



HAL
open science

**Suivi par STM et GIXD de nanoparticules
Au-Cu/TiO₂(110) : de leur nucléation à leur évolution
sous gaz réactifs**

Axel Wilson

► **To cite this version:**

Axel Wilson. Suivi par STM et GIXD de nanoparticules Au-Cu/TiO₂(110) : de leur nucléation à leur évolution sous gaz réactifs. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066469 . tel-01127564

HAL Id: tel-01127564

<https://theses.hal.science/tel-01127564v1>

Submitted on 7 Mar 2015

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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
Ecole doctorale
Physique et Chimie des Matériaux (ED 397)

Présentée par

Axel WILSON

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

**Suivi par STM et GIXD de nanoparticules
Au-Cu/TiO₂(110) : de leur nucléation à leur
évolution sous gaz réactifs.**

Thèse dirigée par Yves GARREAU et Geoffroy PREVOT
à SOLEIL-Synchrotron et à l'Institut des NanoSciences de Paris

Soutenance le 28 novembre 2014

devant le jury composé de :

Bruno GRANDIDIER (Rapporteur)
Antoine BARBIER (Rapporteur)
Caroline ANDREAZZA-VIGNOLLE
William SACKS
Yves GARREAU (Directeur de thèse)
Geoffroy PREVOT (Directeur de thèse)

Table des matières

Remerciements	7
Introduction	9
1 Etat de l'art et présentation du système étudié	13
1.1 La catalyse hétérogène	13
1.1.1 Origines	14
1.1.2 La réaction d'oxydation du monoxyde de carbone	14
1.2 La catalyse de la réaction d'oxydation du CO par des NPs d'Au	17
1.2.1 Contribution des études par voie « chimique »	17
1.2.1.1 Méthodes de synthèse par voie chimique	17
1.2.1.2 Mesure de réactivité	18
1.2.1.3 La désactivation du catalyseur	19
1.2.2 Contribution des études par voie « physique »	20
1.2.2.1 La synthèse par voie physique	20
1.2.2.2 Structure et morphologie des NPs d'Au préparées par voie physique	20
1.2.2.3 Mesures de réactivité	22
1.3 Les NPs bimétalliques Au-Cu	23
1.3.1 Alliage de volume Au-Cu	23
1.3.2 Propriétés structurales des NPs Au-Cu	25
1.3.3 Propriétés de réactivité des NPs Au-Cu	26
1.3.3.1 La réaction d'oxydation du CO	26
1.3.3.2 La réaction PROX (PReferential OXidation)	27
1.3.3.3 Les oxydations sélectives	27
1.4 Le cristal de rutile TiO ₂	27
1.4.1 Propriétés volumiques du rutile	28

TABLE DES MATIÈRES

1.4.1.1	Structure cristalline	28
1.4.1.2	Défauts de volume	28
1.4.2	La surface du rutile $\text{TiO}_2(110)$	29
1.4.2.1	La reconstruction de surface (1×1)	29
1.4.2.2	Les défauts de surface de la reconstruction (1×1)	31
1.4.2.3	La reconstruction de surface (1×2)	34
2	Méthodes expérimentales	35
2.1	Préparation des échantillons	35
2.2	Synthèse des NPs sous ultravide	37
2.3	Microscopie à effet tunnel	38
2.3.1	Bases de l'effet tunnel	38
2.3.2	Principe de base de la microscopie à effet tunnel	40
2.3.2.1	Les modèles de Bardeen et de Tersoff Hamann	40
2.3.2.2	Principe de l'imagerie par effet tunnel	41
2.3.3	Le STM environnemental de l'INSP	43
2.3.4	Traitement du signal	45
2.3.4.1	Calibration des fonctions de réponse des éléments piézo- électriques	45
2.3.4.2	Mesure de la morphologie des NPs	48
2.3.5	Préparation des échantillons par ombrage	53
2.3.5.1	Ombrage par la pointe - <i>méthode de rétractation</i>	53
2.3.5.2	Méthode de <i>synthèse avec ombrage</i>	54
2.3.5.3	Méthode de <i>synthèse avec ombrage et gradient</i>	55
2.4	Diffraction de rayons X en incidence rasante	57
2.4.1	Principe de la diffraction	57
2.4.1.1	Amplitude diffusée et facteur de structure	57
2.4.1.2	Intensité diffractée	58
2.4.1.3	Cas particulier de la surface d'un cristal en incidence rasante	60
2.4.2	Description de l'espace réciproque	61
2.4.2.1	Maille des différentes phases Au-Cu	62
2.4.2.2	Maille du rutile $\text{TiO}_2(110)$	63
2.4.3	Méthodes d'analyse	64

TABLE DES MATIÈRES

2.4.3.1	Méthode utilisée pour la détermination des relations d'épitaxies	64
2.4.3.2	Analyse quantitative des largeurs des raies de diffraction (formule de Scherrer)	72
2.4.4	Dispositif expérimental de la ligne SIXS de SOLEIL	73
2.4.4.1	La ligne SIXS	74
2.4.4.2	Le diffractomètre ultravide	75
3	Etude STM	77
3.1	Croissance de NPs sous UHV	78
3.1.1	Croissance de NPs d' Au	78
3.1.1.1	Etude des sites de nucléation	78
3.1.1.2	Effet de la température	85
3.1.1.3	Croissance sur surface reconstruite	88
3.1.1.4	Changement de régime de croissance	93
3.1.2	Croissance de NPs de Cu	96
3.1.3	Croissance de NPs Au-Cu	97
3.1.3.1	Croissance de Cu sur Au/TiO ₂ (110)	98
3.1.3.2	Croissance d' Au sur Cu/TiO ₂ (110)	99
3.1.3.3	Recuit de Au/Cu/TiO ₂ (110)	101
3.1.4	Conclusions intermédiaires sur la croissance des NPs	102
3.2	Etude des NPs sous oxygène	103
3.2.1	Présentation des expériences	103
3.2.2	Surface nue	104
3.2.3	NPs de Cu sous O ₂	106
3.2.3.1	Instabilité sous oxygène	106
3.2.3.2	Reformation sous UHV	109
3.2.4	NPs d' Au sous O ₂	112
3.2.5	NPs d' Au-Cu sous O ₂	113
3.2.5.1	Evolution à température ambiante	113
3.2.5.2	Evolution à T = 370 K	117
3.2.6	Conclusions intermédiaires sur l'évolution des NPs sous O ₂	120
3.3	Planche des expériences avec ombrage	121
4	Etude GIXD	127

TABLE DES MATIÈRES

4.1	Dépôts successifs d' Au puis de Cu	128
4.1.1	Croissance de NPs d' Au	129
4.1.1.1	Bilan des synthèses	129
4.1.1.2	Relations d' épitaxie	130
4.1.1.3	Evolution de la taille des NPs	133
4.1.2	Dépôt de Cu sur Au/TiO ₂ (110)	134
4.1.2.1	Incorporation du Cu par les NPs d' Au	134
4.1.2.2	Effet d' un recuit - ordre chimique	138
4.2	Dépôts successifs Cu et Au	141
4.2.1	Croissance de NPs de Cu	141
4.2.2	Dépôt d' Au sur Cu/TiO ₂ (110)	143
4.2.2.1	Croissance d' un système bi-disperse	143
4.2.2.2	Effet d' un recuit	146
4.3	Conclusions intermédiaires sur l' étude de la croissance des NPs par GIXD .	149
4.4	Etude des NPs Cu sous O ₂	150
4.5	Etude des NPs Au-Cu en environnement réactif	151
4.5.1	Introduction CO puis CO + O ₂	151
4.5.1.1	Introduction de CO	153
4.5.1.2	Introduction CO + O ₂	154
4.5.2	Introduction d' O ₂ puis CO	157
4.5.2.1	Introduction d' O ₂	157
4.5.2.2	Introduction de CO et recuit	159
4.5.3	Etude quantitative de la ségrégation de Cu	159
4.6	Conclusions intermédiaires sur l' exposition à CO et O ₂ de NPs de Cu et Au-Cu	162
Conclusion		163
Annexe A		167

Remerciements

Je souhaite en tout premier lieu témoigner mon immense gratitude à Yves Garreau et Geoffroy Prévot qui m'ont offert l'opportunité de réaliser une thèse sous leur direction. Je suis particulièrement reconnaissant envers les personnes partageant la thématique sur laquelle j'ai travaillé au sein de la ligne SixS (Alessandro Coati, Alina Vlad, Michelle Sauvage et Benjamin Voisin) et au sein de l'équipe « surface » de l'INSP (Romain Bernard, Yves Borensztein et Bernard Croset). Nous sommes parvenus ensemble à maintenir une excellente ambiance de travail, au regard des impératifs des études et des personnalités des uns et des autres. Je souhaite aux étudiants se lançant dans une thèse en cotutelle de pouvoir évoluer au sein d'équipes plaçant l'intérêt commun au centre des préoccupations, comme cela a été le cas pendant ma thèse.

J'ai eu l'opportunité de travailler avec d'autres équipes, ce qui m'a permis d'enrichir considérablement mon expérience et mes connections dans le monde de la recherche. Mes remerciements vont ainsi à Gilles Renaud et Tao Zhou de la ligne BM32 de l'ESRF, Marie-Claire Saint-Lager et Aude Bailly de l'Institut Néel, Pascal Andreazza et Asseline Lemoine du CRMD, Nadine Witkowski, Hervé Cruguel, Jean-Louis Cantin, Emrick Briand, Ian Vickridge et Sébastien Royer de l'INSP et Mathieu Silly de la ligne TEMPO de SOLEIL. Je souhaite par ailleurs témoigner toute ma gratitude à David Loffreda et Mathilde Lachella de l'ENS Lyon pour le partenariat que nous avons initié, qui se poursuit, et débouchera, j'en suis convaincu, sur des résultats déterminants.

Je ne voudrais pas clore ces remerciements sans mentionner mes parents pour leur soutien moral constant et leur soutien logistique, notamment lors de la correction de ce manuscrit. Enfin, mes ultimes remerciements dédiés iront à Lucille, pour son affection, sa patience et son implication sans faille dans la phase finale de la publication de cette thèse, et à Xuan, mon ami, pour son aide et sa présence au moment où j'en avais le plus besoin.

Toutes ces personnes m'ont accompagné au long de mon travail doctoral et ont contribué, chacune à leur façon, au bon déroulement de cette thèse.

Mille mercis à toutes et tous.



Introduction

Les propriétés catalytiques des nanoparticules (NPs) d'*Au* ont suscité un intérêt croissant en recherche fondamentale depuis leur découverte à la fin des années '80 par Haruta et son équipe [1]. Cet intérêt provient initialement du fait que l'*Au* sous forme de nanoparticules (NPs) a un comportement diamétralement opposé à l'*Au* à l'état massique concernant les propriétés de catalyse. En effet, des NPs d'*Au* dont le diamètre est inférieur à 5 nm catalysent très efficacement la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone ($CO + 1/2 O_2 = CO_2$), alors que l'*Au* à l'état massique est tout à fait inerte vis-à-vis de cette réaction. Par ailleurs, à la différence des catalyseurs traditionnels (*Pd*, *Pt*), l'*Au* est actif à température ambiante, voire même au-dessous. Depuis cette découverte, d'autres réactions ont été identifiées pour lesquelles les NPs d'*Au* sont catalytiquement actives [2–4]. Un nombre considérable de travaux a été entrepris afin de comprendre l'origine de leurs propriétés remarquables [5]. Ils ont révélé des relations complexes entre la nature du support, la forme et la taille des NPs et leur efficacité pour catalyser les différentes réactions testées. De plus, il a été démontré que les NPs pouvaient bénéficier d'effets synergétiques avec l'ajout d'autres métaux dans leur composition, c'est-à-dire que les NPs composées de plusieurs métaux sont plus réactives que des NPs équivalentes de chacun des éléments pris séparément. L'ajout d'un autre métal dans la composition des NPs permet potentiellement d'obtenir un catalyseur plus efficace mais complexifie l'étude de leur synthèse et de leur structure. La synthèse de NPs composées de deux métaux (bimétalliques) est le premier point à étudier car les mécanismes de croissance impliquant plusieurs métaux à la surface d'un cristal peuvent mener à la croissance de systèmes plus complexes que souhaités. Les NPs bimétalliques sont susceptibles de présenter diverses structures - alliée, cœur-coquille ou Janus. Enfin, des phénomènes de ségrégation peuvent se produire pendant la phase de réactivité et/ou en fonction de la température.

Les objectifs de cette thèse s'inscrivent dans un projet ambitieux visant à identifier et à comprendre les mécanismes qui conduisent à l'évolution de la structure de NPs *Au-Cu* en environnement réactif. Il s'agit en particulier d'étudier la façon dont la structure et la morphologie du système sont modifiées pendant les réactions. L'objectif à long terme, qui dépasse le cadre de ce travail, est de réaliser des corrélations entre les évolutions observées et l'efficacité des NPs à catalyser les différentes réactions d'oxydation sélectives. L'étape ultime consisterait à déterminer les étapes élémentaires de la réaction, les sites

actifs du catalyseur, les intermédiaires réactionnels ainsi que les barrières énergétiques associées aux différentes étapes du processus. Ce niveau de compréhension des phénomènes catalytiques par des NPs bimétalliques, au-delà des « *material gap* » et « *pressure gap* » [6], permettrait d'envisager leur utilisation dans des processus industriels tirant profit des effets synergétiques de ces composés pour optimiser leur efficacité.

Le choix que nous avons fait d'incorporer du *Cu* comme élément supplémentaire est lié à trois facteurs :

- Des effets synergétiques entre l'*Au* et le *Cu* dans le cas de nanostructures ont déjà été mis au jour pour l'oxydation du *CO* [7] et la réaction PROX [8].
- L'alliage *Au-Cu* en volume a été beaucoup étudié car les deux métaux sont miscibles en toutes proportions et que l'alliage comporte de nombreuses phases ordonnées. En revanche, les structures de l'alliage sous forme de NPs, même si elles ont fait l'objet d'études, restent encore mal connues en particulier quand elles sont en interaction avec un substrat.
- L'*Au* et le *Cu* ont des paramètres de maille très différents (0,408 nm et 0,361 nm respectivement) ce qui permet, en diffraction de rayons X, de suivre précisément les phénomènes d'alliage, de démixtion et de ségrégation des deux métaux.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse constituent les premières étapes du vaste projet présenté plus haut. C'est une thématique nouvelle tant pour l'équipe surface de l'INSP que pour l'équipe de la ligne SIXS de SOLEIL.

Pour mener à bien ce projet, nous avons utilisé des méthodes expérimentales complémentaires. Nous avons étudié à chaque étape de la croissance et pendant l'introduction des réactifs, la structure et la morphologie des différents systèmes en microscopie à effet tunnel (STM), ainsi qu'en diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXD). La microscopie à effet tunnel permet d'obtenir des informations précises sur la morphologie de la surface (taille des terrasses, densité et nature des défauts de surface), sur la morphologie des NPs monométalliques et bimétalliques (sites de nucléation, densité, distribution de taille) ainsi que sur l'évolution du système à chaque étape de l'expérience. La diffraction de rayons X permet de déterminer la structure des NPs (paramètre de maille, présence d'un alliage ou au contraire d'une démixtion entre les métaux, relations d'épitaxie avec le substrat) ainsi que certains paramètres morphologiques des NPs (diamètre, hauteur). Les deux dispositifs que nous avons utilisés ont permis de réaliser la croissance in-situ sous ultravide (UHV) de NPs déposées sur *TiO₂(110)* et la mesure des paramètres cités ci-dessus en environnement réactif.

Le choix de substrat est basé sur des études comparatives visant à déterminer le meilleur système NPs d'*Au* – oxyde au regard de leur efficacité à catalyser des réactions d'oxydation sélectives. Ces études ont montré que le *TiO₂* est l'un des meilleurs candidats. Par ailleurs, c'est un substrat qui convient pour les deux techniques principales que nous avons utilisées. Nous avons choisi d'utiliser la face (110) car il s'agit de la surface la plus stable du rutile, dont les conditions de préparation sont bien documentées.

