 100 atomes [92]. En effet, les sites d'adsorptions sont multiples pour des petites particules, ce qui n'est pas le cas pour un monocristal ou de grandes particules. Donc l'énergie d'adsorption du CO peut prendre différentes valeurs, donc la liaison Pd-CO est plus ou moins forte suivant la position d'adsorption de la molécule sur la particule.

Lorsque la température augmente, la **Figure 5.16** montre qu'il n'y a pas de chute de la pression de CO_2 à partir de 470-490 K, liée à la désorption du CO et à la diminution du coefficient de collage, comme pour les grosses particules. Il se peut que la diffusion en subsurface de l'oxygène soit plus facile pour les petites particules, ce qui favorise la réaction d'oxydation du CO au niveau des NPs, et donc aboutit à une augmentation continue de la production de CO_2 .

Après cette étude principalement focalisée sur l'adsorption des gaz sur les NPs, qui a montré qu'il est indispensable de tenir compte de leur dimension, nous allons étudier en quoi ce paramètre modifie leurs propriétés catalytiques.

5.2.3.5 Efficacité catalytique des particules

L'influence des conditions expérimentales ayant été évaluée (pressions partielles de gaz, température...), nous avons étudié l'activité catalytique pour l'oxydation du CO pour des dépôts de Pd allant de 0,1 à 1 MC. Le mélange réactif est constitué de 5×10^{-9} mbar d'oxygène et $2,5 \times 10^{-8}$ mbar de CO au niveau du sniffer, les températures vont de 640 K à 900 K. Nous avons sélectionné cette gamme de

5.2. Réactions en phase gazeuse avec l'oxygène catalysées par le Pd113

température parce que la production de $C^{16}O^{18}O$ est très importante à partir de 700 K, et que nous pouvons nous affranchir des problèmes d'empoisonnement au CO.

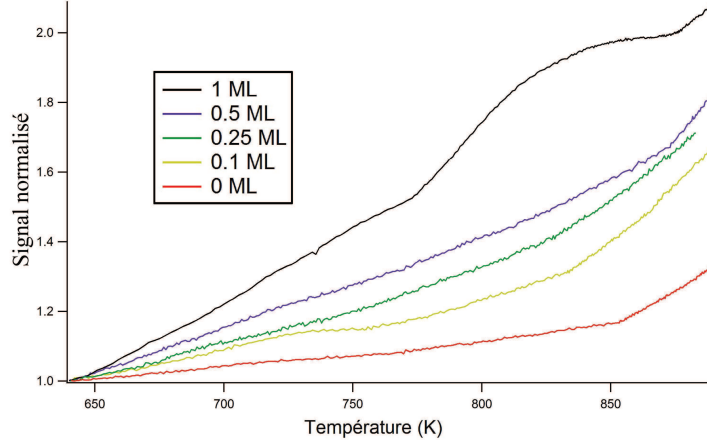


FIGURE 5.17 – Production de $C^{16}O^{18}O$ en fonction de la température pour différentes quantités de Pd déposées (de 0,1 à 1 MC). La courbe rouge correspond au substrat d'HOPG sans Pd.

Ces mesures sont présentées sur la **Figure 5.17**. Cette dernière montre que le signal obtenu pour la plus faible quantité de Pd (0,1 MC) est bien supérieur à la limite de détection donnée par la réactivité résiduelle du substrat (0 MC). Ainsi qu'il a été mentionné plus haut, cette faible production de CO_2 pour 0 MC est liée au dégazage du système ou à l'effet de catalyse parasite d'autres éléments. Selon cette figure, l'augmentation de la quantité de CO_2 produite pour une température donnée est directement liée à l'accroissement de la quantité de catalyseur déposée.

A l'aide des pressions des différents gaz formés à partir de $^{18}O_2$, nous avons déterminé l'efficacité catalytique totale $E_t(T)$ des nanoparticules au cours du chauffage. Nous définissons l'efficacité de la façon suivante :

$$E(T) = \frac{P_{C^{18}O_2} + \frac{1}{2}P_{C^{16}O^{18}O} + \frac{1}{2}P_{C^{18}O}}{P_{^{18}O_2} \cdot e} \quad (5.14)$$

avec

e : épaisseur de Pd déposée (en MC), et $e \neq 0$.

$P_{C^{18}O_2}$: pression partielle de $C^{18}O_2$ à la température T pour une quantité de Pd déposée e .

$P_{C^{16}O^{18}O}$: pression partielle de $C^{16}O^{18}O$ à la température T.

$P_{C^{18}O}$: pression partielle de $C^{18}O$ à la température T.

$P_{^{18}O_2}$: pression partielle de $^{18}O_2$ à la température T.

Comme les NPs jouent le rôle de catalyseur pour la combustion du $C^{16}O$ (formation de $C^{16}O^{18}O$), l'oxydation du carbone de HOPG (formation de $C^{18}O$), et l'oxydation de $C^{18}O$ (formation de $C^{18}O_2$), nous faisons intervenir dans l'expression de l'efficacité totale les pressions de $C^{16}O^{18}O$, $C^{18}O$, et $C^{18}O_2$. Toutes ces réactions faisant intervenir l'oxygène, la somme des pressions des gaz produits est rapportée à la pression de P_{18O_2} . D'autre part, le but étant de relier la capacité des NPs à opérer la catalyse, et puisque la production de gaz est liée à la quantité de Pd sur l'échantillon (**Figure 5.17**), l'efficacité est normalisée par la quantité de Pd déposée, c'est-à-dire au nombre d'atomes. Rappelons en effet qu'une monocouche (MC) correspond à $3,8 \times 10^{15}$ atomes·cm⁻².

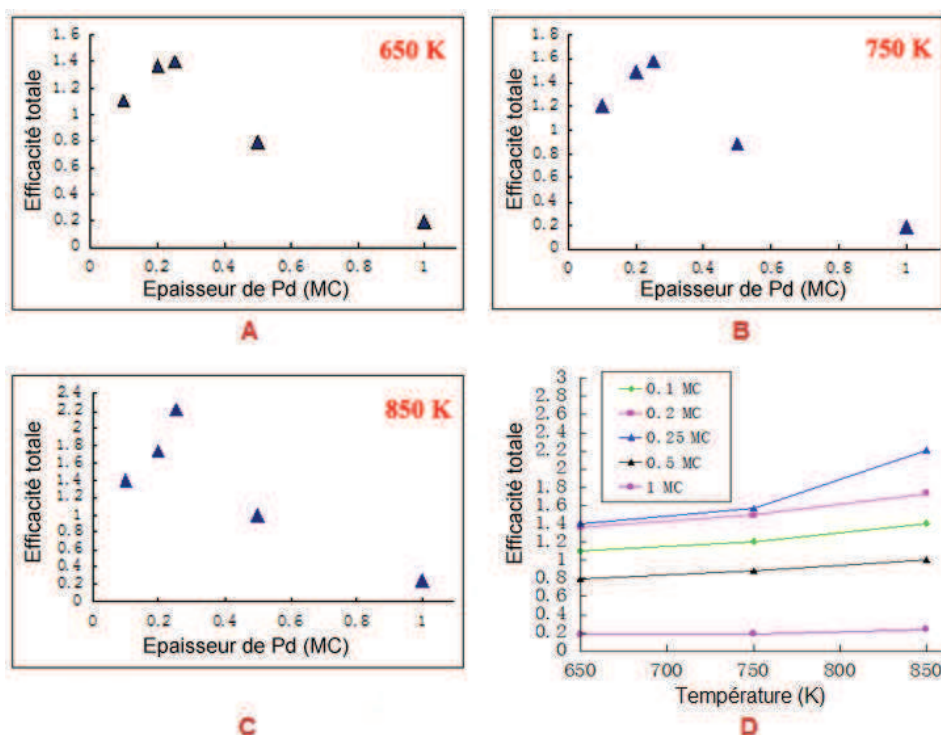


FIGURE 5.18 – Variation de l'efficacité catalytique totale (normalisée par le nombre total d'atomes, voir 5.14) en fonction de l'épaisseur de Pd déposée, pour différentes températures. (A) : 650 K; (B) : 750 K; (C) : 850 K; (D) : efficacité en fonction de la température pour les différents échantillons.

Cette efficacité a été calculée sur chaque échantillon pour des températures valant 650 K, 750 K et 850 K. Les valeurs obtenues ont été regroupées sur la **Figure 5.18** en fonction de l'épaisseur de Pd déposée.

Une vue d'ensemble de l'efficacité pour tous les échantillons en fonction de ces trois températures est montrée en D. Nous remarquons que l'efficacité des NP présente un maximum pour des épaisseurs de l'ordre de 0,25 MC, autrement dit

5.2. Réactions en phase gazeuse avec l'oxygène catalysées par le Pd115

pour de NPs de diamètre moyen 3,8 nm.