La première problématique à laquelle nous avons été confrontés est liée à la croissance de NPs *Au-Cu*. L'objectif était de déterminer une méthode permettant de synthétiser sous ultravide des NPs de composition connue et dont on peut contrôler les paramètres tels que densité, taille moyenne, site de nucléation, etc. Le STM est particulièrement adapté à ce type de tâche, mais il ne donne aucune information sur la structure des NPs. On peut en revanche, en reproduisant une méthode de croissance optimisée par STM sur un échantillon mesuré en GIXD, obtenir toute l'information sur la structure et la morphologie de NPs bimétalliques. Nos investigations nous ont également conduits à étudier, de façon préliminaire, les systèmes composés de NPs monométalliques *Au* et *Cu*.

La seconde problématique à laquelle nous avons souhaité répondre concerne l'évolution de chacun des systèmes dont nous avons étudié la croissance pendant l'introduction des réactifs. Dans ce travail, les NPs ont été principalement exposées à l' O_2 mais aussi au CO , avec des pressions inférieures à 10^{-5} mbar. Cette étape est primordiale car elle conditionne le catalyseur avant l'introduction du mélange de gaz. Elle permet de mettre au jour différents mécanismes impliquant la structure et la morphologie des NPs, qu'il faut ensuite corrélérer avec des mesures quantitatives du produit de la réaction afin d'identifier les phases actives du catalyseur, ou les phénomènes susceptibles d'être à l'origine de l'empoisonnement du catalyseur.

Le premier chapitre est un résumé non exhaustif des très nombreux travaux dédiés à l'étude des propriétés catalytiques des NPs d'*Au* et *Au-Cu*. Nous avons également passé en revue les études concernant la structure de ces NPs ainsi que la structure du $TiO_2(110)$ sur lequel nous avons travaillé.

Le second chapitre est dédié à la présentation des méthodes d'analyse et des dispositifs expérimentaux que nous avons mis en œuvre lors des expérimentations. Les outils d'analyse que nous avons développés ainsi que les méthodes expérimentales originales que nous avons utilisées sont également décrits dans ce chapitre. Ces descriptions sont dans certains cas nécessaires à la bonne compréhension des résultats présentés dans les chapitres 3 et 4.

Dans un souci de clarté, afin de ne pas alterner trop régulièrement entre la présentation des résultats obtenus en STM et GIXD nous avons séparé l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus avec chacune des techniques expérimentales dans deux chapitres distincts. Les chapitres 3 et 4 dédiés aux études réalisées en STM et GIXD respectivement ont la même structure : étude de la croissance des NPs *Au*, *Cu* et *Au-Cu* puis étude de l'évolution de ces systèmes sous faible pression d' O_2 principalement et de CO .

Enfin nous avons repris dans la conclusion générale les points importants des conclusions intermédiaires de chaque méthode afin de proposer une image la plus fidèle possible des mécanismes mis en œuvre lors de la croissance des NPs et de leur exposition aux réactifs.



Chapitre 1

Etat de l'art et présentation du système étudié

Sommaire

1.1	La catalyse hétérogène	13
1.1.1	Origines	14
1.1.2	La réaction d'oxydation du monoxyde de carbone	14
1.2	La catalyse de la réaction d'oxydation du CO par des NPs d'Or	17
1.2.1	Contribution des études par voie « chimique »	17
1.2.2	Contribution des études par voie « physique »	20
1.3	Les NPs bimétalliques Au-Cu	23
1.3.1	Alliage de volume Au-Cu	23
1.3.2	Propriétés structurales des NPs Au-Cu	25
1.3.3	Propriétés de réactivité des NPs Au-Cu	26
1.4	Le cristal de rutile TiO₂	27
1.4.1	Propriétés volumiques du rutile	28
1.4.2	La surface du rutile TiO ₂ (110)	29

Dans ce chapitre, nous présentons une sélection des travaux antérieurs à notre étude concernant les propriétés catalytiques des nanoparticules (NPs) d'*Au* et *Au-Cu* ainsi que l'étude de leurs structures. Nous avons mis l'accent sur les travaux réalisés dans des conditions expérimentales proches voire similaires aux nôtres afin de pouvoir réaliser des comparaisons avec nos expériences lorsque cela est possible. Enfin nous présentons les caractéristiques principales de la surface du *TiO₂*(110), qui a été le substrat sur lequel nous avons réalisé et étudié les NPs. Ce chapitre a vocation à donner au lecteur les informations nécessaires pour comprendre le contexte des travaux présentés dans les chapitres 3 et 4.

1.1 La catalyse hétérogène

Notre étude s'est portée sur l'évolution de la structure du catalyseur en présence des réactifs *CO* et *O₂* avec des pressions partielles de l'ordre de 10^{-6} mbar. Nous présentons

dans cette section les principes fondamentaux de l'action d'un catalyseur, en particulier dans le cas de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone.

1.1.1 Origines

Il a été observé au début du 19^{ème} siècle que, pour que de nombreuses réactions chimiques aient lieu, la présence de certaines substances ne participant pas directement à la réaction était nécessaire. En 1836, le scientifique Suédois J.J. Berzelius a introduit la notion de « pouvoir catalytique » [9]. Il introduit le terme « catalyse » par analogie avec le terme « analyse » et lui donna la définition suivante : « séparation des parties constituantes des corps par le biais de forces chimiques ordinaires. Le pouvoir catalytique signifie que certaines substances ont la capacité de révéler des affinités qui sont inactives à une température donnée par leur simple présence ». Le mot catalyse provient d'un mot grec signifiant « décomposition ».

Ostwald proposa par la suite une définition plus réaliste pour le catalyseur : « substance qui augmente la vitesse à laquelle un système chimique approche de l'équilibre, et ce, sans être consommée au cours du processus ». Cette nouvelle définition, toujours correcte aujourd'hui introduit la notion d'équilibre chimique final du système. L'équilibre final du système ne dépend pas de la présence de substance catalysant la réaction, seul le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre en dépend.

Dans le but d'expliquer pourquoi le catalyseur augmente la vitesse d'une réaction chimique, Ostwald reprend le concept proposé par S. Arrhenius pour décrire le taux de réaction r (nombre de transformations élémentaires par unité de temps) dans le cas d'une réaction thermiquement activée. Dans le cas d'une phase gazeuse homogène, en l'absence de catalyseur, cette quantité dépend de la proportion de molécules entrant en collision, de la température, et de la hauteur de la barrière de potentiel à franchir :

$$r = Z e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (1.1)$$

où Z est le nombre de collisions par unité de temps, k la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin, et E_a l'énergie d'activation du processus. L'action d'un catalyseur est d'ouvrir aux différents réactifs un autre chemin réactionnel le long duquel les barrières de potentiel des processus thermiquement activés intervenant dans la réaction sont plus faciles à franchir (énergies d'activation plus faibles). Dans le cas idéal, le catalyseur n'est pas altéré pendant la réaction car il ne cède ni ne reçoit de matière au cours du processus. On parle de catalyse hétérogène dans le cas où le catalyseur appartient à une phase différente de celle des réactifs (dans notre cas nous avons un catalyseur solide et une phase réactive gazeuse) et homogène quand catalyseur et réactifs appartiennent à la même phase.

1.1.2 La réaction d'oxydation du monoxyde de carbone

La réaction test que nous avons choisie pour étudier le catalyseur hétérogène gaz-solide est la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone. Cette réaction peut être catalysée

par des métaux de transition, en particulier *Pt* et *Pd* [10–13]. Elle a été très étudiée car elle revêt un intérêt industriel, mais aussi parce que le nombre d'étapes réactionnelles ainsi que les mécanismes de ces étapes paraissent relativement simples. Nous verrons par la suite qu'en dépit de cette apparente simplicité, les mécanismes réactionnels dans le cas de NPs d'*Au* est toujours sujet à controverse.

Dans la phase gazeuse (l'air), la réaction s'écrit :



Dans le cas de certains métaux de transition comme le *Pt* [12,13] la réaction catalytique de l'oxydation du *CO* peut être décomposée sous forme d'un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood [14, 15], c'est-à-dire nécessitant l'adsorption des deux gaz sur la surface du catalyseur. Les deux réactifs sont co-adsorbés et le dioxygène se dissocie sur la surface du catalyseur. La réaction a lieu à la surface du catalyseur et le produit de la réaction est émis dans la phase gazeuse comme sur la figure 1(a).

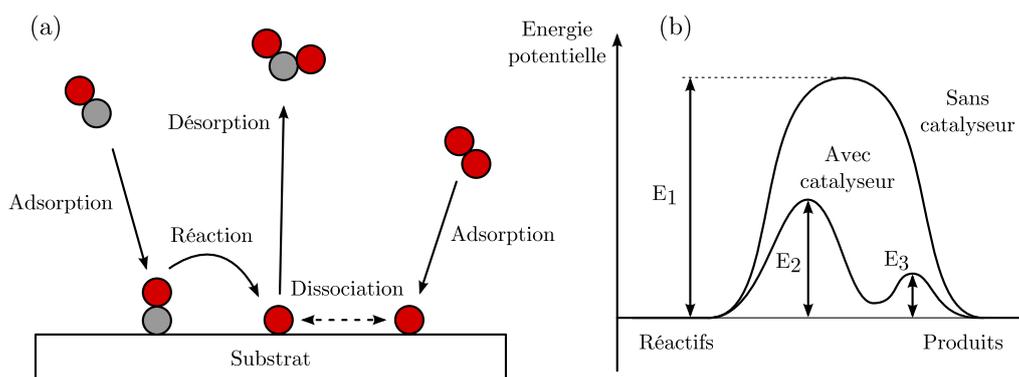


Figure 1 – (a) Représentation schématique du mécanisme réactionnel de Langmuir-Hinshelwood dans le cas de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone. Les atomes de carbones sont représentés en gris et les atomes d'oxygène en rouge. (b) Représentation schématique du diagramme d'énergie potentielle pour une réaction sans catalyseur et avec catalyseur.

En l'absence de catalyseur, les réactifs *CO* et *O₂* font face à une barrière d'énergie potentielle E_1 impossible à franchir à une température donnée T (figure 1(b)). La présence du catalyseur permet d'abaisser globalement les barrières d'énergie potentielle des différents processus (dissociation $O_2 > 2O$ (E_2), réaction $CO + O > CO_2$ (E_3), etc) pour les espèces adsorbées sur la surface. Il est dès lors possible d'observer la réaction se produire à la température T . A noter qu'il existe d'autres mécanismes réactionnels (Eley-Rideal [16] et Mars van Krevelen [17]) que nous ne décrivons pas ici.

La catalyse, par définition, est un phénomène cinétique. En pratique la cinétique de la réaction est décrite avec des termes comme l'« activité », la « sélectivité » et la « stabilité ». L'activité catalytique décrit l'amélioration de la vitesse d'une réaction induite par l'utilisation d'un catalyseur, elle permet également de comparer l'efficacité des catalyseurs. La sélectivité détermine la nature et la quantité des produits secondaires, et a par

conséquent une influence déterminante sur la qualité du produit de la réaction (dans le cas de l'oxydation du CO telle que nous l'avons présentée un seul produit de réaction est possible). Enfin la stabilité du catalyseur est liée à des changements lents à l'échelle de la réaction, de la structure du catalyseur qui ont une influence néfaste sur l'aptitude du système à catalyser la réaction. Ce sont précisément des changements de cette nature que nous allons observer et interpréter sans pour autant conclure sur leur caractère néfaste ou bénéfique.

1.2 La catalyse de la réaction d'oxydation du CO par des NPs d' Au

Il est communément admis que les propriétés de catalyse des NPs d' Au sont liées à leur taille [18], mais la nature du support, la méthode de préparation, et la procédure d'activation ont également été décrites comme ayant un rôle clé [5, 19–22]. Une activité exceptionnelle a été observée concernant l'oxydation du CO dans le cas de NPs supportées sur TiO_2 , Fe_2O_3 et NiO et il a été proposé que le support permet la dissociation de l' O_2 , et donc la création de deux O^{2-} qui peuvent réagir (avec le CO adsorbé sur les NPs), soit sur les NPs, soit à l'interface avec le substrat [23]. Les sites présents à l'interface Au-support ont également fait l'objet d'études pour expliquer les propriétés de catalyse [24–28]. D'autres travaux évoquent des transferts de charge entre certains défauts de surface chargés négativement et les NPs d' Au [29]. Des NPs constituées de quelques atomes, dont certains sont chargés positivement, ont été présentées comme catalytiques [5, 30–32]. Par ailleurs, des contraintes liées au désaccord de maille à l'interface entre l' Au et le support [33, 34] ainsi que la présence d'une transition métal – non-métal dans de très petites NPs 2D ont été envisagées comme ayant une influence sur les propriétés catalytiques des NPs. Enfin, d'autres études ont pointé les effets de la rugosité et des sites de basse coordinence du substrat pour expliquer les phénomènes de catalyse [27, 33, 35–38]. Dans ce contexte il est nécessaire de hiérarchiser les effets cités plus hauts pour déterminer ceux qui sont à l'origine des propriétés de catalyse des NPs d' Au.

Une grande partie des travaux précédents a été réalisée en utilisant des méthodes de synthèse dites par « voies chimiques ». Il est nécessaire de présenter ces méthodes pour comprendre ce qui les différencie des méthodes de préparation par « voie physique », mais aussi parce que la plupart des applications industrielles impliquant les propriétés catalytiques des NPs imposent une méthode de synthèse par voie chimique.

1.2.1 Contribution des études par voie « chimique »

1.2.1.1 Méthodes de synthèse par voie chimique

Les méthodes de synthèse par voie chimique se divisent en deux catégories : celles pour lesquelles le support et le précurseur métallique sont formés en même temps, on parle alors de coprécipitation et les autres. Dans la seconde catégorie, le précurseur métallique est appliqué sur un support préformé.

La coprécipitation a été employée par Haruta pour synthétiser les échantillons qui ont mené à la découverte des propriétés de catalyse de l' Au [1, 39]. Cette méthode simple à mettre en œuvre permet d'obtenir des NPs supportées par différents types d'oxyde tels que NiO , Co_3O_4 , Fe_2O_3 et TiO_2 [39, 40] ainsi que par les hydroxydes $Be(OH)_2$ et $Mg(OH)_2$ [41, 42]. La relation entre le taux de précipitation du précurseur métallique et de l'oxyde rend difficile le contrôle de la taille des NPs. Une partie de ces NPs est par ailleurs encapsulée dans le support.

L'imprégnation permet de déposer des NPs sur n'importe quel support à partir de chlorure d' Au III ($AuCl_3$) [43] ou d'acide chloroaurique ($HAuCl_4$) [44, 45]. Cette méthode

aboutit généralement à l'obtention de NPs dont la taille est comprise entre 10 et 35 *nm* et par conséquent peu actives dans le cas de la réaction d'oxydation du CO [40].

La méthode de dépôt-précipitation est souvent utilisée pour la synthèse de petites NPs d' Au. Des NPs présentant des diamètres compris entre 1 et 5 *nm* ont été obtenues notamment sur TiO_2 [24, 46, 47], MgO [48] et Al_2O_3 [31, 49]. Les paramètres de synthèse tels que le pH de la solution, la température de préparation, le choix de la base, peuvent être utilisés pour contrôler les différentes caractéristiques finales des NPs. La détermination de l'influence des différents paramètres sur les différentes caractéristiques est un sujet complexe qui ne sera pas détaillé ici. Il existe d'autres techniques (dépôt de vapeur chimique, dépôt photochimique, sonochimique etc.) qui peuvent avoir des caractéristiques intéressantes pour certaines applications particulières.

1.2.1.2 Mesure de réactivité

La mesure de la réactivité est généralement réalisée dans des colonnes contenant le catalyseur sous forme de poudre. Une étape d'activation (calcination par exemple) du catalyseur est parfois nécessaire entre la phase de synthèse et la phase de mesure de l'activité. Le produit de la réaction est analysé par spectrométrie de masse et/ou par chromatographie en phase gazeuse. Cette méthode simple à mettre en place permet d'étudier l'influence des différents paramètres de synthèse sur l'efficacité des NPs dans des conditions expérimentales proches des conditions d'utilisation industrielle. La plupart du temps, ces systèmes molécules-catalyseur sont caractérisés avant et/ou après exposition aux gaz sans être étudiés pendant celle-ci. Or, ces systèmes peuvent se comporter différemment sous gaz mais avec des changements réversibles, c'est-à-dire, en retrouvant leur état de départ après exposition. C'est par exemple le cas de structures de molécules adsorbées [50, 51]. En présence d'une réaction, l'état du catalyseur peut varier en fonction des pressions partielles des réactifs [52, 53] ou même au cours du temps, dans le cas de phénomènes d'oscillation de l'activité catalytique [54–57].