Comme nous nous intéressons essentiellement à l'oxydation du $C^{16}O$ introduit dans le réacteur, nous définissons l'efficacité à l'oxydation $E_{ox}(T)$ à partir des pressions de $C^{16}O^{18}O$ et $C^{16}O$:

$$E_{ox}(T) = \frac{P_{C^{16}O^{18}O}}{P_{C^{16}O} \cdot e} \quad (5.15)$$

Cependant seuls les atomes de surface du catalyseur participent à la catalyse, et leur nombre dépend de la forme et de la taille des NPs. Pour calculer l'efficacité des NPs à l'oxydation, nous avons donc normalisé le rapport des pressions par le nombre d'atomes de Pd présents en surface. Pour estimer ce dernier, nous avons considéré que les particules ont la forme demi-sphères. Nous calculons ainsi l'efficacité des nanoparticules pour l'oxydation de $C^{16}O$:

$$E_{ox}^s(T) = \frac{P_{C^{16}O^{18}O}}{P_{C^{16}O} \cdot e} \cdot \frac{d}{2a\sqrt{3}} \quad (5.16)$$

où d est le diamètre moyen des NPs pour une épaisseur donnée et $a = 0,389$ nm correspond au paramètre de maille de Pd.

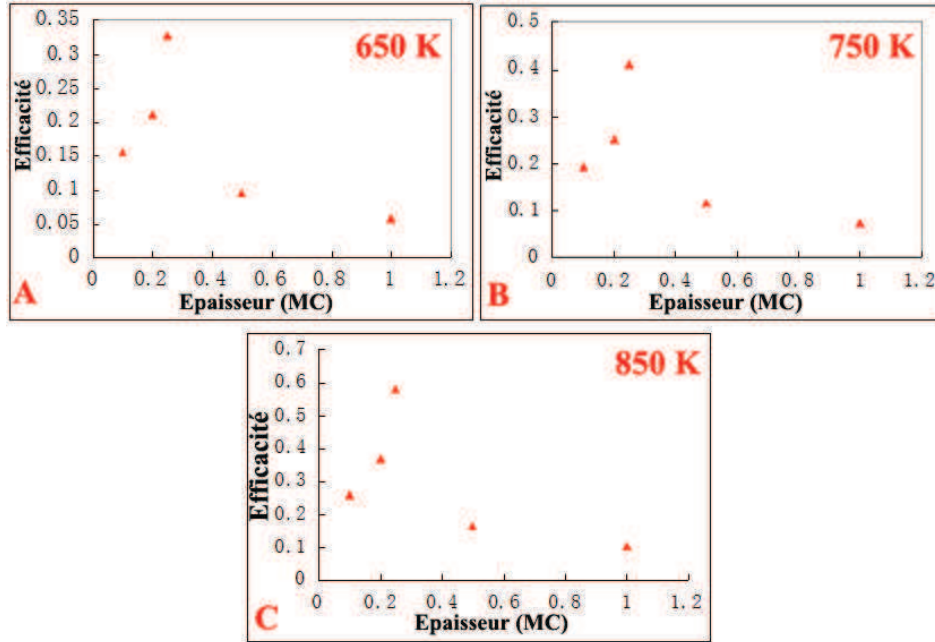


FIGURE 5.19 – Variation de l'efficacité catalytique pour l'oxydation du CO (normalisée par le nombre d'atomes de surface, voir 5.16) en fonction de l'épaisseur de Pd déposée, pour différentes températures. (A) : 650 K ; (B) : 750 K ; (C) : 850 K.

Cette efficacité est présentée en **Figure 5.19** pour les mêmes températures que précédemment. Nous constatons qu'indépendamment du nombre d'atomes de

surface, l'efficacité dépend fortement des dimensions des NPs. Le recouvrement optimal est de 0,25 MC, correspondant à des particules de l'ordre de 4 nm. Il nous faut souligner que ce recouvrement est celui qui nous avait semblé le plus intéressant en ce qui concerne la morphologie du dépôt : les NPs ont une distribution en taille relativement étroite, et les trous dans HOPG sont saturés de NPs. Nous avons montré au chapitre IV que pour des recouvrements supérieurs à 0,25 MC, les NPs ont tendance à être très proches les uns des autres, ce qui peut limiter l'accès d'un certain nombre de sites aux molécules de gaz, diminuant ainsi leur efficacité. De plus les petites particules comportent plus de défauts et de sites différents les uns des autres que les grandes, ce qui facilite la diffusion de l'oxygène en subsurface et permet ainsi l'oxydation du CO. Par contre, l'origine de la diminution de E_{ox}^s pour les très petites particules (moins de 3 nm) reste encore à éclaircir.

5.2.3.6 Stabilité des échantillons

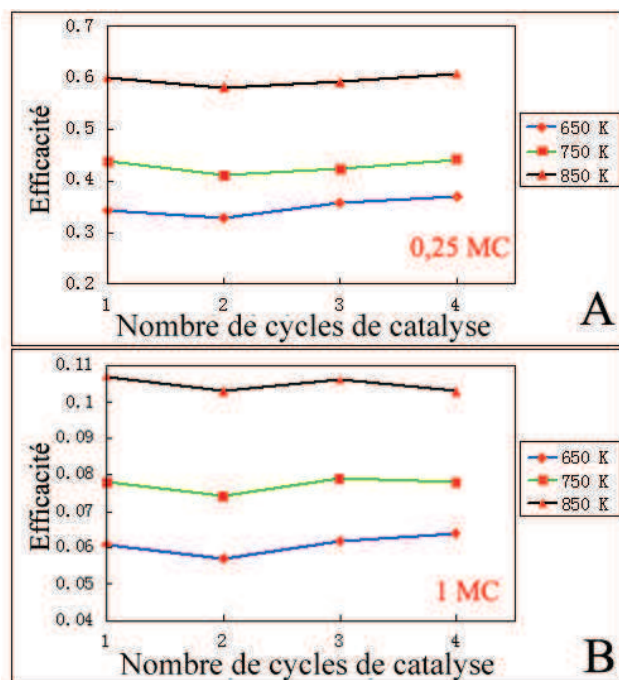


FIGURE 5.20 – Efficacité catalytique en fonction du nombre de cycles d'oxydation du CO pour différents recouvrements en Pd (A) : 0,25 MC, (B) : 1 MC.

Tous les échantillons ont été utilisés plusieurs fois pour la catalyse de l'oxydation de CO, ce qui donne l'occasion de tester l'activité des NPs de Pd après plusieurs cycles d'utilisation. En effet l'intérêt d'un catalyseur est de pouvoir être réutilisé. La **Figure 5.20** présente l'activité des NPs en fonction du nombre de cycles d'oxydation du CO, et ce pour 650 K, 750 K et 850 K. Les graphes A et B correspondent à des particules de diamètre réel moyen égal à $3,8 \text{ nm} \pm 0,8 \text{ nm}$ et

à $9,5 \text{ nm} \pm 1,2 \text{ nm}$ respectivement.

Cette figure montre que l'activité du Pd ne décroît pas lorsqu'il est utilisé 2,3 ou 4 fois. Autrement dit, les NPs ne sont pas désactivées. Une possible désactivation peut être liée à la formation d'un dépôt de carbone, ou à l'oxydation de la surface. Par exemple, une perte d'efficacité liée à la formation de C a été observée sur des NPs de Pd déposées sur Al_2O_3 et exposées à du CO seul [94]. D'autre part, des NPs déposées sur Fe_2O_3 (diamètre 7 nm) subissent une oxydation qui diminue leur activité catalytique lorsque la proportion de CO dans le mélange O_2/CO est inférieure à 50% [95]. Cependant, l'oxyde ne peut se former si la composition des gaz est riche en CO, soit supérieure à 65%, car le CO tend à réduire l'oxyde de Pd. Dans nos mesures la fraction de CO est de 80%, ce qui exclut la formation d'un oxyde de Pd du type PdO. De plus, la formation de l'oxyde est liée au fait que le support utilisé est Fe_2O_3 . Lorsque Pd est déposé sur Al_2O_3 , des particules de 5,5 nm ne sont pas désactivées, même en atmosphère riche en oxygène [92]. Néanmoins, une baisse de l'efficacité catalytique pour un mélange de gaz riche en O_2 a été observée pour Pd/ Al_2O_3 sur des NPs de faibles dimensions (1,8 nm), et à des températures inférieures à celles de nos mesures (moins de 475 K).

En conclusion, il est clair que l'oxydation du CO est gouvernée par plusieurs paramètres, tels que la température, la taille des particules, ou le type de support utilisé.

5.3 Activité catalytique de Pd/HOPG pour la réaction Heck

5.3.1 Généralités sur la réaction de Heck en présence d'un catalyseur homogène au Pd

La réaction de Heck, initialement découvertes indépendamment par Mizoroki en 1971[96] et Heck en 1972[97] permet la vinylation d'halogénures d'aryles (ou arylation d'oléfines) en présence d'un catalyseur homogène (soluble) à base de Pd(0). La **Figure 5.21**[98] est un exemple de la réaction de Heck, entre un dérivé halogéné insaturé ou plus rarement un triflate insaturé avec un alcène en présence d'une base et d'un catalyseur au palladium pour former un alcène disubstitué. Cette réaction est devenue un des outils de base du chimiste organicien, puisqu'elle représente souvent une étape clé dans la synthèse des molécules très complexes.