La figure 2 (extraite de la référence [18]) regroupe plusieurs mesures de l'activité des NPs pour l'oxydation du CO provenant de différentes études impliquant des NPs préparées par voie chimique [19, 23, 39, 43, 49, 58–61]. L'activité des NPs dont le diamètre est compris entre 2 et 4 *nm* est supérieure de deux ordres de grandeur aux NPs de la gamme 20 – 30 *nm*. L'effet du support est visible en comparant les données provenant de supports réductibles (symboles vides TiO_2 et Fe_2O_3) et non réductibles (symboles pleins Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$ et SiO_2), mais seulement d'un facteur 3 environ. Ceci signifie qu'une taille de NP inférieure à 5 *nm* est nécessaire pour observer une activité catalytique significative et également, que la nature du substrat est importante mais dans une bien moindre mesure. Cela indique que les effets provenant de transferts de charge entre NPs et lacunes d'oxygène ne peuvent pas être les principaux responsables de l'activité des NPs ; les interactions spécifiques NPs-support non plus.

La raison principale qui expliquerait l'activité des NPs est donc principalement liée à la taille des NPs par l'intermédiaire de sites de basse coordinence [27, 35–37, 62, 63]. Pour une quantité d' Au donné, le nombre de sites de basse coordinence diminue quand le diamètre moyen des NPs augmente. Notons également que la contraction de la liaison Au – Au, due aux effets de contraintes dans les NPs, a été pointée pour expliquer l'évolution

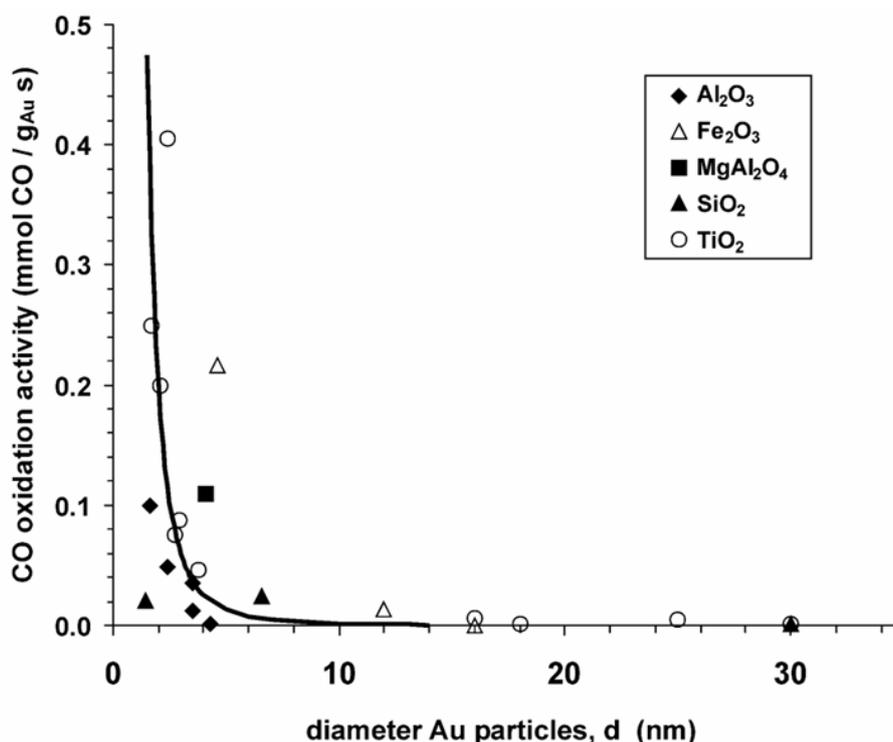


Figure 2 – Mesures d'activité pour l'oxydation du CO à 273 K de NPs d' Au supportées par différents oxydes métalliques. La courbe noire pleine proportionnelle à $1/d^3$ est un guide pour les yeux. Symboles vides : substrats réductibles ; symboles pleins : non réductibles [36].

des propriétés de réactivité des sites de basse coordinence en fonction de la taille des NPs [64].

1.2.1.3 La désactivation du catalyseur

Malgré leurs caractéristiques prometteuses, les NPs d' Au ne figurent pas parmi les catalyseurs utilisés dans l'industrie. Une raison est leur manque de stabilité. La diminution de l'activité du catalyseur pendant la phase de réaction a été observée dans plusieurs études et par plusieurs équipes [65–68]. Il s'agit d'un facteur déterminant car il freine actuellement le développement industriel des catalyseurs à base d' Au . Plusieurs phénomènes sont à l'origine du déclin de l'activité des NPs pendant la phase de réactivité. (i) Le premier est lié au mécanisme de l'oxydation du CO à proprement parler. La production de carbonates [65, 69, 70] empoisonnant la périphérie de l'interface, ainsi que la déshydroxylation et/ou la réduction des espèce Au cationiques [66, 68] permettraient d'expliquer la baisse d'activité. Dans certaines conditions ces phénomènes peuvent être réversibles [71]. (ii) La désactivation peut aussi être induite par un frittage (regroupement des NPs sous l'effet de la pression et de la température) des NPs menant à leur coalescence. Ce phénomène a été étudié théoriquement [72, 73] et expérimentalement [74]. Ces études confrontent les deux explications que sont la diffusion/coalescence et le mûrissement d'Ostwald pour expliquer le décalage de la distribution de taille des NPs vers des NPs plus grosses s'accompagnant

d'une chute dramatique de l'activité (voir figure 2). La grande variété de méthodes de synthèse, d'analyse, et de modèles de simulation rend toutefois difficile l'unification des résultats.

1.2.2 Contribution des études par voie « physique »

Les méthodes de préparation et d'analyse par voie physique sont apparues dans les années 70 avec l'utilisation de systèmes de pompage permettant d'atteindre le vide secondaire ou l'ultravide (10^{-6} et 10^{-10} mbar respectivement). Ceci permet principalement de limiter l'absorption d'espèces à la surface des systèmes étudiés, et d'utiliser des techniques de mesures ne fonctionnant que sous vide (LEED : Low Energy Electron Spectroscopy, AES : Auger Electron Spectroscopy, XPS : X-ray Photoemission Spectroscopy, etc).

1.2.2.1 La synthèse par voie physique

Les méthodes de préparation d'échantillons sous UHV par voie physique permettent de limiter au maximum le nombre d'étapes qui séparent la synthèse des mesures de réactivité, et d'obtenir un meilleur contrôle sur la pureté du système.

Dans la plupart des cas le substrat est introduit sous ultravide, préparé afin de pouvoir supporter les NPs sans détériorer la qualité du vide. Les NPs sont ensuite déposées en utilisant des méthodes adaptées (évaporation, ablation laser, etc...). Les échantillons sont ensuite transférés sous UHV pour analyse, ou analysés directement sur place avec des techniques de science des surfaces (STM : Scanning Tunneling Microscopy, GIXD : Grazing Incidence X-ray Diffraction, XPS : X-ray Photoemission Spectroscopy, etc) avec parfois la possibilité d'introduire une quantité contrôlée de réactifs pour observer directement les évolutions du système. Cette méthode de synthèse est appelée croissance « *in situ* » et la méthode de mesure : « mesure *operando* ».

Nous présentons dans le chapitre 2 la méthode de dépôt par évaporation sous UHV, ainsi que les dispositifs expérimentaux qui nous permettent de mesurer in-situ l'évolution de la structure et de la morphologie des NPs pendant l'introduction des réactifs en STM et en GIXD. Les systèmes, même s'ils peuvent encore contenir des impuretés, sont dépourvus des différents ligands et précurseurs utilisés lors des synthèses par voie chimique et toujours présents, en plus faible quantité, après rinçage et/ou calcination.

1.2.2.2 Structure et morphologie des NPs d'Or préparées par voie physique

L'étude de dépôts d'Or sur surface d'oxyde réalisés par voie physique et faisant appel à des techniques de sciences des surfaces a essentiellement débuté à la fin des années 90 avec des travaux réalisés par le groupe de Madey et Cosandey [75–77] ainsi que par le groupe de Campbell [78]. Ces études sur la croissance de films ultra-minces d'Or sur $TiO_2(110)$ déposés par évaporation sous ultravide reposent sur différentes techniques permettant de caractériser le film d'Or au cours de la croissance. Le LEIS (Low Energy Ion Scattering) est utilisé pour connaître la composition des plans terminaux de la surface. Dans l'interprétation qui est faite des résultats obtenus, la première phase de la croissance à bas taux

de couverture est articulée en deux étapes. Le tout début de la croissance commence par une étape de nucléation-croissance 2D suggérant qu'une attraction forte en bord d'îlot piège les adatoms diffusant sur la surface menant à la croissance de NPs d'un ou deux plans atomiques de haut uniquement. Ce modèle s'applique jusqu'à une taille d'îlot critique à partir de laquelle un mode de croissance 3D est privilégié. L'articulation de ces modes de croissance autour d'une taille d'îlot critique (et donc d'un taux de couverture critique θ_c) est basée sur les travaux de Ernst [79] portant sur la croissance de *Cu* sur *ZnO*. Des mesures similaires à celles réalisées par Madey ont été effectuées par Campbell [78] à différentes températures. L'expérimentation confirme une succession de modes de croissance et montre que le taux de couverture critique θ_c dépend de la température. Les premiers travaux concernant *Au/TiO₂(110)* réalisés en STM par Goodman ont validé les observations indirectes faites par Madey, Cosanday et Campbell en LEIS. Il constate toutefois que ce mode de nucléation croissance en deux étapes n'est pas applicable pour des NPs nucléées en bords de marche [80] qui suivent un mode de croissance Volmer-Weber (VW) classique : c'est à dire que de petits clusters nucléent sur la surface et grandissent en îlots 3D. Une autre étude a montré que la croissance sur les bords de marche était prédominante à température ambiante pour les faibles taux de couverture en *Au*, sans pourtant remettre en cause le modèle 2D/3D [81]. L'étude de l'influence de la température et de la quantité de métal déposé sur la morphologie des NPs d'*Au/TiO₂(110)* a également été réalisée à travers plusieurs travaux [81–85] confirmant le mode de croissance VW. L'influence des défauts de surface du *TiO₂(110)* du type « lacunes d'oxygène » ou « titane réduit en surface » sur la nucléation des NPs a été étudiée. Les lacunes d'oxygène [86–88] comme le titane réduit [88] augmentent le taux de nucléation des NPs d'*Au* et constituent des sites de nucléation préférentiels. Comme nous avons étudié les premières étapes de la croissance et de la nucléation des NPs sur certains types de défauts de la surface de *TiO₂(110)*, nous donnons une description plus détaillée de ces derniers en section 1.4.2.2.

L'étude de la nucléation croissance de NPs d'*Au* sur la surface reconstruite (1×2) du *TiO₂(110)* a été réalisée en fonction de la température [82,89,90]. Ces études montrent une nette augmentation du taux de nucléation quand l'*Au* est déposé sur la surface reconstruite (1×2).

Les relations d'épitaxies entre les NPs d'*Au* ont été déterminées par diffraction électronique [77] puis confirmées par diffraction des rayons X en incidence rasante [91,92]. Les relations d'épitaxies dépendent de la température du substrat pendant le dépôt des NPs. Une orientation $(111)_{Au} // (110)_{TiO_2}$ est systématiquement observée pour les dépôts réalisés à température ambiante alors qu'une orientation $(11\bar{2})_{Au} // (110)_{TiO_2}$ partielle est observée pour des dépôts réalisés à $T > 600 K$ ou par implantation ionique suivie d'un recuit [93]. Les épitaxies présentent une direction commune dans le plan : $[110]_{Au} // [001]_{TiO_2}$ quelle que soit la température de croissance. Les NPs cristallisent dans la même structure que l'*Au* massif (cubique faces centrées) et la qualité de l'ordre cristallin au sein des NPs augmente avec la température de dépôt ou après recuit [92,92]. Des mesures de GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) ont été réalisées en parallèle des mesures de diffraction [91]. La forme des NPs peut être approximée à des sphères tronquées. L'étude montre que le rapport d'aspect des NPs est relativement constant autour de 0,7 *nm* pour des NPs dont le diamètre est compris entre 3 et 5 *nm*.

Nous comparons dans les chapitres 3 et 4 les résultats que nous avons obtenu en GIXD et STM avec une partie des résultats présentés ci-dessus.

1.2.2.3 Mesures de réactivité

Le système $Au/TiO_2(110)$ a fait l'objet d'études STM en présence de gaz réactifs (CO , O_2) à des pressions de l'ordre du $mbar$ [94–97]. Plusieurs études montrent des résultats contradictoires. Dans certains cas, les NPs d' Au sont stables ou seulement légèrement modifiées par la présence des réactifs [84, 95], dans d'autres cas un phénomène de frittage (déjà évoqué dans la section 1.2.1.3) menant à la coalescence plus ou moins prononcée des NPs est observé [95, 98]. A noter que la microscopie tunnel est sujette à de nombreux artefacts, comme le déplacement des NPs par la pointe lors de l'imagerie de la surface [96]. La coalescence des NPs, ainsi que l'interaction pointe-NPs peuvent être liées à une diminution de l'énergie d'adhésion des NPs menant à une diffusion par bloc, à une augmentation du phénomène de mûrissement ou à une augmentation des interactions avec la pointe. La compréhension de ces phénomènes n'est pas complète et ceux cités ci-dessus ne sont pas systématiquement observés pour des NPs $Au/TiO_2(110)$ déposées à température ambiante par exemple.

La plupart des travaux présentés ci-dessus ont été réalisés avec des dispositifs expérimentaux ne permettant pas de mesurer l'activité catalytique des NPs en raison du rapport surface du catalyseur / volume de l'enceinte trop faible. Il est nécessaire de réduire le volume de l'enceinte à quelques cm^3 pour pouvoir mesurer le produit de la réaction (pression partielle de CO_2 mesurée à l'aide d'un spectromètre de masse) en conservant une géométrie plane pour le substrat et une surface d'échantillon de l'ordre du cm^2 .

De récentes innovations dans le domaine des dispositifs expérimentaux destinés à l'étude des surfaces en physique ont mené à l'émergence de nouveaux outils permettant de combiner la préparation des échantillons sous vide et la caractérisation des échantillons *operando* par différentes techniques en mesurant dans le même temps le produit de la réaction. Deux approches permettent de mesurer en GIXD et GISAXS l'évolution de la structure et de la morphologie des NPs pendant la réaction : le « batch reactor » [99] et le « flow reactor » [100]. L'équipe de Saint-Lager a étudié en GIXD et en GISAXS la relation entre la morphologie des NPs et leur efficacité à catalyser l'oxydation de la CO [92, 101] : l'activité des NPs connaît un pic pour des NPs sous forme de sphères tronquées de 2 nm de diamètre et présentant un ratio H/D de 0,71. En modélisant les particules par des cuboctaèdres tronqués, Saint-Lager et coll. montrent que l'efficacité du catalyseur augmente avec la proportion de certains sites de basse coordinence de la surface des NPs, plus précisément des sites d'arêtes.

Une expérience récente réalisée en NAP-XPS [102] (Near Ambient Pressure - XPS) montre que pour des NPs $Au/TiO_2(110)$ dont le diamètre est supérieur à 3 nm et pour des pressions d' O_2 inférieures à $0,1\text{ mbar}$ l'oxygène s'adsorbe sur les NPs, à l'interface entre les NPs et le substrat et également sur le $TiO_2(110)$ sans qu'il soit possible de visualiser un signal d' Au oxydé. L'étude montre également que pour une pression d' O_2 comprise entre $0,5$ et 1 mbar il est possible de former des espèces spécifiques d'oxygène adsorbées induites par le rayonnement UV-X utilisé en XPS et qui mènent à la formation d'un oxyde d' Au . Un maximum de signal provenant de cet oxygène dit « activé » a été mesuré pour une taille de NPs qui coïncide avec celle du maximum de réactivité. Enfin cet oxygène activé est très réactif avec le CO .

1.3 Les NPs bimétalliques Au-Cu

Plusieurs éléments nous ont incités à ajouter un second métal dans la composition des NPs. Premièrement il a été démontré que dans certain cas l'ajout d'un second métal de transition permet d'obtenir une meilleure activité catalytique que pour des NPs équivalentes des deux métaux pris séparément. Ces effets dits synergétiques ont été mis en évidence dans le cas de NPs *Au-Ni* encapsulées dans des nanosphères de *SiO₂* pour la déshydrogénation hydrolytique du borazane [103], dans le cas de NPs *Au-Ag* déposées sur silice mésoporeuse pour l'oxydation du *CO* [104, 105] ainsi que dans le cas de l'*Au-Pd* sur silice mésoporeuse pour l'oxydation aérobie de l'alcool benzylique [106] par exemple. Des effets synergétiques ont été mis en évidence par [8, 107, 108] pour des NPs *Au-Cu* déposées sur silice mésoporeuse pour plusieurs réactions d'oxydation sélectives détaillées dans cette section.

Nous avons évoqué dans la section précédente un phénomène de désactivation du catalyseur qui s'explique en partie par un phénomène de frittage des NPs menant à leur coalescence. A notre connaissance, toutes les études s'accordent sur le fait que des NPs dont la taille est supérieure à 5 *nm* sont nettement moins actives que des NPs dont la taille est comprise entre 2 et 3 *nm* (voir figure 2). L'ajout d'un second métal dans la composition des NPs peut permettre d'obtenir une plus grande stabilité des NPs en environnement réactif. Une étude réalisée avec des NPs *Au-Cu* préparées par voie chimique a montré qu'il est possible d'obtenir une meilleure stabilité avec des NPs bimétalliques qu'avec des NPs monométalliques [109].

1.3.1 Alliage de volume Au-Cu

En comparaison de l'abondante littérature consacrées aux NPs d'*Au*, les résultats obtenus sur les NPs bimétalliques, et plus spécifiquement, sur les NPs *Au-Cu* sont peu nombreuses. Par contre, l'alliage *Au-Cu* volumique est très étudié en particulier pour la présence des phases ordonnées *L1₂* et *L1₀* dans son diagramme de phases.

L'or et le cuivre sont miscibles l'un dans l'autre en toutes proportions. L'alliage binaire présente un diagramme de phase à deux fuseaux avec une tendance à la mise en ordre de la solution solide pour trois composés définis *Au₃Cu*, *AuCu* et *AuCu₃* (voir Figure 3). La solution solide continue de l'alliage présente une structure cfc. Le paramètre de maille s'écarte légèrement de la droite obtenue par une loi de Vegard [110]. Un ajustement des données compilées de différents groupes [111] donne une variation de paramètre de maille en fonction de la fraction atomique de *Cu* x_{Cu} :

$$a = 0,4078(1 - x_{Cu}) + 0,3615x_{Cu} + 0,0120x_{Cu}(1 - x_{Cu}) \quad (1.3)$$

avec a en *nm* et un écart type estimé à 0,0031 *nm*. La figure 3 regroupe les résultats des différentes mesures expérimentales à partir desquelles a été déterminée la relation 1.3.

La phase *AuCu₃(I)* est un composé défini qui tolère de larges écarts à la stoechiométrie des cotés riche en or et riche en cuivre. Elle est obtenue en refroidissant l'alliage stoechiométrique par transformation congruente à 390°C ou par une transformation de

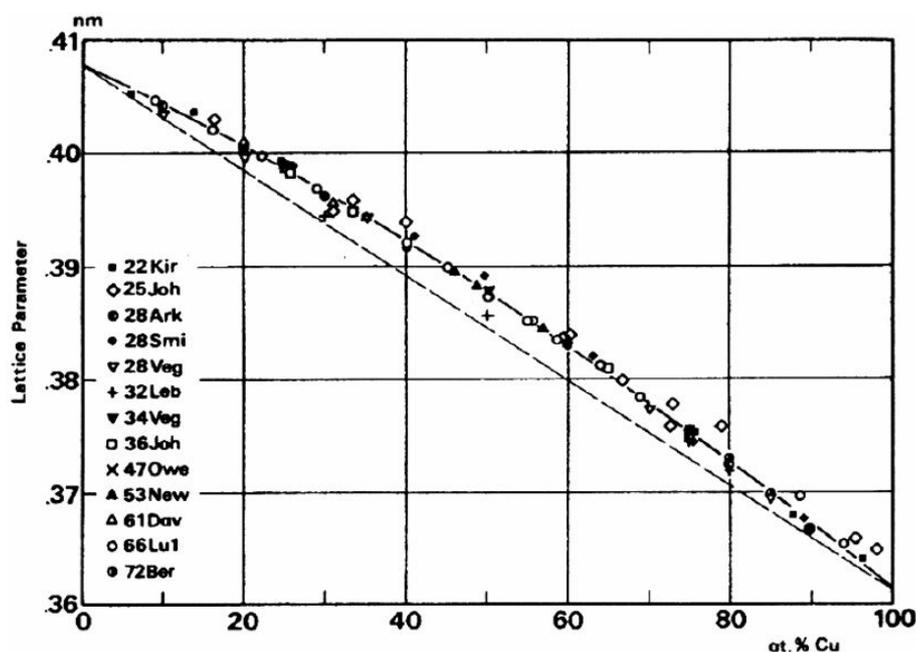


Figure 3 – Courbe extraite de la référence [111] et donnant l'évolution du paramètre de maille pour la solution solide de l'alliage Au-Cu en fonction de la fraction atomique de Cu.

type eutectoïde (refroidissement depuis une solution solide (Au,Cu) vers un système composé des phases $AuCu(I)$ et $AuCu_3(I)$) pour le composé riche en or (36%at.) à une température de $285^\circ C$. La structure cristalline de la phase $AuCu_3(I)$ est de type $L1_2$ d'une structure cubique ordonnée pour laquelle les atomes d' Au sont aux sommets de la maille cubique et les atomes de Cu aux centres des faces. Les paramètres de maille des phases ordonnées et désordonnées sont $0,3749\text{ nm}$ et $0,3760\text{ nm}$ respectivement [112]. La phase $AuCu_3(II)$ a été décrite comme quadratique [113, 114] ou orthorhombique [115] selon les études.

La composition $AuCu$ présente plusieurs transformations successives lors du refroidissement de la solution solide (Au,Cu). Une première transformation congruente à $410^\circ C$ porte le système dans une phase orthorhombique ordonnée $AuCu(II)$ avec des rapports $b/a = 1,004$ et $c/a = 0,929$. La seconde transformation congruente a lieu à $385^\circ C$. La nouvelle structure ordonnée $L1_0$ consiste en une alternance de plans Au et Cu perpendiculaires à l'axe c . Il en résulte une structure présentant une structure quadratique avec un rapport c/a de l'ordre de $0,935$.

La structure Au_3Cu est du même type que la structure $AuCu_3(I)$: $L1_2$. Cette structure ordonnée est réputée difficile à observer en volume, notamment en raison de la difficulté à atteindre un état à l'équilibre complet à une température de transition relativement basse ($< 240^\circ C$). Le paramètre de maille de l'alliage ordonné est très légèrement inférieur au paramètre de maille de l'alliage désordonné ($\approx 0,05\%$).

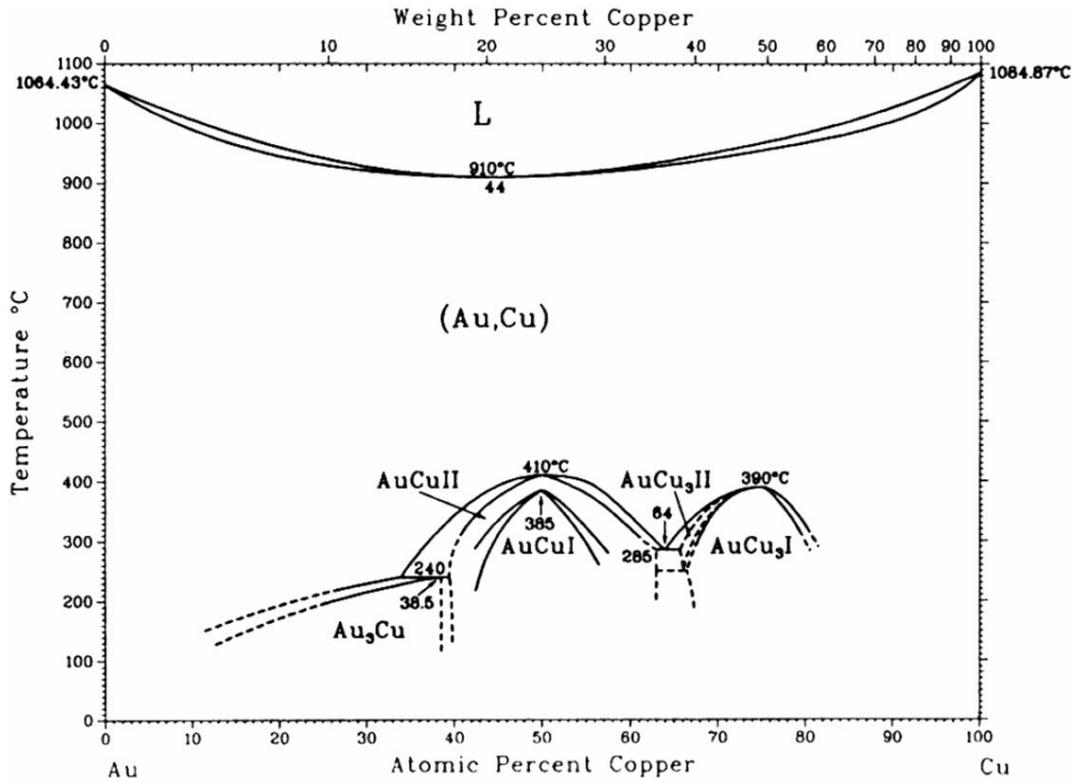


Figure 4 – Diagramme de phase de l'alliage Au-Cu [111]

1.3.2 Propriétés structurales des NPs Au-Cu

Les méthodes de préparation par voie chimique ont permis d'obtenir des NPs présentant des morphologies variées : sphères [116], sphères tronquées [117], ou même cubes [118]. La stabilisation par les ligands permet en effet d'obtenir des morphologies différentes de la forme d'équilibre d'une NP épitaxiée sous vide, telle qu'elle est décrite par la relation de Wulff- Kaishev. En comparaison avec les méthodes chimiques, il existe beaucoup moins d'études consacrées à des NPs préparées par voie physique. Des morphologies bien différentes ont ainsi été obtenues par des méthodes de préparation comme l'ablation laser ou l'évaporation thermique. Sur substrat de carbone amorphe, les NPs sont sphériques [119], ou sous forme de cubo-octaèdre ou encore de dodécaèdre [120], tandis que des demi-octaèdres tronqués sont observés sur $MgO(100)$ [120]. Les interactions NP-substrat sont donc de nature à modifier la morphologie des NPs.

Dans la plupart des cas, les NPs ne présentent pas, sous vide, de ségrégation particulière de l'une ou l'autre des espèces, même si l'on s'attend plutôt à une ségrégation de l'or à la surface, due à sa plus faible énergie de surface [120]. Par contre, des études récentes ont montré la possibilité de synthétiser des NPs cœur-coquille $Cu@Au$ (coquille@cœur) de 5 nm à partir de microémulsion [121], ou des NPs $Cu@Au$ et $Au@Cu$ d'une taille de 2 nm par pulvérisation magnétron [122, 123]. Ces dernières études sont paradoxales au regard des observations antérieures montrant que le Cu s'allie instantanément à des NPs d' Au de petite taille [124].

A l'échelle nanométrique, les structures attendues sont celles du volume, mais dépen-

dant fortement de la taille, de la composition et de la température des NPs [125]. Les NPs de taille 2-5 nm préparées par voie chimique dans un état métallique se sont toutes révélées, après synthèse, de structure *fcc* désordonnée [126], [127–130]. Aucun ordre chimique ne semble avoir été observé après recuit, ou pendant une réaction à haute température [131]. Dans le cas de particules de plus grande taille (supérieure à 10 nm) préparées par voie chimique, celles-ci ne semblent pas ordonnées après synthèse [118, 130]. En revanche, la présence des alliages ordonnés *AuCu L1₀* et *Au₃Cu L1₂* a été mise en évidence après recuit au dessus de 200°C de NPs *Au-Cu* de taille de l'ordre de 10 nm obtenues par réduction sous borohydrure et stabilisées par un polymère [132]. La taille critique de 10 nm pour la mise en ordre des NPs ressort également des études réalisées sur les NPs *AuCu₃* préparées par évaporation sur carbone amorphe [123].

En résumé, les conditions de préparation, l'environnement (vide, ligand, gaz), ainsi que la composition chimique des NPs peuvent influencer sensiblement sur leur structure et leur morphologie. L'observation de ces dernières en cours de réaction est donc un bon moyen de comprendre comment les gaz interagissent et modifient le catalyseur. Comme cela a déjà été mentionné, pour des systèmes modèles comme les NPs épitaxiées sur monocristaux ou les surfaces de monocristaux, ces informations peuvent être obtenues par des techniques telles que STM, GIXD, GISAXS et XPS.

1.3.3 Propriétés de réactivité des NPs Au-Cu

Les études concernant les propriétés catalytiques des NPs *Au-Cu* ont, à notre connaissance, toujours été réalisées sur des NPs préparées par voie chimique. Ces études ont mis en évidence des propriétés de catalyse pour la réaction d'oxydation du *CO*, la réaction PROX (PReferential OXydation) ou des réactions d'oxydations sélectives.

1.3.3.1 La réaction d'oxydation du CO

Les premiers résultats sur l'oxydation du *CO* par des nanoalliages *Au-Cu* ont été publiés en 2006. Des NPs *Au-Cu* ont été préparées par co-imprégnation dans différentes zéolithes *SiO₂/Al₂O₃*. Les particules *Au-Cu* de plus petite taille (8 nm) se sont révélées les plus actives [108]. Des résultats similaires ont été obtenus pour des NPs préparées par imprégnation-réduction sur des nanotubes de *TiO₂*. A quantité d'or donnée, l'ajout de *Cu* permet d'améliorer les performances du catalyseur [107]. La technique de dépôt-précipitation a également été utilisée pour fabriquer des NPs *Au-Cu* dans du *TiO₂* mésoporeux [109]. Dans cette dernière étude, l'ajout de *Cu* ne permet pas d'augmenter significativement les performances, mais limite les effets de mûrissement et de désactivation du catalyseur à température ambiante. Les études les plus complètes ont été réalisées par le groupe de Zhang à Dalian [8, 126, 131]. Pour leurs études, des NPs *Au-Cu* de taille moyenne 3 nm ont été préparées par imprégnation-réduction sur une silice mésoporeuse (SBA-15) fonctionnalisée. Les tests catalytiques effectués pour différents ratio *Au/Cu* ont mis en évidence un optimum de conversion pour *Au₂₀Cu₈₀* à température ambiante. Les analyses effectuées par diffraction X (XRD : X-Ray Diffraction) et spectroscopie X (XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure) indiquent qu'une partie du *Cu* se trouve à l'état oxydé (*Cu⁺* et *Cu²⁺*) dans les conditions de réaction. Le cuivre en contact

avec l'or pourrait modifier les propriétés électroniques de l'or, et/ou contribuer à l'activation de l'oxygène. Dans une étude récente [133], il a été avancé que les conditions de préparation du catalyseur $AuCu/SiO_2$ étaient primordiales : dans sa phase métallique, il serait inactif et sous forme $Au - CuO_x$, il permettrait 100% de conversion du CO . Ces études appellent clairement à une modélisation ab-initio de la réaction et une description plus précise des NPs pendant la réaction.