Cette réaction est très facile à mettre en oeuvre, elle ne nécessite pas de travailler en atmosphère d'argon et se fait dans des conditions douces. La réaction peut être soit intramoléculaire, soit intermoléculaire. Le mécanisme est illustré dans la **Figure 5.22** [10].

Le cycle catalytique du couplage de Heck comporte trois étapes distinctes :

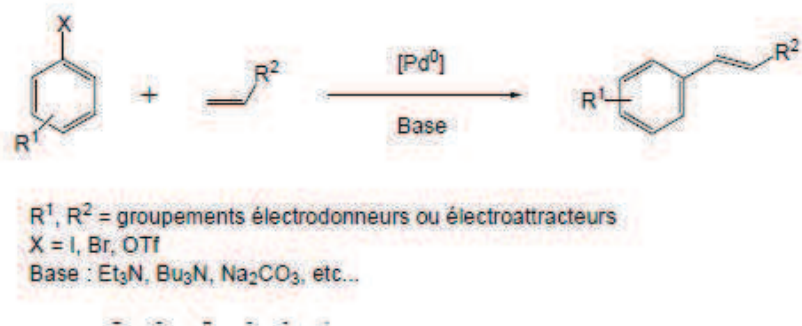


FIGURE 5.21 – Le couplage de Heck [98].

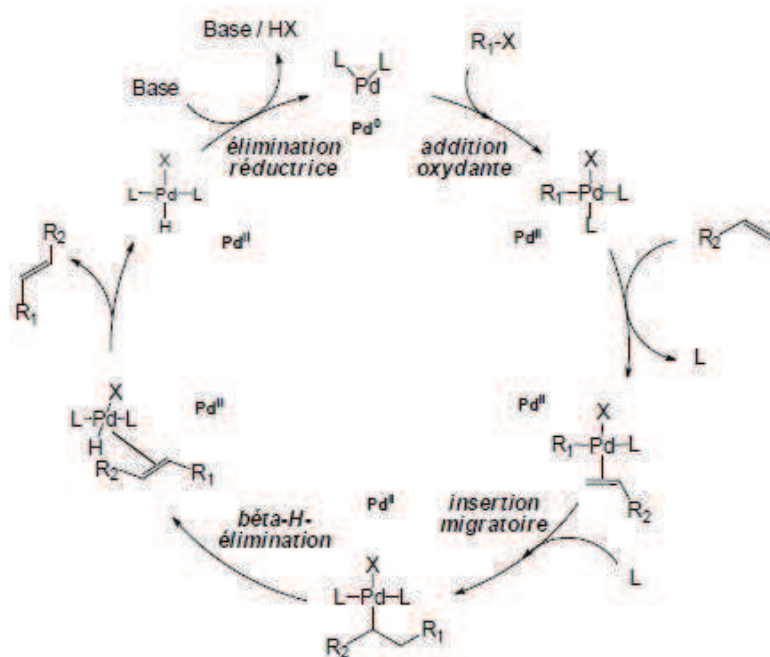


FIGURE 5.22 – Le mécanisme de la réaction du couplage de Heck.[10]

- Le cycle catalytique généralement admis commence par une addition oxydante du catalyseur (palladium) $Pd^{(0)}$. C'est un processus concerté dans lequel la rupture de la liaison C-halogène est pratiquement simultanée avec la formation des liaisons métal-C et métal-halogène.
- L'insertion migratoire est l'étape permettant la formation de la nouvelle liaison C-C.
- La dernière étape du cycle de Heck correspond à la libération du produit, suite à une β -élimination, menant régiospécifiquement à l'alcène disubstitué. Le catalyseur au Pd est quant à lui régénéré et peut être réintégré au cycle catalytique.

Les iodures d'aryle sont les plus réactifs vis-à-vis de l'addition oxydante sur le Pd^0 . Les bromures sont plus difficiles à activer mais restent quand même assez réactifs si on les compare aux chlorures qui ont plus rarement été couplés, alors que ce sont les plus intéressants car les moins coûteux.

5.3.2 La réaction de Heck en présence d'un catalyseur hétérogène au Pd

Comme nous l'avons vu précédemment, la réaction de Heck opère traditionnellement en présence d'un catalyseur soluble (homogène) au Pd qui ne peut donc pas être réutilisé. Le principe de développement durable pousse à la mise au point de procédés qui minimisent les quantités de réactifs ou de catalyseurs utilisés. Un des grands défis actuels de la chimie est donc de développer des catalyseurs hétérogènes et réutilisables, qui conserveraient ou augmenteraient le potentiel synthétique des catalyseurs homogènes, mais que l'on pourrait aisément récupérer en fin de réaction, puis réutiliser de nombreuses fois. Le développement de tels catalyseurs hétérogènes permettrait alors de réduire la quantité de métal résiduelle tant dans les produits de réactions que dans les rejets, ce qui épargnerait en plus au chimiste de nombreuses étapes de purification souvent fastidieuses. Par ailleurs, la mise au point de catalyseurs réutilisables permettrait aussi de réduire les coûts de synthèse étant donné que le kg palladium coûte en moyenne plus de 15000 euros.

Une voie possible consiste à déposer le catalyseur sur un support. Ainsi les différentes familles de catalyseurs hétérogènes au Pd organique ou inorganique se distinguent les unes des autres par la nature de leur support, par le procédé par lequel le palladium a été fixé à ce support, et par leur efficacité relative pour une réaction donnée. Dans le but de développer de nouveaux catalyseurs hétérogènes au palladium performants, le chimiste de synthèse a besoin de connaître quels sont les facteurs déterminants de l'activité catalytique : morphologie du catalyseur, densité et la taille de NPs... Le système Pd/HOPG est un candidat idéal pour avoir accès à ces informations. Notre voie de préparation de Pd/HOPG a donné des échantillons présentant des caractéristiques intéressantes : la quantité déposée est faible, la densité et la dispersion des particules de Pd est contrôlée.

Le mécanisme exact de cette réaction, lorsque le palladium est fixé sur un support, reste méconnu, mais plusieurs hypothèses ont été proposées [99]. Celle qui paraît la mieux acceptée, et concerne nos échantillons, est celle qui suggère un mécanisme quasi-homogène. Selon cette hypothèse, le palladium se décroche du support lors de l'addition oxydante pour libérer l'espèce organo-palladiée. Le cycle se poursuit en solution, puis, après élimination, le palladium s'accroche à nouveau sur la surface du support [100].

5.3.3 Réaction de Heck en présence de Pd/HOPG

L'activité catalytique de Pd/HOPG pour la réaction de Heck a été mesurée à l'IS2M par J.M. Becht. Le type de réaction de Heck utilisé est illustré dans la **Figure 5.23**, où l'iodobenzène et l'acrylate de méthyle sont employés comme substances modèles dans un mélange 2 :1 de toluène et de DMF (Diméthylformamide).

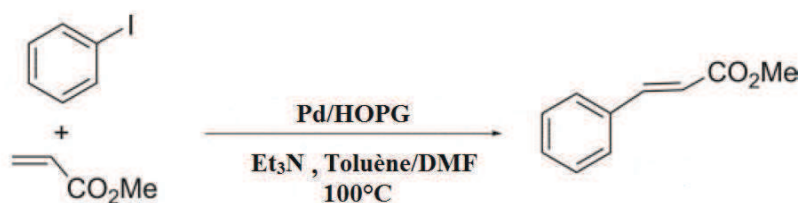


FIGURE 5.23 – Réaction de Heck utilisée pour déterminer l'activité catalytique de Pd/HOPG.

La réaction de Heck a été réalisée de la manière suivante :

- Le ballon de réaction est d'abord lavé à HCl à chaud pour éliminer d'éventuelles traces de Pd résiduelles, puis à l'eau et à l'acétone.
- Une solution d'iodobenzène est préparée, comportant 2,0 équiv. d'acrylate de méthyle et 1,2 équiv. d' Et_3N dans l'acétonitrile (un équivalent (1,0 équiv.) est défini comme la masse en grammes d'une substance qui peut réagir avec $6,022 \times 10^{23}$ électrons.).
- L'échantillon Pd/HOPG est ajouté.
- Le ballon est dégazé deux fois sous atmosphère d'argon.
- Le milieu réactionnel est chauffé à 100°C sans agitation magnétique.
- Après retour à température ambiante, le catalyseur Pd/HOPG est délicatement prélevé avec une pincette.
- Le milieu réactionnel est ensuite lavé avec une solution saturée en chlorure de sodium, séché sur MgSO_4 , filtré et concentré sous vide. Le brut réactionnel est finalement purifié par chromatographie-flash sur gel de silice, puis l'alcène obtenu est séché sous vide (0,1 mbar).
- La masse de produit à la sortie est pesée puis le rendement de la réaction est calculé. Ce rendement est le rapport de la masse de produit obtenu sur la masse

totale de produit que l'on obtiendrait dans le cas d'une conversion totale.