1.3.3.2 La réaction PROX (PReferential OXidation)

Les catalyseurs étudiés pour l'oxydation du CO se sont révélés aussi actifs en présence d'hydrogène pour l'oxydation sélective du CO (PROX) [134]. Les études sur $Au-Cu$ /silice ont montré une meilleure sélectivité pour les NPs bimétalliques que pour l'or pur. Le meilleur rendement est obtenu pour Au_3Cu , avec une sélectivité de près de 90% à température ambiante [8]. Sur des NPs [56] supportées sur poudre de TiO_2 (mélange rutile/anatase), des sélectivités proches de 100 % ont même pu être obtenues, en début de réaction [135]. Par contre, dans une étude très récente, des effets rapides de désactivation ont été observés pour $Au-Cu$ /silice et attribués à la modification du degré d'oxydation du Cu dans le catalyseur, de Cu^{2+} au départ à Cu^0 après plusieurs heures sous flux de gaz (environ 1% CO , 1% O_2 , 18% CO_2 , 78% H_2) [136].

1.3.3.3 Les oxydations sélectives

L'or permet l'époxydation du propène avec une bonne sélectivité, mais avec un faible rendement. En se basant sur le fait que le Cu est efficace pour l'époxydation du propène en présence de N_2O , oxydant moins fort que O_2 , des catalyseurs $Au-Cu$ ont été testés [117, 137], le rapport 1:3 donnant les meilleurs résultats pour l'activité et la sélectivité [117]. La taille, la morphologie et la structure de ces NPs devraient jouer un rôle majeur sur les caractéristiques catalytiques. Enfin, notons que des catalyseurs $Au-Cu$ supportés sur SiO_2 ou TiO_2 se sont révélés également actifs pour l'oxydation sélective de l'alcool benzylique vers le benzaldéhyde [138], ou l'oxydation partielle du méthanol pour produire de l'hydrogène [139].

1.4 Le cristal de rutile TiO_2

Le rôle du substrat dans les propriétés catalytiques des NPs supportées a clairement été mis en évidence dans de nombreuses études [5, 19–22]. Nous présentons dans cette dernière partie les caractéristiques du substrat que nous avons utilisé dans notre étude : la surface (110) du rutile TiO_2 . Nous avons extrait de la grande quantité de travaux dédiés au dioxyde de titane la partie des informations qui nous seront utiles dans la suite de cette étude. Pour plus d'informations concernant l'étude du TiO_2 en science des surfaces le lecteur peut s'orienter vers l'article de revue de Diebold [140] qui traite d'une grande partie des travaux antérieurs à 2003. Toutes les images STM présentées dans cette section ont été acquises avec le dispositif expérimental de l'INSP présenté section 2.3.3.

1.4.1 Propriétés volumiques du rutile

Le TiO_2 est un semiconducteur grand gap ($\approx 3 \text{ eV}$ [141]) qui se trouve dans la nature dans les minéraux appelés brookite, anatase et rutile. Le rutile TiO_2 est utilisé dans de très nombreuses applications comme la photocatalyse, le traitement des eaux usées, la fabrication de certains capteurs solaires, la cosmétique, la fabrication de revêtements optiques ou autonettoyants ou encore la catalyse hétérogène.

1.4.1.1 Structure cristalline

Le rutile TiO_2 cristallise dans un système quadratique de groupe d'espace $P4_2/mnm$ avec [142] (figure 5) :

$$a = b = 0,458 \text{ nm} \quad \text{et} \quad c = 0,295 \text{ nm} \quad (1.4)$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ. \quad (1.5)$$

Chaque atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène. Les octaèdres formés par ces oxygènes sont légèrement distordus pour accommoder tous les ions.

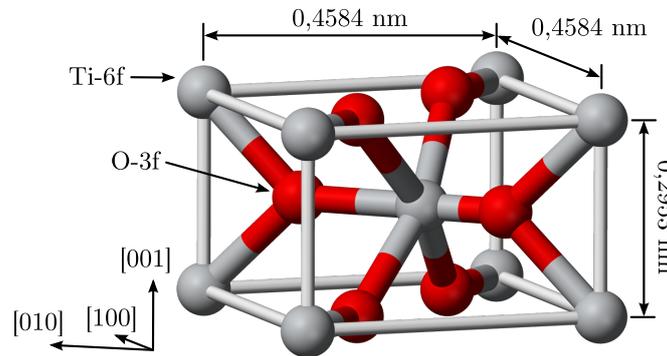


Figure 5 – Représentation de la maille quadratique de volume du rutile TiO_2 .

1.4.1.2 Défauts de volume

Le diagramme de phases titane-oxygène est composé de nombreuses phases stables [143], dépendant du degré d'oxydation du Ti . Dans TiO_2 , le Ti est dans son état de valence maximum (+4). Le cristal est alors facilement réductible. Une fois réduit, la présence de lacunes d'oxygène et d'atomes interstitiels de titane donne lieu à des changements importants des propriétés de l'oxyde. Ces dopants de type n introduisent des niveaux donneurs dans le gap qui augmentent la conductivité du cristal [144] rendant possible son imagerie par STM.

La présence de lacunes d'oxygène dans le cristal est visible à l'œil nu car elles forment des centres colorés qui piègent les électrons. L'échantillon est transparent laiteux pour le cristal stœchiométrique et passe d'un bleu foncé à un noir brillant à mesure que le

volume du cristal est réduit. Nous avons représenté figure 6 la photographie de deux échantillons dans des états de réduction différents. L'échantillon de gauche est tel qu'il est livré par le fournisseur (MaTecK GmbH, Allemagne) et l'échantillon de droite a subi environ 20 recuits de 10 minutes à 1000 K sous UHV. La relation entre la couleur du cristal, la conductivité et la concentration de défaut de volume a été étudiée par différents groupes [144, 145].



Figure 6 – Photographie de deux monocristaux de rutile $TiO_2(110)$. Le cristal de gauche correspond à un échantillon stoechiométrique et le cristal de droite à un échantillon ayant subi environ 20 recuits de 10 minutes à 1000 K.

1.4.2 La surface du rutile $TiO_2(110)$

La surface (110) du cristal de TiO_2 est la plus stable et la plus étudiée. Elle présente deux types de reconstruction de surface : (1×1) et (1×2) .

1.4.2.1 La reconstruction de surface (1×1)

Les plans terminaux de la surface reconstruite (1×1) correspondent au clivage d'un cristal comme nous l'avons représenté en pointillé sur la figure 7(a). La surface est constituée de rangées parallèles à la direction $[001]$ du cristal avec une alternance de rangées du type A-B-C-B-A (figure 7(b) et (c)) dans la direction $[1\bar{1}0]$. Les rangées A correspondent aux rangées d'oxygène pontant (O_b) entre deux atomes de Ti en coordinence 6 comme dans le volume ($Ti-6f$). Les rangées B correspondent à des atomes d'oxygène en coordinence 3 : oxygène « dans le plan » (O_p). Les rangées C correspondent à des rangées de Ti en coordinence 5 ($Ti-5f$). Nous avons représenté par un rectangle bleu figure 7(c) la maille de surface de $TiO_2(110) - (1 \times 1)$ dont la norme des vecteurs de base valent $0,295 \text{ nm}$ et $0,649 \text{ nm}$ dans les directions $[001]$ et $[1\bar{1}0]$, respectivement.

L'imagerie par STM de la surface est possible en utilisant une tension de polarisation positive typiquement de l'ordre de 1,5 V à 2 V. La surface de $TiO_2(110)$ présente des terrasses sur lesquelles on remarque une alternance de rangées claires et de rangées sombres (figure 8(a)). Pour des raisons électroniques liées aux densités d'états électroniques au niveaux de Fermi (LDOS) des atomes $Ti-5f$ et O_b les rangées claires correspondent aux rangées de $Ti-5f$ et les rangées sombres aux rangées d' O_b . Ce contraste est contraire à la topographie de la surface schématisée figure 7(b). L'image 8(b) provient d'une autre image réalisée avec une pointe différente et représente une surface $5,2 \times 5,2 \text{ nm}^2$ sur laquelle il est

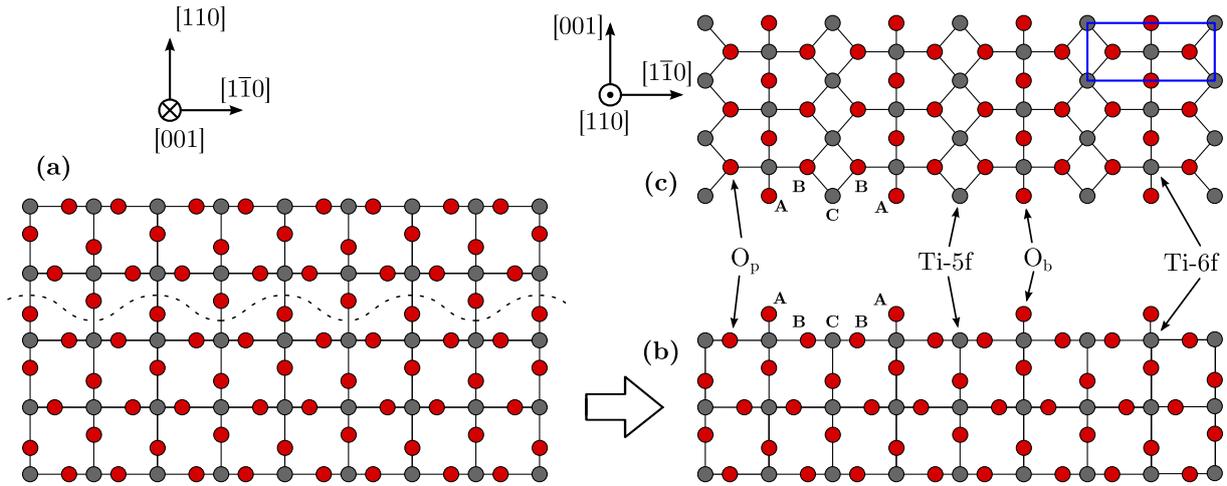


Figure 7 – représentation schématique du cristal de rutile TiO_2 . (a) La ligne pointillée représente la ligne de clivage du cristal pour obtenir la surface du rutile $\text{TiO}_2(110)$ telle qu'elle est représentée sur la figure (b). (b) La surface du $\text{TiO}_2(110) - (1 \times 1)$ est constituée d'une alternance du type A-B-C-B-A avec A, B et C les rangées d'oxygène pontant O_b , oxygène dans le plan O_p et titane en coordinence 5 Ti-5f. (c) Vue de dessus de l'image (b) telle qu'elle est observée par STM. Le rectangle bleu représente la maille de surface du rutile $\text{TiO}_2(110) - (1 \times 1)$.

possible de distinguer les atomes de Ti-5f. Nous avons représenté par un rectangle bleu la maille de surface que nous avons définie plus haut et que nous avons représentée sur le schéma 7(c). Les flèches vertes sur les images 8(a) et (b) pointent des groupements TiO_x que nous présentons plus loin.

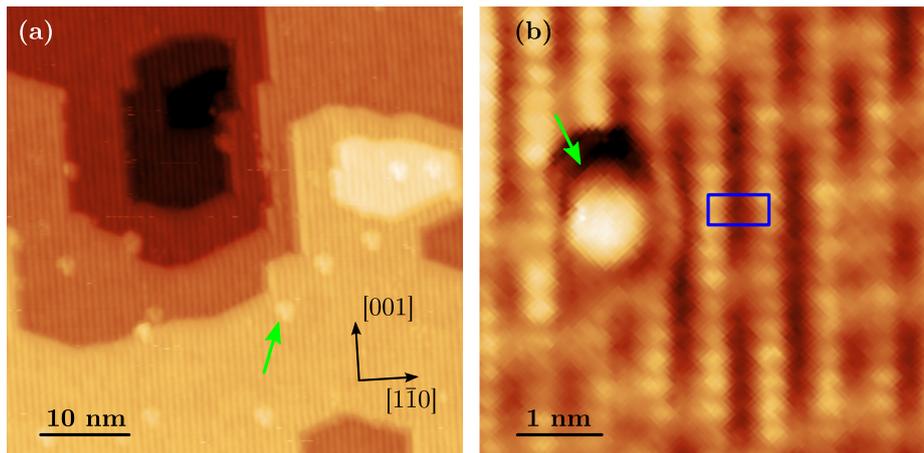


Figure 8 – (a) et (b) images STM 50×50 et $5,2 \times 5,2 \text{ nm}^2$ respectivement de la surface propre du $\text{TiO}_2(110) - (1 \times 1)$. Les rangées verticales claires correspondent aux rangées de Ti-5f et les rangées sombres aux rangées d'oxygène pontant O_b . Les flèches vertes pointent vers des groupes TiO_x (décrits après). Le rectangle bleu sur l'image (b) correspond à la maille de surface $0,295 \times 0,649 \text{ nm}^2$ représentée schématiquement figure 7(c).

1.4.2.2 Les défauts de surface de la reconstruction (1×1)

La surface du $TiO_2(110)$ présente différents défauts de surface qui peuvent intervenir dans la croissance de NPs ainsi que dans le processus de réactivité des catalyseurs. Nous passons ici en revue les différents défauts qui peuvent se trouver sur la surface. Dans la section 2.1 nous donnons la valeur des paramètres utilisés (température, pression résiduelle, nombre de cycles de préparation) lors de la préparation des échantillons qui permettent d'obtenir les états des surfaces présentées dans cette section.

- **Les bords de marche**

La surface est constituée de terrasses dont la taille varie avec les méthodes de préparation [146] et le degré de réduction du cristal. Nous avons représenté sur la figure 9 une image STM $80 \times 80 \text{ nm}^2$ de la surface propre du $TiO_2(110)$. Les bords de marche sont préférentiellement parallèles aux directions $\langle 001 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ du cristal. La hauteur de marche mesurée est de $0,32 \text{ nm}$ conformément à la valeur qui est attendue pour la structure du rutile [147]. La présence de bords de marche joue un rôle important dans les mécanismes de croissance car elles constituent un site de nucléation préférentiel pour les NPs.

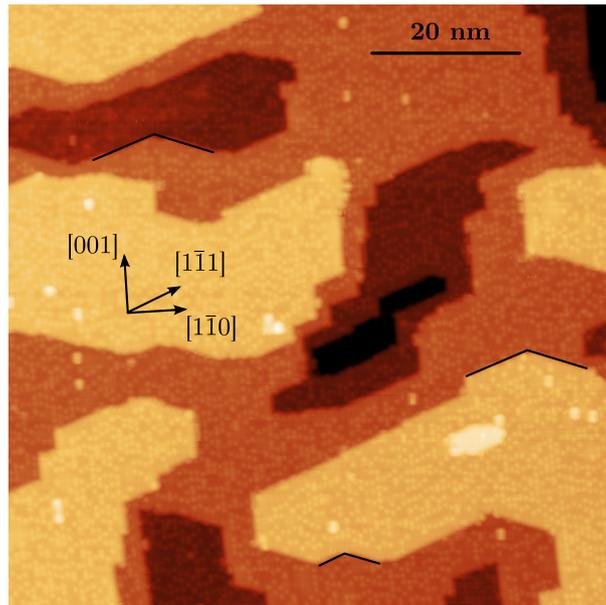


Figure 9 – Image STM $100 \times 100 \text{ nm}^2$ de la surface de $TiO_2(110)$ comportant des terrasses. Les bords de marche sont préférentiellement parallèles aux directions $\langle 001 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ du cristal.

- **Les Lacunes d'oxygène**

Les lacunes d'oxygène (O_v pour « oxygen vacancy ») sont la conséquence de l'absence d'un oxygène pontant sur la surface. Le Ti est un métal de transition dont la bande d est partiellement remplie et peut par conséquent se trouver dans différents degrés d'oxydation. La faible énergie qui sépare les niveaux de la bande d rend la création d'une lacune peu défavorable en raison de la possibilité pour les électrons impliqués de se relocaliser en partie sur les atomes de Ti en dessous de la lacune (repérés $Ti\text{-}6f$ sur la figure 7) en

changeant leurs degré d'oxydation de $+4$ à $+3$ [148, 149]. Sur les images STM, les lacunes apparaissent donc comme un point clair sur une rangée sombre. Selon la forme de la pointe et les conditions d'imagerie il peut être possible ou non de visualiser les lacunes. Une autre difficulté vient du fait que le signal mesuré pour les O_v est parfois proche du signal mesuré pour des atomes ou molécules (OH , H_2O ...) adsorbés sur la surface et se situant sur les mêmes rangées que les O_v (voire adsorbés sur une O_v). L'adsorption de petites molécules depuis la phase gazeuse sur $\text{TiO}_2(110)$ a fait l'objet de nombreuses études [140, 150] et, même dans les cas les plus simples, les mécanismes sont mal compris et peuvent mener à des désaccords entre les différents groupes.