Les résultats montrent qu'en présence de seulement moins de 10 $\mu\text{equiv.}$ de Pd supporté, l'alcène attendu est obtenu. Ce résultat est remarquable puisque des quantités de Pd de 5 à 50 mequiv. sont traditionnellement utilisées pour catalyser la réaction de Heck [101, 102, 103]. Nos échantillons de Pd/HOPG démontrent une bonne réactivité avec une quantité de Pd mille fois inférieure à celle dans la littérature.

Le rendement maximum obtenu en alcène en fonction du nombre d'atomes de Pd est donné dans la **Figure 5.24**. Le rendement augmente avec le nombre d'atomes de Pd, mais la relation n'est pas linéaire. Les trois échantillons comportant la même quantité de Pd présentent un rendement similaire. L'échantillon présentant 1,3 fois plus de Pd conduit à un rendement deux fois supérieur. Le cinquième échantillon contenant 8 fois plus de Pd donne un rendement maximum de 68%, ce qui est seulement 4,5 fois plus grand que pour les trois premiers échantillons. Ce comportement est difficile à expliquer, car le mécanisme reste inconnu.

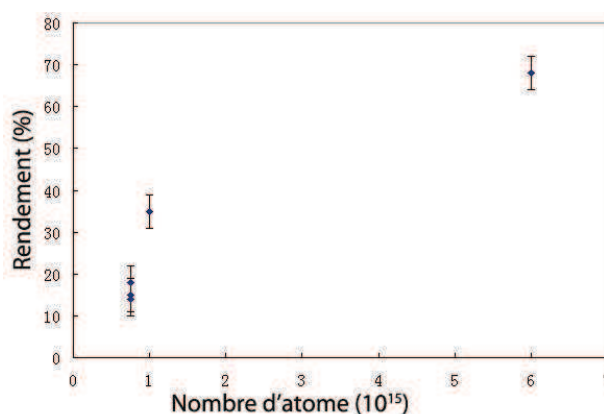


FIGURE 5.24 – Rendement d'alcène en fonction du nombre d'atomes de Pd présents sur le support d'HOPG.

Nous avons ensuite réalisé un suivi cinétique de la réaction. Quatre échantillons comportant $0,75 \times 10^{15}$ atomes de Pd sont mis en présence d'iodobenzène, d'acrylate de méthyle et de Et_3N respectivement pendant 0 h, 4 h, 20 h et 90 h (**Tableau 5.1**).

Après 1 h de réaction, aucun produit n'est détecté. Entre 4 h et 90 h de réaction, le rendement n'évolue plus et se stabilise entre 15% et 18%. En contrôlant la plaquette de Pd/HOPG après la réaction de Heck par STM, nous avons constaté que les NPs ont été arrachées de la surface au cours de la catalyse, et qu'un très

Echantillon	Nombre d'atome (10^{15})	Temps de réaction (h)	Rendement (%)
H522	0.75	1	0
H526	0.75	4	18
H527	0.75	20	15
H528	0.75	90	15

TABLE 5.1 – Rendement en fonction du temps de réaction.

faible nombre de NPs résiduelles sont observées. Toutes ces informations indiquent que le Pd participe à la catalyse en se détachant du support et en passant dans le milieu réactionnel. Après catalyse, les atomes de Pd ne se redéposent plus sur le support comme considéré dans l'hypothèse.

Des travaux sont en cours à l'IS2M pour trouver les conditions d'élaboration des échantillons (préparation du support, température du support pendant le dépôt) et de réaction (fixation de l'échantillon dans le milieu de réaction, conditions réactionnelles) qui vont permettre d'améliorer l'ancrage des NPs sur HOPG.

Conclusion

La thèse est composée de différentes parties concernant la morphologie, la stabilité et la réactivité de NPs métalliques déposés sur des surfaces d'HOPG pré-structurées. Ce travail de thèse a été réalisé en collaboration avec l'équipe de W. Harbich à l'EPFL et J.M Becht de l'IS2M. La microscopie à effet tunnel a permis de réaliser des mesures topographiques des surfaces. Nous avons ainsi caractérisé les substrats d'HOPG après les avoir pré-structurés, ainsi que l'emplacement et la taille des nanoparticules de Pd sur ces surfaces.

Concernant la préparation des substrats, deux méthodes ont été utilisées : soit l'implantation d'agrégats d'or suivie par un recuit ($T \approx 650^\circ \text{ C}$) sous O_2 ($P_{O_2} \approx 80 \text{ mbar}$), soit le bombardement de CO_2 puis l'oxydation à l'air ($T \approx 580^\circ \text{ C}$). Après cette étape de création de cratères, les substrats nano-structurés comportent des trous nanométriques dont la densité, le diamètre et la profondeur sont bien définis. La densité surfacique de trous optimale a été calculée afin de maximiser la longueur totale de bord de trous[23], un diamètre moyen d'environ 10 nm constitue la taille idéale. Les mécanismes intervenant durant l'agrandissement des défauts ont été étudiés avec l'aide du STM. Le diamètre d'un trou est influencé non seulement par la durée et la température de recuit, mais aussi par sa nature avant l'ouverture (de type "lacune" ou "protubérance") et sa profondeur. Les substrats préparés à l'EPFL par l'implantation d'or ont une bonne homogénéité en taille des trous, mais le taux d'ouverture est faible (10%). Par comparaison, ceux fabriqués par le bombardement de CO_2 dans notre groupe présentent un taux d'ouverture bien supérieur (40%), mais l'homogénéité des trous est moins bonne que par la première méthode. Un lien entre la profondeur et le diamètre des trous a été observé sur tous nos substrats, du fait de la corrélation entre la vitesse de croissance du diamètre et la profondeur des trous. Pour des trous de profondeur une à cinq monocouches, la vitesse d'extension des trous augmente respectivement d'un facteur 1,5; 2,2; 3,0; et 3,5. Cela peut être expliqué par un effet de "couche adjacente" qui augmente la probabilité d'oxydation du carbone le long du bord. Lors de l'extension des trous, la forme de ces derniers est d'abord irrégulière, puis hexagonale, et enfin circulaire. Elle est déterminée par la structure cristallographique du réseau de graphite.

Le dépôt de Pd est ensuite effectué à température ambiante par MBE sous ultra-vide ($P \approx 1 \times 10^{-9} \text{ mbar}$). Le faible taux, $t \approx 0.01 \text{ nm/min}$, permet de contrôler facilement la quantité de Pd déposée; l'unité de quantité utilisée est la monocouche

(MC), qui correspond à la densité atomique de surface du graphite. La nucléation et la croissance des nano-particules de Pd s'opère au bord des trous, où il y a des liaisons pendantes. Deux modes de croissance des particules ont été mis en évidence (NPs "isolées" ou en "collier"), qui dépendent de la taille des trous où s'accrochent les NPs. Généralement, les NPs "isolées" ont un diamètre plus important que celles en "collier"; le rapport de diamètre "isolé"/"collier" diminue avec l'augmentation de la quantité de Pd déposée. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux dépôts de 0.25 MC, car c'est la quantité qui approche la limite de saturation des sites de croissance. Avant saturation, le nombre de NPs est lié à la quantité déposée, les NPs sont sphériques. Ensuite, les NPs croissent perpendiculairement au bord des trous et en hauteur, et leur forme devient ovale. La stabilité thermique des NPs a été testée après dépôt; les NPs résistent à un recuit jusqu'à 750 K sans changer de densité ni de taille.

Les échantillons ont été préparés afin d'envisager des applications en catalyse. Des mesures de catalyse de la combustion du CO ont été faites à l'EPFL en fonction de la température, avec l'aide de la spectroscopie de masse (MS) et de l'isotope 18 de l'oxygène. Une très bonne réactivité des échantillons a été obtenue, le démarrage de la combustion du CO sur le système Pd/HOPG démarre 150 K plus tôt que sur HOPG propre. Le CO et l'O₂ s'adsorbent sur les NPs, et l'oxydation du CO se déroule selon le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. L'énergie d'adsorption du CO est plus importante que celle de O₂, pour cette raison, un effet d'empoisonnement au CO est observé sur les grandes NPs (diamètre 9 nm) lorsque les sites du Pd sont d'abord occupés par CO. Ce comportement est limité dans le cas des petites NPs, ce qui peut s'interpréter par un affaiblissement de la liaison CO-Pd. L'efficacité catalytique des NPs est maximale pour un dépôt de 0.25 MC, ce recouvrement est également le recouvrement optimal en terme de morphologie des NPs. La stabilité des échantillons a été vérifiée pour plusieurs cycles de catalyse.

Nos échantillons de Pd/HOPG ont été testés pour catalyser la réaction de Heck. Ils montrent une bonne réactivité avec une quantité de Pd mille fois plus faible que dans la littérature. Cependant les NPs ne sont pas stables sur la surface, qui est plus ou moins "détruite" après la réaction, dont le mécanisme reste encore inconnu.

Les perspectives :

Le travail sur la croissance des NPs de Pd déposées sur HOPG pré-structuré doit être poursuivi. En particulier le mécanisme de la croissance des NPs dans des trous très profonds n'est pas encore connu : les NPs préfèrent-elles croître verticalement ou le long du bord s'il y a suffisamment d'espace dans la direction Z? Est-ce que la stabilité des NPs sera améliorée si le dépôt est effectué en chauffant le substrat ?...

Il y a aussi des problèmes à résoudre pour la catalyse de la réaction de Heck. Il

faut trouver une meilleure technique de fixation de l'échantillon dans le milieu de réaction afin de protéger la surface. Il s'agira également de comprendre à l'avenir le mécanisme de réaction, afin d'être en mesure de limiter la disparition du Pd du substrat. La stagnation du rendement à partir de 4 heures de réaction reste à expliquer, en particulier en terme de désactivation ou d'empoisonnement des NPs. D'autre part, est-ce qu'il aura d'autres applications potentielles ? Il sera intéressant d'avoir des réponses à ces questions.

A.1 Porte-pointes

La pointe est sertie dans un support de pointes muni d'un aimant. Ce support est logé dans un porte-pointes à double-étage (**Figure A.1**). On peut ainsi transférer la pointe en toute sécurité d'une chambre à l'autre et la placer au niveau du STM. Le transfert final de la pointe sur le scanner du STM est effectué grâce à l'aimant situé sur le support.

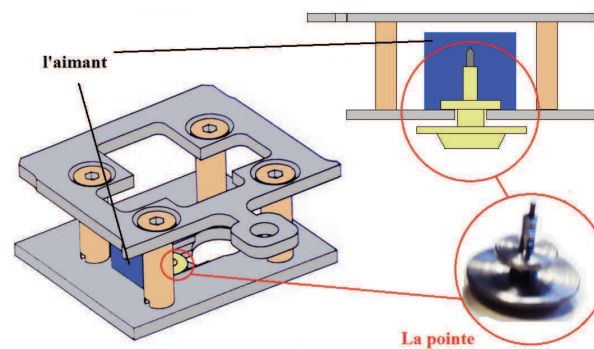


FIGURE A.1 – Porte-pointes

A.2 Systèmes de stockage

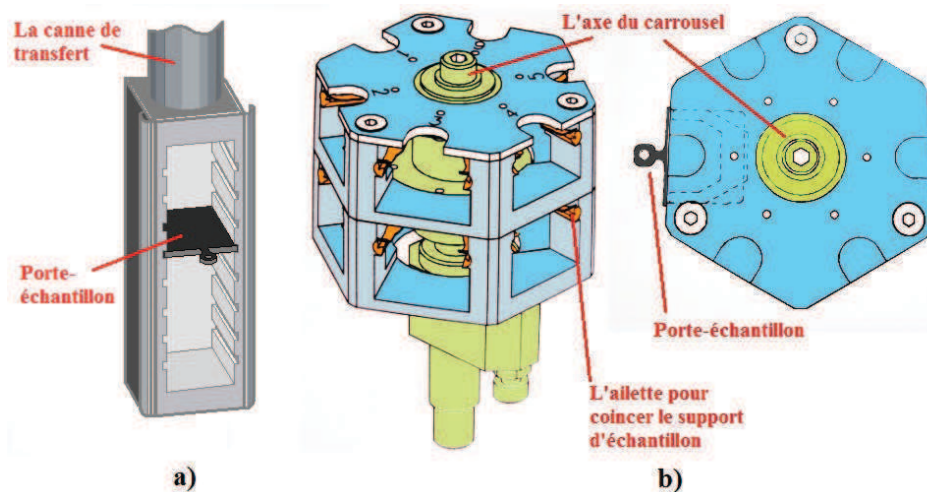


FIGURE A.2 – Deux types de stockage d'échantillon et de pointe

Dans le but de minimiser la fréquence de mise à l'air des chambres UHV, nous disposons de trois systèmes de stockage pour les porte-pointes et les porte-échantillons. Un dispositif avec 8 " tiroirs " (numéro 1 dans la figure 2.3) se trouve dans le sas d'introduction tandis que deux carrousels à double étage (numéro 2 dans la figure 2.3) sont placés, l'un dans la chambre STM, et l'autre dans la chambre de préparation des pointes (**Figure A.2**).

Le support à tiroirs **a)**, est fixé à l'extrémité de la canne de transfert du sas à la chambre de préparation des pointes. Les deux carrousels, comportant chacun 12 places, **b)** sont installés sur des passages en translation qui donnent la possibilité de choisir l'un ou l'autre des étages de stockage.

A.3 Pince de transfert Omicron

La **Figure A.3** montre la pince de type "push-pull" qui est montée sur la canne de transfert qui traverse la chambre de préparation des pointes et la chambre intermédiaire, pour aboutir dans celle du STM.

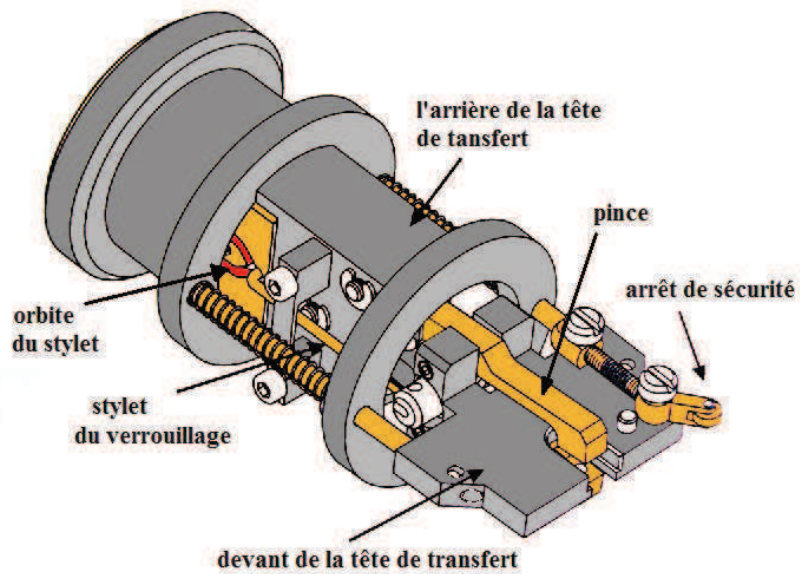


FIGURE A.3 – Pince de système "push-pull"

On dispose également de deux pinces de type "wooble stick" qui permettent de manipuler les porte-pointes et les porte-échantillons. Celle se trouvant dans la chambre STM est perpendiculaire à l'axe de translation (**Figure A.4**). La seconde, dans la chambre de photoémission, est dans l'axe de translation.

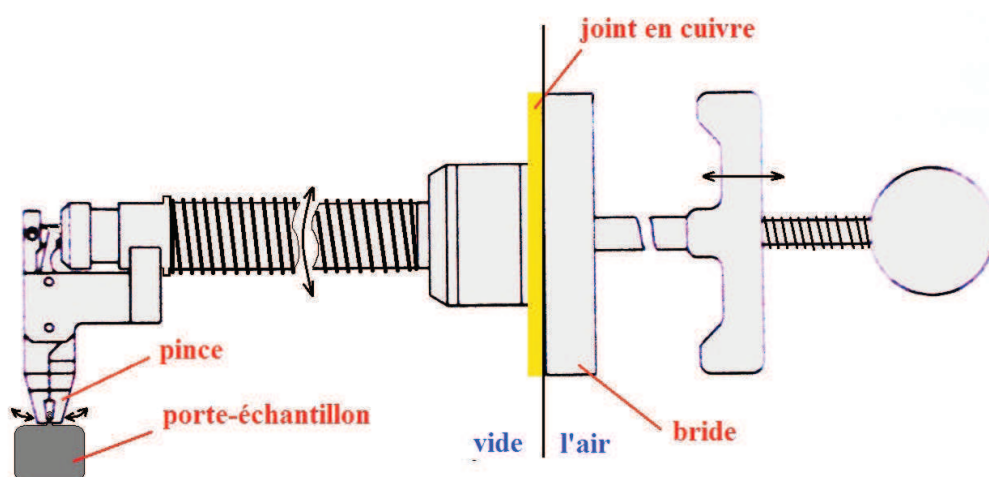


FIGURE A.4 – Pince de type "wooble-stick"

A.4 Four Omicron

Ce système est fixé au bout de la canne de transfert qui va de la chambre intermédiaire à la chambre de photoémission en passant par la chambre MBE.