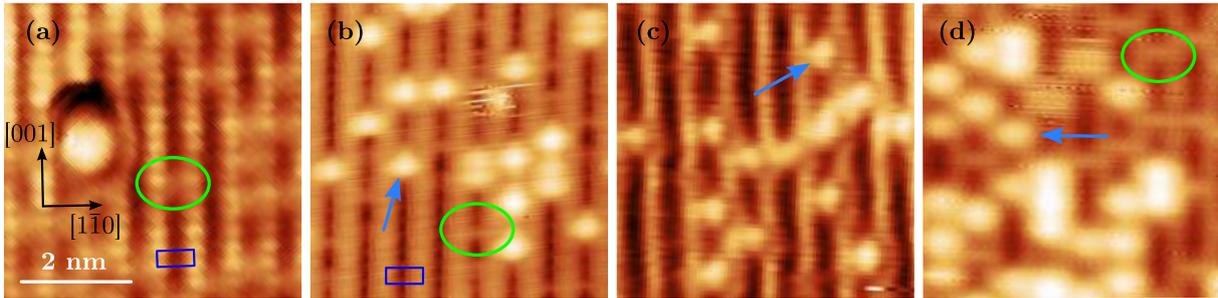


Figure 10 – Images $5,2 \times 5,2 \text{ nm}^2$ de la surface de $\text{TiO}_2(110) - (1 \times 1)$. La préparation des surfaces et les paramètres d'imagerie sont identiques pour toutes les images ($V_{\text{pol}} = 1,6 \text{ V}$; $I_c = 30 - 50 \text{ pA}$), la différence entre les images est attribuée à la forme de la pointe. La position des O_v est indiquée par des ellipses vertes et la position des adatoms (OH ou H_2O) est indiquée sur les images par des flèches bleues. La maille de surface est indiquée sur les images (a) et (b) par un rectangle bleu. On constate qu'il n'est pas possible de visualiser les O_v sur l'image (c).

Nous avons été amenés à identifier et dénombrer les O_v sur les images STM, et nous avons par ailleurs dû les différencier des molécules adsorbées. La figure 10 représente quatre images STM $5,2 \times 5,2 \text{ nm}^2$ pour lesquelles la résolution atomique a été obtenue dans la direction $[1\bar{1}0]$ et dans la direction $[001]$ pour les images 10(a) et (b). Les quatre images ont été acquises avec une tension de polarisation comprise entre 1,6 et 2 V et un courant de consigne de 50 pA environ. Les quatre surfaces ont été préparées suivant le même mode opératoire présenté page 35. Sur les images (a), (b) et (d) la position d'une O_v a été représentée par une ellipse verte. Les taches intenses pointées par des flèches bleues sur les images (b), (c) et (d) sont attribuées à des groupements OH ou H_2O adsorbés sur des O_v [151, 152]. Sur l'image (c) on distingue difficilement les lacunes tandis qu'elle sont bien visibles sur l'image (a) alors qu'on ne visualise pas les molécules adsorbées. Pour distinguer les lacunes des molécules adsorbées, on considère que le contraste des lacunes ne dépasse pas celui des rangées claires de $\text{Ti}-5f$, et qu'elles ont, la plupart du temps, la forme d'un bâtonnet liant perpendiculairement les deux rangées comme sur l'image (d). On constate également sur l'image 9 qu'il est possible de distinguer les molécules adsorbées sur la surface sans qu'il soit possible de visualiser les rangées ou les lacunes. On constate enfin qu'il est possible de visualiser l'alternance des rangées sombres et claires sans qu'il soit possible de visualiser ni O_v ou molécules adsorbées (figure 8(a)). Nous précisons que toutes les surfaces présentées dans cette section proviennent d'échantillons présentant approximativement les mêmes degrés de réduction, préparés avec les mêmes

méthodes, et imagés dans des vides résiduels comparables ($P < 10^{-10}$ mbar). Ceci doit normalement aboutir à des surfaces comportant les mêmes types de défauts/molécules adsorbées dans des concentrations voisines.

- **Les groupes TiO_x et les rangées supplémentaires**

Les groupes TiO_x et les rangées supplémentaires (« TiO_x clusters » et « added row » en anglais respectivement) sont des petites structures du type Ti_yO_z , immobiles sur la surface à température ambiante et jusqu'à des températures de l'ordre de 500 K. Ces défauts apparaissent sur les surface de $TiO_2(110)$ réduites par le biais d'un mécanisme décrit par l'équipe d'Onishi. On appelle Ti_yO_z l'ensemble des structures composées de titane et d'oxygène susceptibles se former sur la surface reconstruite (1×1) du $TiO_2(110)$.

Des rangées de stoechiométrie Ti_2O_3 ou Ti_3O_5 [147, 153, 154] se forment pendant le recuit sous environnement oxydant, sur les terrasses reconstruites (1×1) d'un cristal de $TiO_2(110)$ par la diffusion de Ti^{n+} interstitiels depuis le volume [147, 153, 155, 156]. Ces structures peuvent également se former pendant un recuit sous UHV pour des échantillons réduits avec une forme qui peut dépendre du degré de réduction du volume du cristal (TiO_x ou rangée supplémentaire [157]) ainsi que du vide résiduel dans l'enceinte à la fin du recuit comme nous l'avons observé (voir section 2.1). La figure 11 représente des surfaces de $TiO_2(110)$ sur lesquelles on observe des structures type Ti_yO_z en surface. Les images (a) à (d) sont classées de gauche à droite par corrugation croissante avec des défauts de type Ti_yO_z en surface sous la forme : de groupes TiO_x 11(a), de rangées supplémentaires 11(b), 11(c) et de rangées supplémentaires agrémentées d'une surstructure que pour appellerons « surstructure croisée » (« cross link » en anglais : flèche bleue figure 11(d) et ellipse verte figure 12(b)). Cette dernière forme de groupe TiO_x en surface est la reconstruction (1×2) du $TiO_2(110)$.

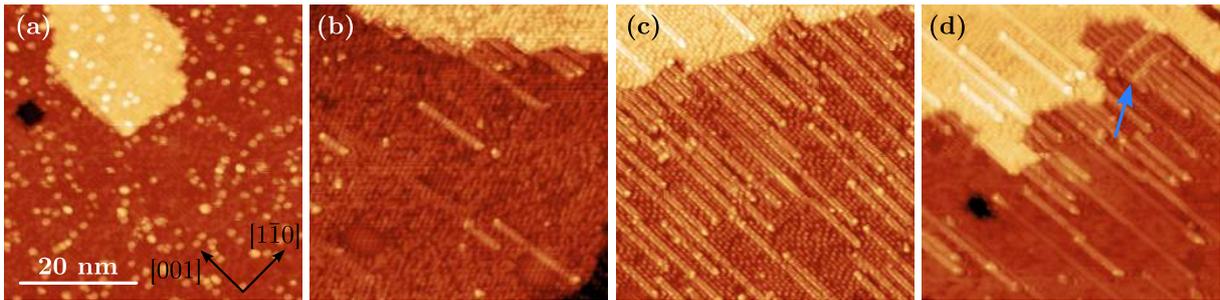


Figure 11 – Images STM 50×50 nm² de la surface de $TiO_2(110)$ présentant différents défauts de surface du type Ti_yO_z . (a) Surface comportant des groupes TiO_x . (b) Surface comportant des groupes TiO_x et des rangées supplémentaires. (c) Surface comportant des rangées supplémentaires. (d) Surface comportant des rangées supplémentaires et une zone reconstruite (1×2) avec des surstructures croisées indiquées par une flèche bleue.

L'influence des défauts de surface du type Ti_yO_z ou rangées supplémentaires sur la croissance de NPs est peu documentée, il y a en revanche d'avantage d'études consacrées à la croissance de NPs sur surface reconstruite (1×2) [82, 89, 96].

1.4.2.3 La reconstruction de surface (1×2)

Nous avons montré à partir de la figure 11 qu'il est possible d'obtenir des zones de surface reconstruite (1×2) partant des bords de marche. Lorsque les surfaces réduites sont recuites sous oxygène comme le suggère Onishi [147, 153], les zones reconstruites (1×2) occupent toute la surface. Cette reconstruction correspond à une densité maximale de rangées ajoutées sur la surface qui double la périodicité de la maille de surface dans la direction $[\bar{1}\bar{1}0]$. Cette structure est couverte de surstructures croisées (ellipses vertes figure 12) présentées plus haut qui ont bien été décrites par Takakusagi [158]. Il existe trois types de surstructures : croisées (ellipse verte), simple-linéaire et simple-crochet (les deux dernières indistinctement repérées par des ellipses bleues figure 12).

Nous avons représenté figure 12 deux images STM d'un échantillon de $\text{TiO}_2(110)$ présentant une reconstruction de surface (1×2). La surface reconstruite (1×2) est plus corrugée que la surface reconstruite (1×1) ce qui peut avoir une influence lors de la croissance de NPs par évaporation sous UHV [82, 89, 90]. Nous présentons dans le chapitre 3 une brève étude de la croissance des NPs d' Au pour des surfaces reconstruites (1×2) et (1×1) ainsi que pour un état intermédiaire correspondant à la présence de rangées supplémentaires qui n'occupent pas toute la surface de l'échantillon (voir figure 11(c)).

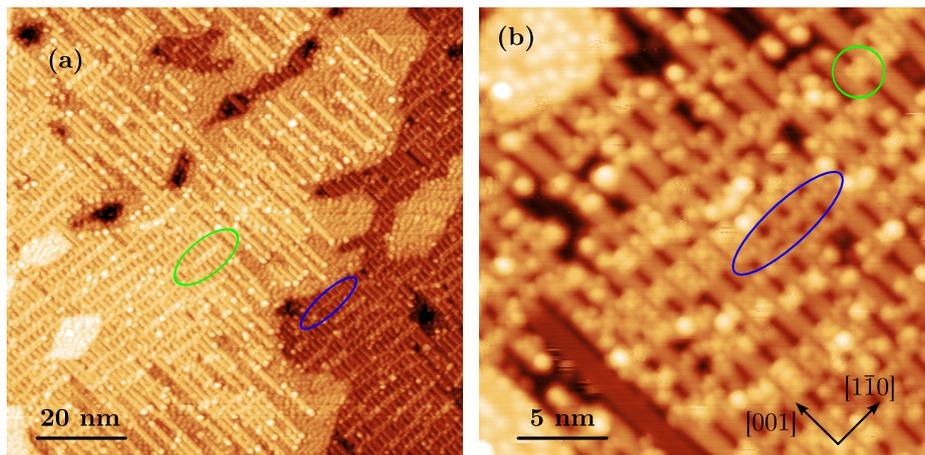


Figure 12 – (a) et (b) Image STM $100 \times 100 \text{ nm}^2$ et $25 \times 25 \text{ nm}^2$ respectivement d'une surface de rutile $\text{TiO}_2(110)$ présentant une reconstruction de surface (1×2). Les structures repérées par des ellipses sont des surstructures : en vert les surstructures croisées et en bleu les surstructures simples.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Sommaire

2.1	Préparation des échantillons	35
2.2	Synthèse des NPs sous ultravide	37
2.3	Microscopie à effet tunnel	38
2.3.1	Bases de l'effet tunnel	38
2.3.2	Principe de base de la microscopie à effet tunnel	40
2.3.3	Le STM environnemental de l'INSP	43
2.3.4	Traitement du signal	45
2.3.5	Préparation des échantillons par ombrage	53
2.4	Diffraction de rayons X en incidence rasante	57
2.4.1	Principe de la diffraction	57
2.4.2	Description de l'espace réciproque	61
2.4.3	Méthodes d'analyse	64
2.4.4	Dispositif expérimental de la ligne SIXS de SOLEIL	73

Dans ce chapitre nous présentons les techniques expérimentales et les méthodes d'analyse que nous avons mises en œuvre pour obtenir les résultats présentés dans les chapitres suivants. Ils sont essentiellement basés sur la microscopie à effet tunnel (STM) et la diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXD). Le résultat des expériences STM sont présentés dans le chapitre 3 et ceux des expériences de diffraction dans le chapitre 4. Nous rappelons également les aspects théoriques de la microscopie à effet tunnel et de la diffraction de rayons X utiles à la compréhension des travaux réalisés et décrits dans les deux chapitres suivants.

2.1 Préparation des échantillons

Les substrats de $TiO_2(110)$ proviennent de deux fournisseurs : MaTecK GMBH, Allemagne et CrysTec GMBH, Allemagne. Ils sont préparés sous ultravide (UHV) par cycles de bombardements d'ions Ar^+ (20 minute, $P_{Ar} = 10^{-6}$ mbar, $E = 1000$ eV) suivis d'un recuit sous UHV ou sous O_2 (10 minutes, $T = 1073$ K). 3 à 5 cycles sont nécessaires pour

réduire suffisamment un monocristal initialement stœchiométrique (blanc laiteux) afin de pouvoir l'imager en STM. L'état de la surface à la fin de la préparation est influencé par le degré de réduction du volume, ainsi que par la pression du vide résiduel dans l'enceinte à la fin du recuit.

Le degré de réduction du volume augmente avec le nombre, la durée et la température des recuits. Il a une influence sur la nature et la densité des défauts en surface en raison de l'augmentation de la concentration de défauts interstitiels Ti^{n+} et des lacunes d'oxygène dans le volume du cristal [144]. Les défauts interstitiels diffusent vers la surface pour des températures supérieures à la température ambiante et peuvent s'y fixer sous la forme d'un oxyde de titane Ti_2O_3 [147, 153] ou Ti_3O_5 [159] si la surface du cristal est exposée à une faible pression partielle d' O_2 (de l'ordre de 10^{-8} mbar). Nous présentons dans le chapitre 3 page 104 un exemple de modification de la surface par des structures type Ti_yO_z sous oxygène pour des échantillons à 300, 370 et 455 K.

Dans certaines études, la densité de lacunes d'oxygène O_v en surface est contrôlée par la vitesse de refroidissement de l'échantillon après le recuit [86, 156]. La concentration de lacunes en surface étant également liée au degré de réduction du volume ainsi qu'à la qualité du vide, il est très difficile de comparer des expériences réalisées sur des bâtis UHV différents avec des méthodes pouvant varier légèrement.

- **Résumé des méthodes de préparation :**

Pour obtenir une surface reconstruite (1×1) comportant une faible densité de défauts de surface (figure 1(a)) de type groupes TiO_x ou rangées supplémentaires, il est préférable d'utiliser un échantillon peu réduit, c'est à dire ayant subi moins de 10 recuits de 5 minutes à 1000 K (échantillon bleu clair), et de veiller à refroidir l'échantillon à la fin du recuit sous une pression inférieure à 10^{-9} mbar. Il est difficile d'anticiper, même dans ces conditions, quelles seront les densités de lacunes et d'adatoms (type OH ou H_2O) parce qu'il est parfois impossible de visualiser ces défauts, et qu'il est difficile de reproduire les résultats publiés dans la littérature.

Au contraire, si l'on souhaite augmenter la densité de défauts du type groupes TiO_x ou rangées supplémentaires, pour ancrer les NPs par exemple, il faut soit refroidir un échantillon peu réduit dans un vide résiduel de l'ordre de 10^{-8} mbar, soit refroidir un échantillon très réduit (+ 20 recuits : $T > 1000$ K, $\Delta t > 5$ minutes) dans un vide résiduel de l'ordre de 10^{-9} mbar (figure 1(b), (c) et (d)). L'association conjuguée d'un mauvais vide (10^{-8} mbar) à la fin du recuit et d'un échantillon très réduit peut déboucher sur une surface comportant les deux reconstructions de surfaces (1×1) et (1×2) (figure (e)).

Une reconstruction de surface (1×2) peut être obtenue sur l'ensemble de la surface en réalisant un recuit (10 minutes, $T = 1000$ K) sur un échantillon très réduit (noir brillant) sous une pression d' O_2 l'ordre de 10^{-6} mbar (figure 1(f)).

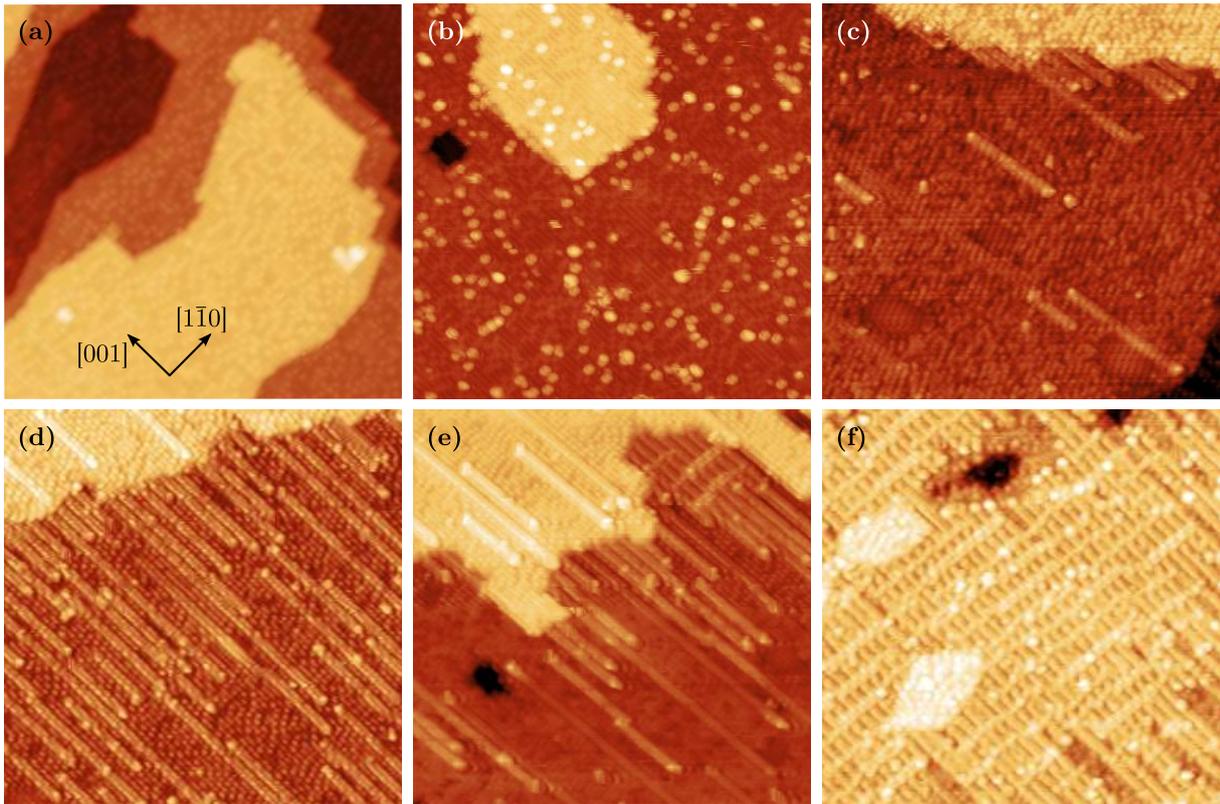


Figure 1 – Images $50 \times 50 \text{ nm}^2$ des différentes surfaces de $\text{TiO}_2(110)$ susceptibles d’être obtenues avec les différentes méthodes de préparation que nous avons utilisées. (a) $\text{TiO}_2(110) - (1 \times 1)$ comportant peu de défauts de surface. (b) $\text{TiO}_2(110) - (1 \times 1)$ présentant une densité importante de groupes TiO_x . (c) $\text{TiO}_2(110) - (1 \times 1)$ présentant des groupes TiO_x et des rangées supplémentaires. (d) $\text{TiO}_2(110) - (1 \times 1)$ présentant une densité importante de rangées supplémentaire. (e) $\text{TiO}_2(110)$ comportant une zone reconstruite (1×1) et une zone reconstruite (1×2) . (f) $\text{TiO}_2(110) - (1 \times 2)$.

Enfin, il est possible de réoxyder complètement le cristal (la couleur du cristal passe d’un noir/bleu à un blanc laiteux) en réalisant un recuit à 1300 K pendant environ 5 heures dans une pression statique de 1 bar d’ O_2 . Après ce traitement l’échantillon peut être réutilisé comme un substrat provenant d’un fournisseur.

2.2 Synthèse des NPs sous ultravide

Déposer des métaux sous UHV pour faire croître les NPs permet d’avoir un bon contrôle sur la nature des NPs obtenues : la croissance in-situ des échantillons permet de limiter le nombre de processus susceptibles de se produire entre la phase de synthèse et la phase d’exposition aux réactifs. Nous utilisons des évaporateurs Omicron EFM3 qui permettent de réaliser des dépôts de métaux avec une pression dans l’enceinte de l’ordre de $5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$. L’ Au est contenu dans un creuset et le Cu se présente sous forme d’un barreau de 2 mm de diamètre. L’évaporateur est muni d’un obturateur ainsi que d’un système de mesure de flux d’atomes évaporés basé sur la collecte d’une partie des espèces

ionisées ; la valeur du courant est de l'ordre de quelques nA à quelques μA . Ce courant appelé I_{flux} est considéré comme proportionnel au nombre d'atomes atteignant la surface de l'échantillon par unité de temps. La quantité de métal déposée s'écrit :

$$Qty = A \int_0^{t_f} I_{flux}(t) dt \quad (2.1)$$

Avec t_f la durée du dépôt et A une constante qui permet de relier la mesure du flux au cours du temps à une quantité réelle déposée. Le coefficient A est différent pour les métaux que nous avons évaporés. Nous avons réalisé des calibrations de la constante A après chaque série d'expériences en réalisant des dépôts de l'ordre d'une monocouche (estimée à partir de calibrations antérieures) d' Au et de Cu . Ces échantillons témoins sont ensuite sortis de l'enceinte et dosés par rétrodiffusion coulombienne (RBS : Rutherford Backscattering Spectroscopy). Cette méthode robuste permet de définir la nature et la quantité des métaux présents à la surface en étudiant la rétrodiffusion d'ions légers par les noyaux des atomes de la surface. La quantité d' Au et de Cu déposée sur chaque échantillon est ensuite obtenue en extrapolant la calibration flux-quantité faite sur les échantillons témoins avec les mesures de flux réalisées pendant le dépôt de chaque échantillon. Nous avons également utilisé une méthode qui permet d'estimer la quantité de métal sur une surface à partir d'une image STM dans le cas de petites quantités (de l'ordre de $10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$) que nous présentons dans ce chapitre section 2.3.4.2.

2.3 Microscopie à effet tunnel

Nous présentons dans cette partie le principe de la microscopie à effet tunnel. Seuls les calculs nécessaires à la compréhension des expériences ont été détaillés. Nous présenterons ensuite les méthodes expérimentales que nous avons employées ainsi que les outils d'analyse que nous avons développés.

2.3.1 Bases de l'effet tunnel

L'effet tunnel est un effet purement quantique par lequel une particule d'énergie cinétique E a une probabilité non nulle de traverser une barrière d'énergie E_0 même si $E_0 > E$. Dans l'exemple le plus simple illustré figure 2 nous avons représenté un électron libre d'énergie E dont la fonction d'onde notée $\Psi(x)$ se propage sous la forme d'une onde plane progressive dans la direction x et qui rencontre une barrière de potentiel de hauteur E_0 et de largeur d , avec $E_0 > E$.

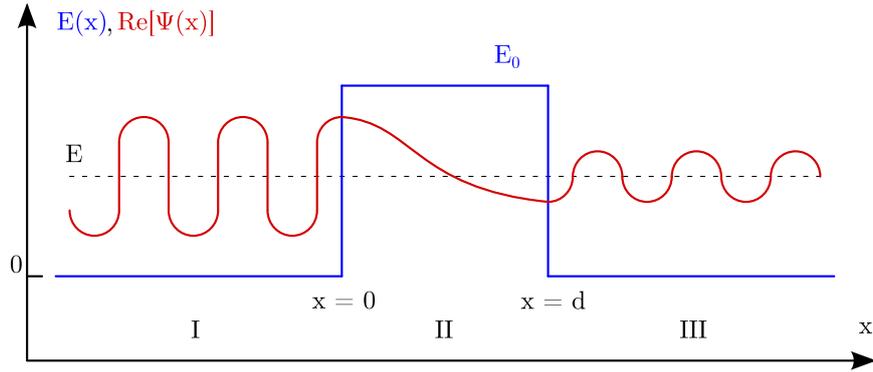


Figure 2 – Représentation schématique de la partie réelle de la fonction d'onde plane progressive (rouge) se propageant dans la direction x et rencontrant une barrière rectangulaire d'énergie E_0 et de largeur d .

Le problème se résout en écrivant les solutions adéquates de l'équation de Schrödinger indépendante du temps $H\psi_k(x) = E\psi_k(x)$ dans chacune des régions I , II et III :

$$\psi_k^I = e^{ikx} + r'e^{-ikx} \quad (2.2)$$

$$\psi_k^{II} = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (2.3)$$

$$\psi_k^{III} = t'e^{-ik(x-d)} \quad (2.4)$$

Où r' et t' sont les amplitudes en réflexion et en transmission de la barrière respectivement, A et B les amplitudes des ondes transmises en $x = 0$ et réfléchies en $x = d$ dans la barrière et κ l'inverse de la distance caractéristique de pénétration de l'onde dans la barrière. Le système est résolu en écrivant les conditions de continuité de la fonction d'onde en $x = 0$ et $x = d$ pour la fonction d'onde, ainsi que de sa dérivée :

$$\psi_k^I(x = 0) = \psi_k^{II}(x = 0) \quad (2.5)$$

$$\psi_k^{II}(x = d) = \psi_k^{III}(x = d) \quad (2.6)$$

$$\frac{d\psi_k^I(x = 0)}{dx} = \frac{d\psi_k^{II}(x = 0)}{dx} \quad (2.7)$$

$$\frac{d\psi_k^{II}(x = d)}{dx} = \frac{d\psi_k^{III}(x = d)}{dx} \quad (2.8)$$

La résolution de ce système d'équations permet de déterminer le coefficient de transmission de la barrière $T(E, d)$. Le calcul pour déterminer $T(E, d)$ est détaillé dans la référence [160], et, dans le cas d'une barrière de forte atténuation le coefficient de transmission s'écrit :

$$T \propto e^{-2\kappa d} \quad (2.9)$$

avec

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m(E_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (2.10)$$

On remarque que la transmission à travers la barrière décroît exponentiellement avec la largeur d de la barrière.

Dans notre cas la barrière d est matérialisée par le vide. La valeur caractéristique de $E_0 - E$ pour un métal est de 4 eV ce qui correspond à une longueur caractéristique κ^{-1} de $0,1 \text{ nm}$. Cette variation change le coefficient de transmission d'un ordre de grandeur. Une mesure précise du courant tunnel (c'est-à-dire du nombre d'électrons traversant la jonction par unité de temps) rend donc possible la mesure très précise de la variation de distance entre deux électrodes. Le modèle de barrière unidimensionnelle rectangulaire présenté ici est toutefois trop simple pour pouvoir décrire l'effet tunnel à travers une jonction composée d'une pointe et d'une surface.

2.3.2 Principe de base de la microscopie à effet tunnel

2.3.2.1 Les modèles de Bardeen et de Tersoff Hamann

Dans une jonction tunnel (figure 3), si l'épaisseur de l'isolant est suffisamment petite, des électrons transitent d'une électrode à l'autre par effet tunnel (figure 3(b)). Si on applique une tension dite de polarisation V_{pol} entre les deux électrodes, la probabilité de transiter d'une électrode à l'autre devient asymétrique, et l'on obtient alors un courant tunnel à travers la jonction (figure 3(c)). Dans le modèle de Bardeen, on considère que l'atténuation de la barrière est forte. L'effet tunnel est lié à un recouvrement des orbitales atomiques et donc des fonctions d'ondes des deux matériaux. Bardeen [161] a calculé l'expression du courant tunnel dans la théorie des perturbations stationnaires en prenant en compte les phénomènes de recouvrement à l'aide de la règle de sélection de Fermi

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} V_{pol} \sum_{\mu, \nu} (|M_{\mu, \nu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_F) \delta(E_{\nu} - E_F)) \quad (2.11)$$

Avec μ et ν les indices des deux électrodes, $M_{\mu, \nu}$ la matrice de tunnel effectif et E_{μ} , E_{ν} les niveaux d'énergies des électrodes μ et ν respectivement :

$$M_{\mu, \nu} = \frac{-\hbar^2}{2m} \int_S (\Psi_{\mu}^* \nabla \Psi_{\nu} - \Psi_{\nu} \Psi_{\mu}^*) dS \quad (2.12)$$

Tersoff et Hamann [162] ont ensuite développé un modèle basé sur la jonction entre une électrode plane et une électrode pointue comme, celles utilisées dans le microscope à effet tunnel. La méthode de Tersoff et Hamann consiste à calculer l'élément de matrice de Bardeen, en prenant une onde sphérique équivalente à une orbitale s pour la fonction

d'onde à l'extrémité de la pointe. Ils sont parvenus à montrer que le courant tunnel peut s'exprimer en fonction de la densité d'états électroniques $\rho(\mathbf{r}, E_F)$ de la surface au niveau de Fermi. A faible tension de polarisation il s'écrit :

$$I = \frac{e^2}{\pi\hbar} V_{pol} \cdot \rho(\mathbf{r}, E_F) \quad (2.13)$$

Les travaux de Tersoff et Hamann ont permis de faire le lien entre le courant tunnel traversant la jonction et la densité d'états électroniques au niveau de Fermi de la surface. Dans notre cas, la jonction tunnel est composée d'une pointe métallique et d'une surface semi-conductrice dont le gap est d'environ 3 eV [141]. Nous avons vu section 1.4.2.2 que la réduction du TiO_2 crée des lacunes d'oxygène qui forment des centres colorés piégeant des électrons à environ $0,8 \text{ eV}$ en dessous de la bande de conduction [163–165]. Ce dopage de type n introduit des donneurs dans le gap qui augmentent la conductivité du cristal [144] et rend possible l'imagerie STM. Nous avons représenté figure 3 les schémas énergétiques pour la pointe et la surface qui ne sont pas en condition tunnel, puis en condition tunnel avec une tension de polarisation nulle et enfin en condition tunnel avec une tension de polarisation positive. Dans le premier cas (figure 3(a)) les niveaux de Fermi de la pointe et du TiO_2 sont indépendants et Φ_P et Φ_{Ech} représentent les travaux de sortie des électrons pour la pointe et le TiO_2 respectivement. Lorsque les électrodes sont suffisamment proches pour entrer en condition tunnel (figure 3(b)), les électrons peuvent transiter d'une électrode à l'autre par effet tunnel alignant ainsi leurs niveaux de Fermi. Lorsque l'on applique une tension de polarisation V_{pol} (ici positive) entre la pointe et l'échantillon (figure 3(c)) cela crée un décalage entre les niveaux de Fermi, lequel permet aux électrons de la pointe de « tunneler » à travers la barrière pour occuper les états vacants du substrat. Le courant tunnel est appelé I_t .