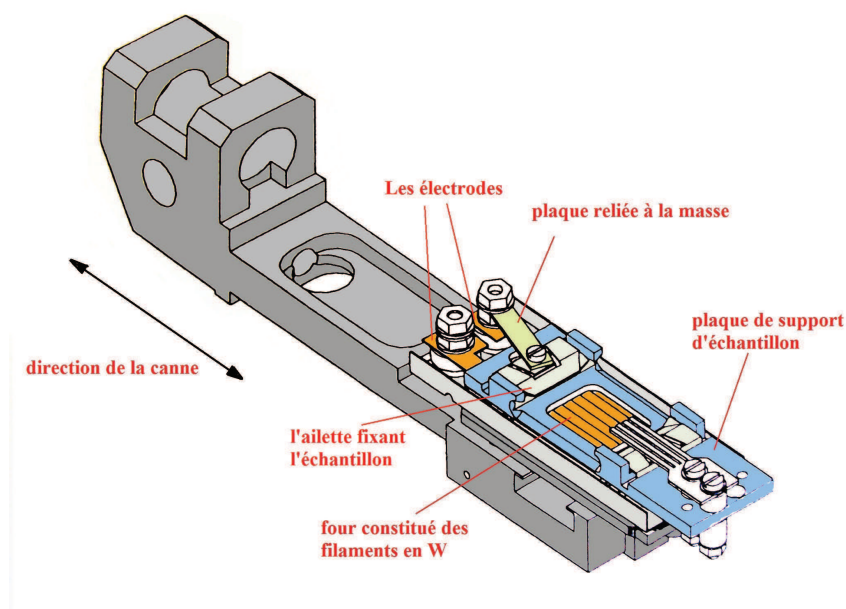


FIGURE A.5 – Schéma du four Omicron

Il permet de chauffer les échantillons soit par courant direct (échantillons semiconducteurs) soit par l'intermédiaire d'un four. Ce dispositif est illustré dans la **Figure A.5**. La **Figure A.6** montre la calibration du four avec lequel nous avons chauffé nos échantillons de graphite HOPG.

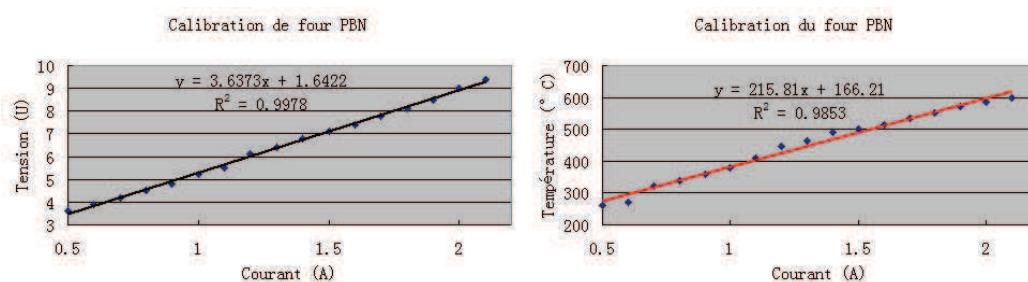


FIGURE A.6 – Calibration du four

A.5 Vue d'ensemble du microscope

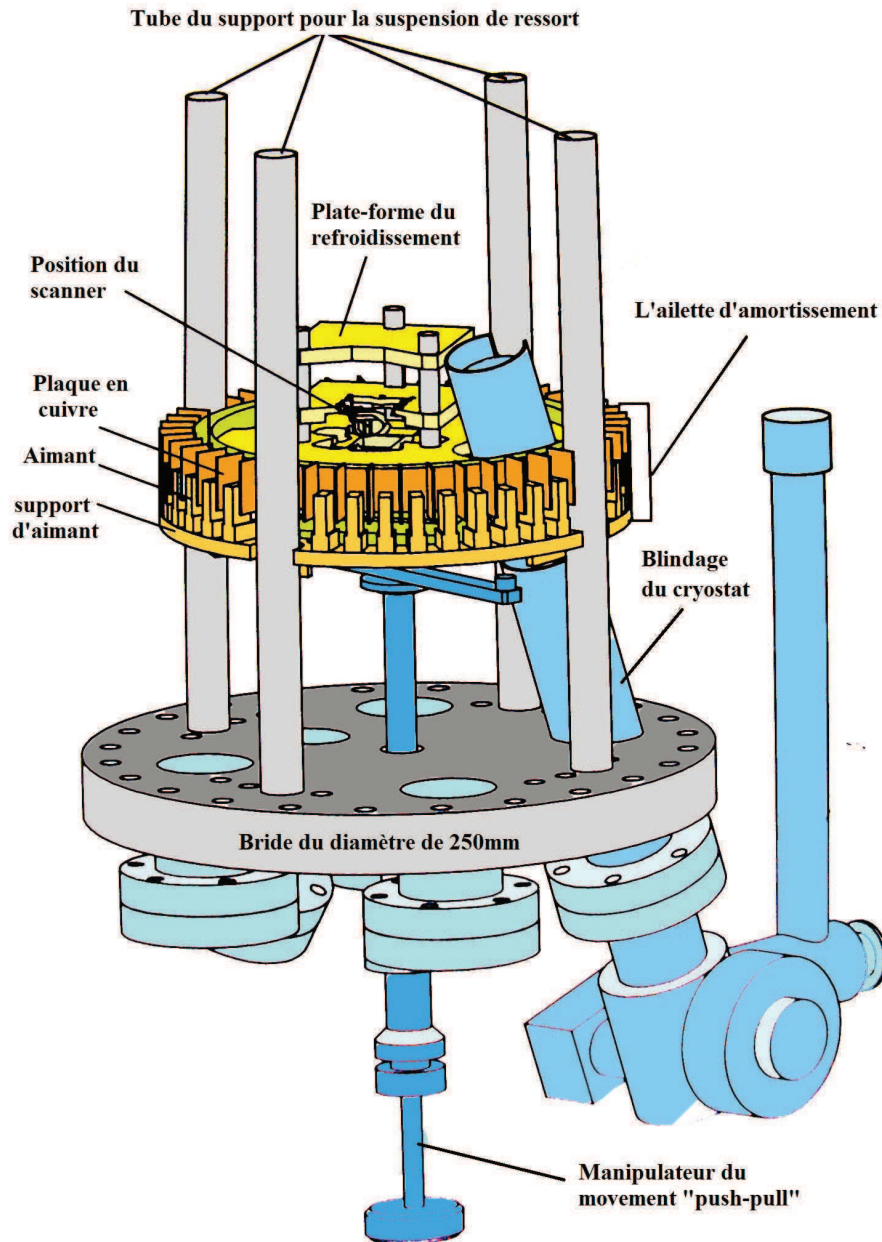


FIGURE A.7 – Vue d'ensemble du microscope

A.6 Scanner du STM

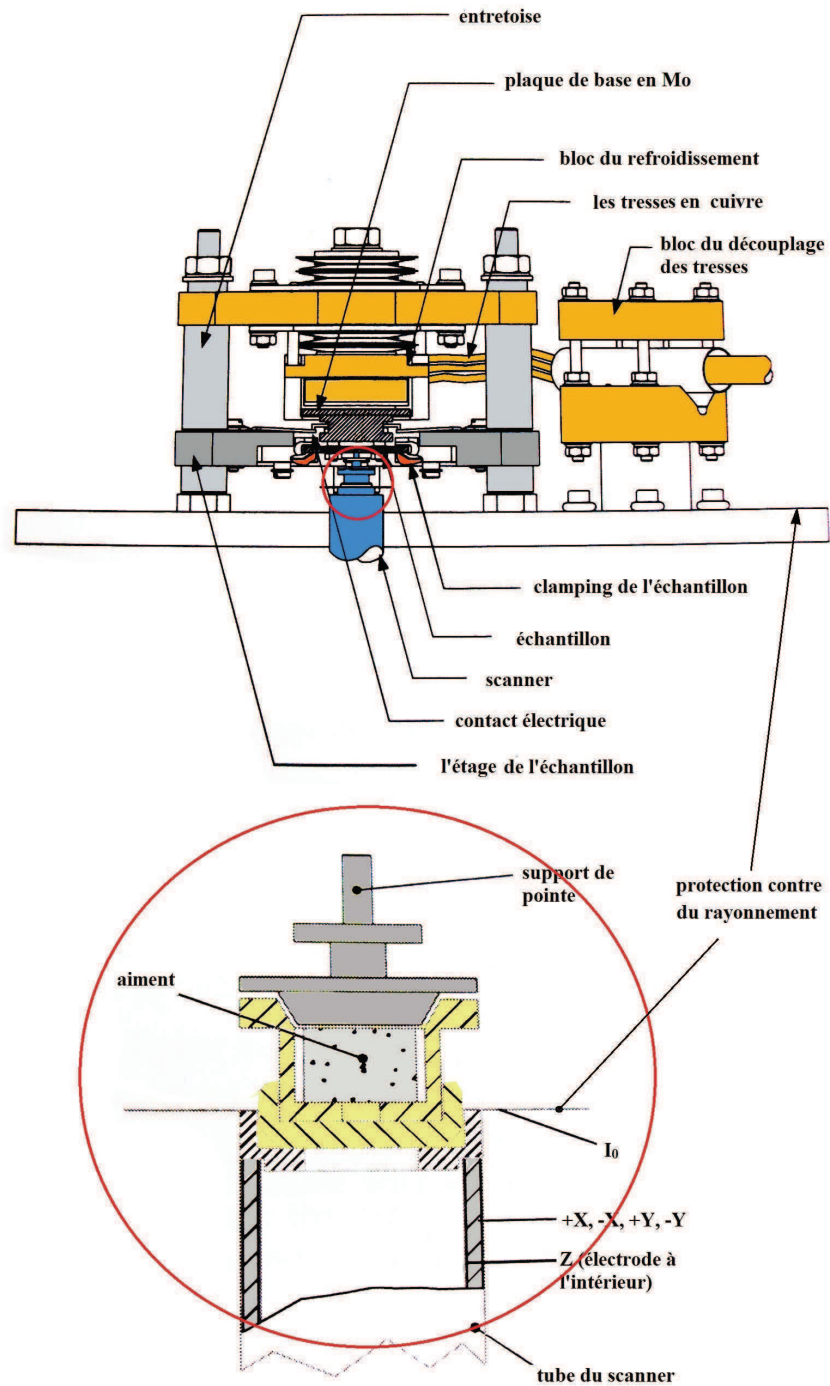


FIGURE A.8 – Configuration du bloc mobile du STM

Références bibliographiques

- [1] Marcel Bruchez, Mario Moronne, Peter Gin, Shimon Weiss et A. Paul Alivisatos. *Science*, **281**, 5385, p. 2013–2016 (1998).
- [2] C. Schönenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat et L. Forró. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, **69**, p. 283–295 (1999). 10.1007/s003390051003.
- [3] Eric W. Wong, Paul E. Sheehan et Charles M. Lieber. *Science*, **277**, 5334, p. 1971–1975 (1997).
- [4] U. Heiz et E. L. Bullock. *J. Mater. Chem.*, **14**, p. 564–577 (2004).
- [5] G. Lapointe M. Boutin L. Ménard M. Antoun Y. Clautier C. Normand C. Ostiguy, M. Trottier. Les effets à la santé reliés aux nanoparticules, 2006.
- [6] M. Limat, G. Fóti, M. Hugentobler, R. Stephan et W. Harbich. *Catalysis Today*, **146**, 3-4, p. 378–385 (2009). Applications of Electrochemical Promotion of Catalysis (EPOCAP), Oléron Island, France, September-October 2008.
- [7] Graham J. Hutchings et Masatake Haruta. *Applied Catalysis A : General*, **291**, 1-2, p. 2–5 (2005).
- [8] Alexander I. Kozlov, Anguelina P. Kozlova, Haichao Liu et Yasuhiro Iwasawa. *Applied Catalysis A : General*, **182**, 1, p. 9–28 (1999).
- [9] Masatake Haruta. *The Chemical Record*, **3**, 2, p. 75–87 (2003).
- [10] Irina P. Beletskaya et Andrei V. Cheprakov. *Chemical Reviews*, **100**, 8, p. 3009–3066 (2000).
- [11] Valeria Bertani, Carlo Cavallotti, Maurizio Masi et Sergio Carrà. *The Journal of Physical Chemistry A*, **104**, 48, p. 11390–11397 (2000).
- [12] Xin Liu, Lin Li, Changgong Meng et Yu Han. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, p. 2710–2719 (2012).
- [13] Sherif Moussa, Ali R. Siamaki, B. Frank Gupton et M. Samy El-Shall. *ACS Catalysis*, **2**, 1, p. 145–154 (2012).
- [14] Masatake et Haruta. *Catalysis Today*, **36**, 1, p. 153–166 (1997). Copper, Silver and Gold in Catalysis.
- [15] Stéphane Schweizer, Jean-Michel Becht et Claude Le Drian. *Tetrahedron*, **66**, 3, p. 765–772 (2010).
- [16] G. Dresselhaus M. S. Dresselhaus et Ph. Avouris. *Carbon Nanotube*. Springer Berlin / Heidelberg, 2001.
- [17] H. Cordatos, T. Bunluesin et R.J. Gorte. *Surface Science*, **323**, 3, p. 219–227 (1995).
- [18] C.R. Henry, C. Chapon, C. Goyhenex et R. Monot. *Surface Science*, **272**, 1-3, p. 283–288 (1992).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES Références bibliographiques

- [19] Russell Young, John Ward et Fred Scire. *Phys. Rev. Lett.*, **27**, p. 922–924 Oct 1971.
- [20] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et E. Weibel. *Applied Physics Letters*, **40**, 2, p. 178–180 (1982).
- [21] G. Binnig et H. Rohrer. *Ultramicroscopy*, **11**, 2-3, p. 157–160 (1983).
- [22] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, p. 120–123 Jan 1983.
- [23] Michael Hugentobler. *Metal Clusters on Surfaces : Morphology, Stability and Reactivity*. Thèse de Doctorat, ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 2010.
- [24] Raphaël Vallotton. *Etude des propriétés morphologiques et catalytiques d'agrégats d'or triés en taille et déposés sur TiO₂(110)*. Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2009.
- [25] J. Bardeen. *Phys. Rev. Lett.*, **6**, p. 57–59, Jan 1961.
- [26] J. Tersoff et D. R. Hamann. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, p. 1998–2001 Jun 1983.
- [27] J. Tersoff et D. R. Hamann. *Phys. Rev. B*, **31**, p. 805–813 Jan 1985.
- [28] C. Julian Chen. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, p. 448–451 Jul 1990.
- [29] Herbert B. Michaelson. *Journal of Applied Physics*, **48**, 11, p. 4729–4733 (1977).
- [30] M. Böhmisch, F. Burmeister, A. Rettenberger, J. Zimmermann, J. Boneberg et P. Leiderer. *The Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 49, p. 10162–10165 (1997).
- [31] Marc-Hermann Schaffner, Jean-François Jeanneret, François Patthey et Wolf-Dieter Schneider. *Journal of Physics D : Applied Physics*, **31**, 22, p. 3177 (1998).
- [32] Jean-Michel FRIEDT. *Introduction à la microbalance à quartz aspects théoriques et expérimentaux*, volume 97. Bulletin de l'union des physiciens, 2003.
- [33] XIA Chun. *Electrochemical promotion of platinum catalyst for combustion reactions*. Thèse de Doctorat, TIAN JIN UNIVERSITY, 2010.
- [34] <http://www.sciencefrance.com/techniques/xps/XPS.html>.
- [35] B. Brandt, T. Schalow, M. Laurin, S. Schauer mann, J. Libuda et H.-J. Freund. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 2, p. 938–949 (2007).
- [36] H.-J. Freund. *Catalysis Today*, **117**, 1-3, p. 6–14 (2006). The 5th World Congress on Oxidation Catalysis.
- [37] Y. Gimeno, A. Hernández Creus, P. Carro, S. González, R. C. Salvarezza et A. J. Arvia. *The Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 16, p. 4232–4244 (2002).
- [38] Jan-Dierk Grunwaldt, Christoph Kiener, Clemens Wögerbauer et Alfons Bailer. *Journal of Catalysis*, **181**, 2, p. 223–232 (1999).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [39] Jan-Dierk Grunwaldt, Marek Maciejewski, Olav Sven Becker, Patrizia Fabrizioli et Alfons Baiker. *Journal of Catalysis*, **186**, 2, p. 458–469 (1999).
- [40] Ying-Jie Zhu, Albert Schnieders, Jennifer D. Alexander et Thomas P. Beebe. *Langmuir*, **18**, 15, p. 5728–5733 (2002).
- [41] G. Bräuchle, S. Richard-Schneider, D. Illig, R.D. Beck, H. Schreiber et M.M. Kappes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, **112**, 1-4, p. 105–108 (1996). New Trends in Ion Beam Processing From Ions and Cluster Ion Beams to Engineering Issues.
- [42] Heinz Hövel et Ingo Barke. *Progress in Surface Science*, **81**, 2-3, p. 53–111 (2006).
- [43] H. Hovel, Th. Becker, A. Bettac, B. Reihl, M. Tschudy et E. J. Williams. *Journal of Applied Physics*, **81**, 1, p. 154–158 (1997).
- [44] Hugentobler, M., Bonanni, S., Sautier, A. et Harbich, W. *Eur. Phys. J. D*, **63**, 2, p. 215–220 (2011).
- [45] Charles L. Cleveland et Uzi Landman. *Science*, **257**, 5068, p. 355–361 (1992).
- [46] K.Heiz. *Metal clusters and surfaces*. Springer Berlin / Heidelberg, 2000.
- [47] Uzi Even, Israel Schek et Joshua Jortner. *Chemical Physics Letters*, **202**, 3-4, p. 303–307 (1993).
- [48] Horngming Hsieh, R. S. Averback, Harrell Sellers et C. P. Flynn. *Phys. Rev. B*, **45**, p. 4417–4430 Feb 1992.
- [49] Noriaki Toyoda, Hiroaki Kitani, Norihisa Hagiwara, Jiro Matsuo et Isao Yamada. *Materials Chemistry and Physics*, **54**, 1-3, p. 106–110 (1998). Symposium H of the 4th IUMRS International Conference in Asia.
- [50] Noriaki Toyoda, Hiroaki Kitani, Norihisa Hagiwara, Takaaki Aoki, Jiro Matsuo et Isao Yamada. *Materials Chemistry and Physics*, **54**, 1-3, p. 262–265 (1998). Symposium H of the 4th IUMRS International Conference in Asia.
- [51] L. P. Allen, Z. Insepov, D. B. Fenner, C. Santeufemio, W. Brooks, K. S. Jones et I. Yamada. *Journal of Applied Physics*, **92**, 7, p. 3671–3678 (2002).
- [52] M. S. Chen et D. W. Goodman. *Science*, **306**, 5694, p. 252–255 (2004).
- [53] Claude R. et Henry. *Surface Science Reports*, **31**, 7-8, p. 231–325 (1998).
- [54] B.K. Min, W.T. Wallace et D.W. Goodman. *Surface Science*, **600**, 2, p. L7–L11 (2006).
- [55] [http ://www.anfatec.de/accessories/samples.html](http://www.anfatec.de/accessories/samples.html).
- [56] Ying-Jie Zhu, Terra A. Hansen, Sven Ammermann, Jennifer D. McBride et Thomas P. Beebe. *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 32, p. 7632–7638 (2001).
- [57] X. Chu et L.D. Schmidt. *Surface Science*, **268**, 1-3, p. 325–332 (1992).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES Références bibliographiques

- [58] Mériadec Limat. *Self and Induced Stabilized Nanoparticles for Electrocatalysis*. Thèse de Doctorat, ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 2009.
- [59] Junjue Yan, Zhigang Li, Chuanyong Bai, W. S. Yang, Yugang Wang, Weijiang Zhao, Yixiu Kang, F. C. Yu, Pongji Zhai et Xiaowei Tang. *Journal of Applied Physics*, **75**, 3, p. 1390–1395 (1994).
- [60] J. R. Hahn, H. Kang, S. M. Lee et Y. H. Lee. *The Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 45, p. 9944–9951 (1999).
- [61] Emmanuel Bourelle, Yasuhiro Tanabe, Eiichi Yasuda et Shiushichi Kimura. *Carbon*, **39**, 10, p. 1557–1566 (2001).
- [62] Hsiangpin Chang et Allen J. Bard. *Journal of the American Chemical Society*, **112**, 11, p. 4598–4599 (1990).
- [63] Forrest Stevens, Lisa A. Kolodny et Thomas P. Beebe. *The Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 52, p. 10799–10804 (1998).
- [64] Lucia SEMINARA. *Implantation and electron emission in cluster-surface collisions*. Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2004.
- [65] Forrest Stevens, Lisa A. Kolodny et Thomas P. Beebe. *The Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 52, p. 10799–10804 (1998).
- [66] Seung Mi Lee, Young Hee Lee, Yong Gyoo Hwang, J. R. Hahn et H. Kang. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, p. 217–220 Jan 1999.
- [67] Noko S. Phala, Günter Klatt et Eric van Steen. *Chemical Physics Letters*, **395**, 1-3, p. 33–37 (2004).
- [68] P. W. Voorhees. *Journal of Statistical Physics*, **38**, p. 231–252 (1984).
- [69] I.M. Lifshitz et V.V. Slyozov. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **19**, 1-2, p. 35–50 (1961).
- [70] Harald Brune, G. Steven Bales, Joachim Jacobsen, Corrado Boragno et Klaus Kern. *Phys. Rev. B*, **60**, p. 5991–6006 Aug 1999.
- [71] E. Bauer et H. Poppa. *Thin Solid Films*, **12**, 1, p. 167–185 (1972).
- [72] I. Cabria, M. J. López et J. A. Alonso. *Phys. Rev. B*, **81**, p. 035403 Jan 2010.
- [73] Herman Terryn J ér ôme Guillot c Henri-Noel Migeonc Fridéeéric Demoisson, Marc Raes et Francÿois Renierse. *Advanced Material*, **40**, 3-4, p. 566–570 (2008). PMID : 17212474.
- [74] A. Lando, N. Kebaili, Ph. Cahuzac, A. Masson et C. Brechignac. *Physical Review Letters*, **97**, 13, p. 133402 (2006).
- [75] Z. Yuan, R. Stephan, M. Hanf, J. Becht, C. Le Drian, M. Hugentobler, W. Harbich et P. Wetzel. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, **63**, p. 401–406 (2011). 10.1140/epjd/e2011-20126-0.
- [76] Tine Brulle et Ulrich Stimming. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **636**, 1-2, p. 10–17 (2009).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [77] C.M. Whelan et C.J. Barnes. *Applied Surface Science*, **119**, 3-4, p. 288–300 (1997).
- [78] Peter J. Goethel et Ralph T. Yang. *Journal of Catalysis*, **101**, 2, p. 342–351 (1986).
- [79] Peter J. Goethel et Ralph T. Yang. *Journal of Catalysis*, **108**, 2, p. 356–363 (1987).
- [80] Peter J. Goethel et Ralph T. Yang. *Journal of Catalysis*, **111**, 1, p. 220–226 (1988).
- [81] N. Severin, S. Kirstein, I. M. Sokolov et J. P. Rabe. *Nano Letters*, **9**, 1, p. 457–461 (2009).
- [82] Peter J. Goethel et Ralph T. Yang. *Journal of Catalysis*, **119**, 1, p. 201–214 (1989).
- [83] Leonardo C. Campos, Vitor R. Manfrinato, Javier D. Sanchez-Yamagishi, Jing Kong et Pablo Jarillo-Herrero. *Nano Letters*, **9**, 7, p. 2600–2604 (2009). PMID : 19527022.
- [84] Lijie Ci, Zhiping Xu, Lili Wang, Wei Gao, Feng Ding, Kevin Kelly, Boris Yakobson et Pulickel Ajayan. *Nano Research*, **1**, p. 116–122 (2008). 10.1007/s12274-008-8020-9.
- [85] Feng Ding, Peter Larsson, J. Andreas Larsson, Rajeev Ahuja, Haiming Duan, Arne Rosen et Kim Bolton. *Nano Letters*, **8**, 2, p. 463–468 (2008). PMID : 18162001.
- [86] I. Chorkendorff et J.W. Niemantsverdriet. *Concepts of modern catalysis and kinetics*. Wiley-VCH, 2005.
- [87] Sebastian Kunz, Florian F. Schweinberger, Vahideh Habibpour, Martin Röltingen, Christopher Harding, Matthias Arenz et Ulrich Heiz. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 3, p. 1651–1654 (2010).
- [88] T. Engel et G. Ertl. *The Journal of Chemical Physics*, **69**, 3, p. 1267–1281 (1978).
- [89] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett et Uzi Landman. *The Journal of Physical Chemistry A*, **103**, 48, p. 9573–9578 (1999).
- [90] Sankaranarayanan Nagarajan, Kandasamy Thirunavukkarasu et Chinna-konda S. Gopinath. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 17, p. 7385–7397 (2009).
- [91] Laurent Piccolo, Conrad Becker et Claude R. Henry. *Applied Surface Science*, **164**, 1-4, p. 156–162 (2000). <ce :title>Surface Science in Micro & Nanotechnology.
- [92] I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, J. Libuda et H.-J. Freund. *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 17, p. 3567–3576 (2001).
- [93] H. Conrad, G. Ertl et J. Küppers. *Surface Science*, **76**, 2, p. 323–342 (1978).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES **Références bibliographiques**

- [94] I. Stará et V. Matolín. *Surface Science*, **313**, 1-2, p. 99–106 (1994).
- [95] T. Schalow, B. Brandt, M. Laurin, S. Schauermaun, J. Libuda et H.-J. Freund. *Journal of Catalysis*, **242**, 1, p. 58–70 (2006).
- [96] Kunio Mori Tsutomu Mizoroki et Atsumu Ozaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, p. 581 (1971).
- [97] R. F. Heck et J. P. Nolley. *The Journal of Organic Chemistry*, **37**, 14, p. 2320–2322 (1972).
- [98] Stéphane SCHWEIZER. *Développement de catalyseurs réutilisables au Palladium supporté sur polymère. Applications à la formation de liaisons carbone-carbone*. Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace, Ecole Doctorale Jean-Henri Lambert (ED 494), 2008.
- [99] Boyapati M. Choudary, Sateesh Madhi, Mannepalli L. Kantam, Bojja Sreedhar et Yasuhiro Iwasawa. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 8, p. 2292–2293 (2004). PMID : 14982418.
- [100] S. Ferdinand C.R. Leblond J.R. Sowa Jr. B. Izzo P. Collins G.-J. Ho J.M. Williams Y.-J. Shi Y. Sun D.A. Conlon, B. Pipik. *Adv. Synth. Catal.*, **345**, p. 931 (2003).
- [101] Chengcai Luo, Yuhong Zhang et Yanguang Wang. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, **229**, 1-2, p. 7–12 (2005).
- [102] Vincenzo Calò, Angelo Nacci, Antonio Monopoli, Antonio Fornaro, Luigia Sabbatini, Nicola Cioffi et Nicoletta Ditaranto. *Organometallics*, **23**, 22, p. 5154–5158 (2004).
- [103] Fen-Tair Luo, Cuihua Xue, Sheng-Li Ko, Yu-Der Shao, Chien-Jung Wu et Yang-Ming Kuo. *Tetrahedron*, **61**, 25, p. 6040–6045 (2005).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES