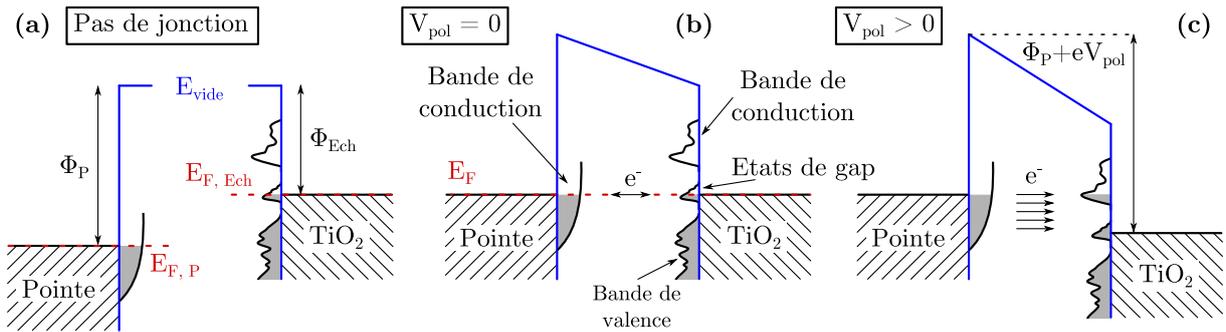


Figure 3 – (a) Deux électrodes séparées. (b) Electrodes en contact tunnel avec une tension de polarisation nulle et (c) électrodes en contact tunnel avec une tension de polarisation positive. Φ_P et Φ_{Ech} sont les travaux de sortie des électrodes et $E_{F,P}$ et $E_{F,Ech}$ les énergies de Fermi de la pointe et de l'échantillon respectivement.

2.3.2.2 Principe de l'imagerie par effet tunnel

Gerd Binnig et Heinrich Rohrer ont obtenu le prix Nobel en 1986 pour avoir conçu le premier microscope à effet tunnel [166] (figure 4(a)) en installant une pointe sur un

système de plusieurs éléments piézoélectriques permettant de déplacer la jonction dans les directions x , y et z au dessus de la surface avec une sensibilité de l'ordre de la dizaine de picomètres. La distance pointe-surface est asservie par le biais du courant tunnel qui est maintenu constant à la valeur du courant de consigne I_c à l'aide de l'élément piézoélectrique en z par une boucle de rétroaction (dont la réactivité est contrôlée par le gain G de la boucle de rétroaction). La surface est alors parcourue ligne par ligne à l'aide des éléments piézoélectriques x et y . Les lignes sont ensuite reconstituées numériquement pour obtenir les « images STM ». Sur la figure 4(a) nous avons représenté par des lignes noires la direction de balayage « rapide » de la surface. Le temps de balayage d'une ligne varie en fonction du nombre de points par ligne et du temps d'acquisition par point. La direction perpendiculaire aux lignes noires est la direction de balayage dite « lente », elle est incrémentée d'un point chaque fois qu'une ligne est parcourue aller-retour.

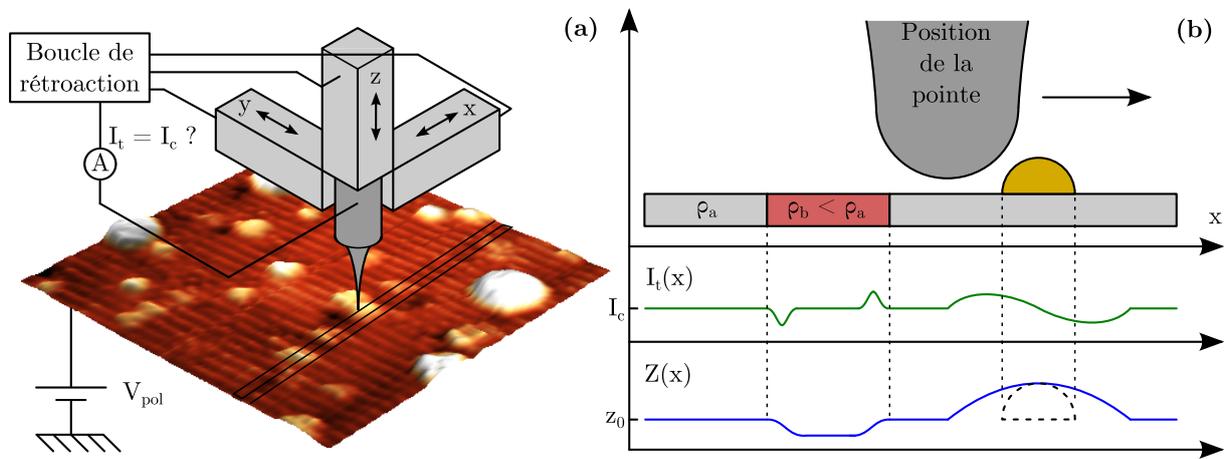


Figure 4 – (a) Schéma de principe du microscope à effet tunnel. La surface représentée en 3D est balayée successivement le long des lignes noires à l'aide des éléments piézoélectriques (parallélépipèdes gris) auxquels est fixée la pointe. (b) Représentation schématique d'artéfacts susceptibles de se produire en STM avec l'imagerie de zones de densités d'états électroniques différentes, ou de structures de taille comparables au rayon de courbure l'extrémité de la pointe. Nous avons représenté en vert et en bleu le courant tunnel et l'altitude de la pointe respectivement.

Sur la figure 4(b) nous avons représenté le schéma d'une pointe de STM se déplaçant vers les x positifs en passant successivement au dessus d'une zone dont la densité d'états électroniques ρ_b (en rouge) est inférieure à la densité d'états électroniques ρ_a du substrat puis sur une nanoparticule (en jaune). Ces deux exemples ont été représentés pour décrire des phénomènes qui faussent la perception que nous avons du système auquel nous sommes confrontés dans cette étude. Nous avons représenté en vert et en bleu le courant tunnel $I_t(x)$ et la position en z $Z(x)$ de la pointe. Lorsque la pointe passe de la zone ρ_a à la zone ρ_b le courant tunnel chute (voir equation 2.13) et la pointe doit se rapprocher de la surface pour ramener le courant tunnel à la valeur du courant de consigne. A l'inverse, lorsque l'on passe de ρ_b à ρ_a le courant devient plus important que le courant de consigne et la pointe doit être éloignée de la surface pour que le courant tunnel retourne au courant de consigne. Il en résulte sur la ligne une zone que l'on perçoit plus basse topographique-

ment alors que la surface est plane du point de vue topographique. En règle générale, les conditions expérimentales susceptibles d'avoir une influence sur la densité d'états électroniques d'éléments de la surface (oxydation ou transfert de charge par exemple) influencent l'imagerie.

Lorsque la pointe approche un objet de hauteur nanométrique, la position pour laquelle la distance pointe-surface est égale à la distance pointe-NP (comme c'est le cas sur la figure 4(b)) ne correspond pas au cas où le centre de la pointe coïncide avec le bord de l'objet. Cela signifie que la pointe doit être rétractée pour que le courant tunnel corresponde au courant de consigne, augmentant artificiellement les dimensions de l'objet dans le plan de la surface. Nous avons représenté schématiquement sur la courbe bleue figure 4(b) l'élargissement d'une NP lié au balayage de cette dernière avec une pointe dont l'extrémité est représentée par une demi sphère. Ce phénomène est appelé convolution de taille par la pointe et dépend de la forme de la pointe ainsi que de la hauteur de l'objet. Il est hasardeux de déconvoluer les images avec une valeur estimée pour la forme de l'extrémité de la pointe car cette dernière peut changer au cours de l'imagerie. En général nous ne déterminons pas la taille des NPs en utilisant leurs dimensions latérales car dans le cas de NPs de 1 nm de haut environ, l'effet de convolution peut être du même ordre de grandeur que le diamètre des NPs.

2.3.3 Le STM environnemental de l'INSP

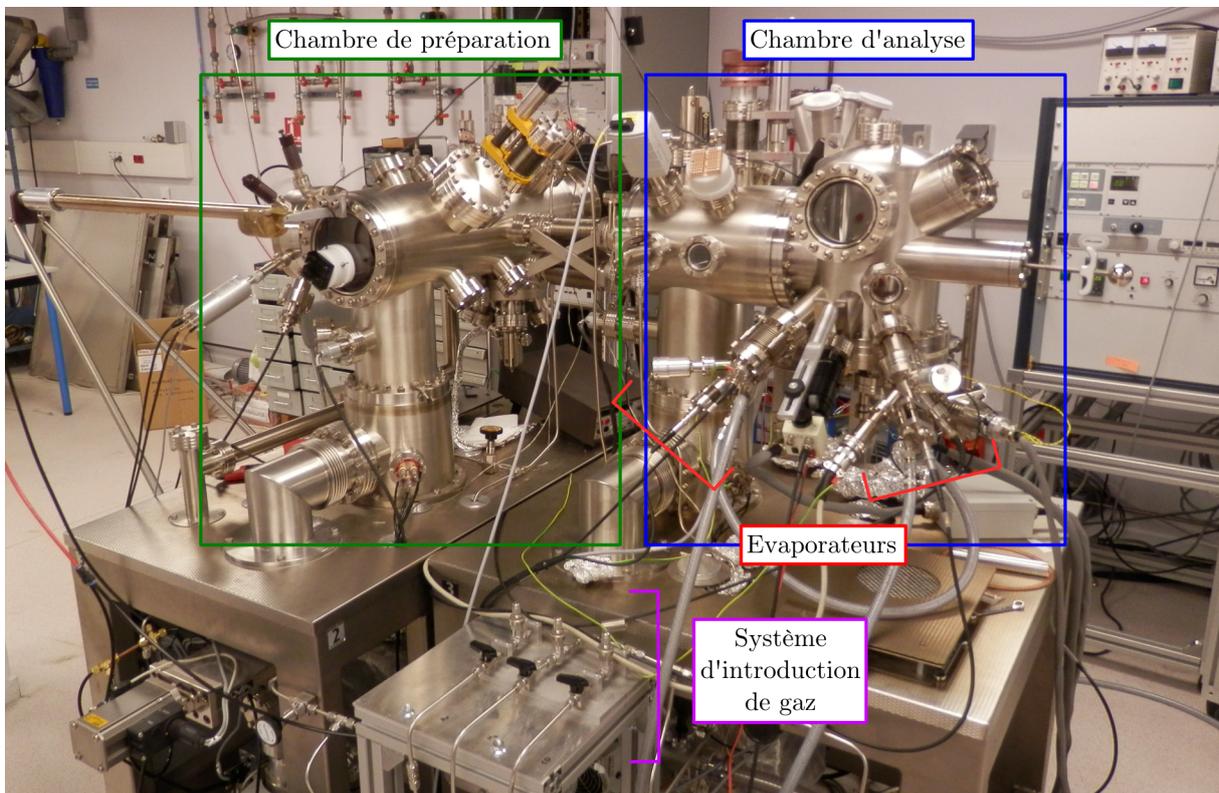


Figure 5 – Photographie d'ensemble du STM-environnemental de l'INSP.

Les expérimentations que nous présentons en microscopie à effet tunnel ont été réalisées à l'INSP avec un dispositif commercial appelé par la suite « STM-environnemental ». Ce dispositif est constitué de deux chambres UHV indépendantes : une chambre de préparation et une chambre d'analyse. La chambre de préparation (cadre vert figure 5) est équipée d'un manipulateur comprenant une résistance chauffante de graphite encapsulée dans du nitrure de bore (résistance « PBN » pour Pyrolytic Boron Nitride). L'enceinte est également équipée d'un canon à ions à cathode chaude, d'un LEED-AES (Low Energy Electron Diffraction – Auger Electron Spectroscopy) et d'un dispositif de chauffage de pointe par courant direct. Deux lignes de gaz sont disponibles. Nous les avons utilisées afin d'introduire de l'argon pour les bombardements ioniques, et de l'oxygène pour la préparation des surfaces reconstruites (1×2) du $TiO_2(110)$. La chambre d'analyse (cadre bleu) est équipée d'un spectromètre de masse, de quatre lignes d'introduction de gaz (Ar , O_2 , CO et H_2 : violet figure 5), de brides visant l'échantillon en position d'imagerie, sur lesquelles nous avons monté les évaporateurs d' Au et de Cu (en rouge). La géométrie de l'ensemble STM-évaporateurs est présentée figure 6. Les évaporateurs sont orientés précisément vers le centre de l'échantillon. Les brides des évaporateurs font un angle de 60° entre elles (figure 6(a)) et l'angle d'incidence des faisceaux atomiques est de 30° avec la surface de l'échantillon (figure 6(b)). Le STM est un $VT - STM O micron$ stabilisé par un amortisseur à courant de Foucault. La température de l'échantillon peut être maintenue entre 15 et 600 K à l'aide d'un cryostat à circulation d'hélium/azote liquide ou d'une résistance chauffante. La pression des gaz dans la chambre d'analyse peut être ajustée entre l'UHV et la pression atmosphérique en évitant toutefois la zone $10^{-3} - 10^{-1}$ $mbar$ dite *corona* dans laquelle peut se créer un plasma au niveau d'un élément piézoélectrique.

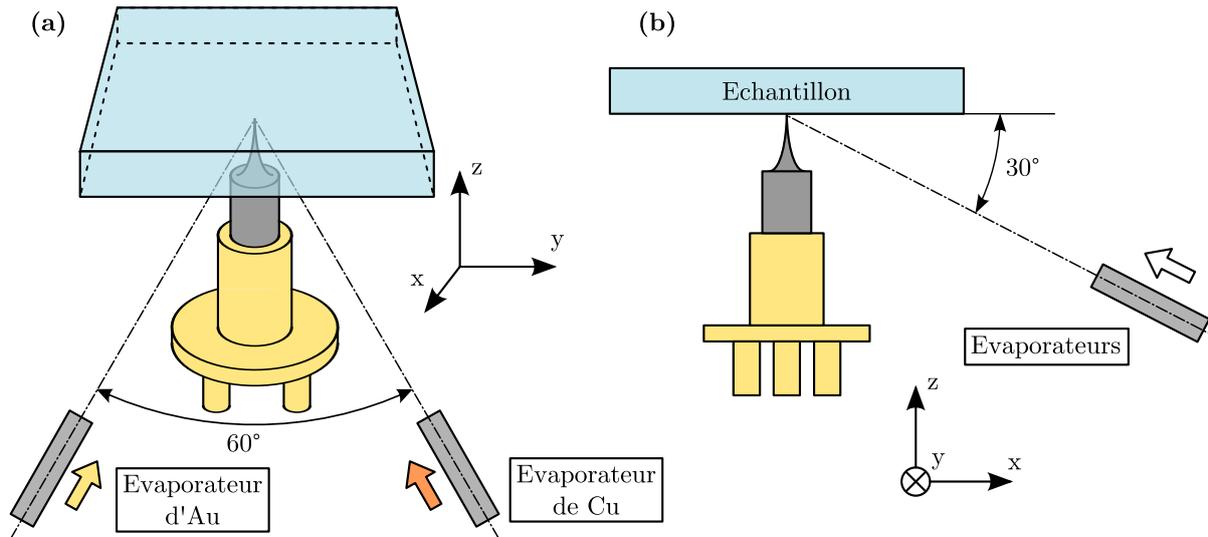


Figure 6 – Représentation de l'orientation des évaporateurs par rapport au STM vue de face (a) et de côté (b). Les angles donnés sur les figures (a) et (b) sont déterminés par la position des brides sur l'enceinte elle-même.

2.3.4 Traitement du signal

Nous avons développé un certain nombre d'outils afin de pouvoir exploiter au mieux la grande quantité d'images que nous avons réalisées. Nous avons également mis à profit la géométrie du dispositif pour synthétiser des échantillons présentant des caractéristiques spéciales.

2.3.4.1 Calibration des fonctions de réponse des éléments piézoélectriques

Dans le mode usuel d'asservissement du STM, on impose que le courant tunnel entre la pointe et l'échantillon soit constant lors du balayage de la surface. On mesure alors la valeur de la tension appliquée sur l'élément piézoélectrique z en fonction des valeurs des tensions appliquées sur les éléments x et y . A partir de ces données, il est possible, moyennant certains traitements, d'obtenir une image de la topographie de l'échantillon, plus exactement, d'une surface de densité électronique constante. Dans cette sous-section, nous énumérons l'ensemble des traitements que nous avons été amenés à réaliser afin d'obtenir ces images.

- **Correction des images selon la direction z**

Pour les tailles d'images sur lesquelles les mesures quantitatives sont effectuées (de l'ordre de $100 \times 100 \text{ nm}^2$), la fonction de réponse des éléments piézoélectriques peut être considérée comme linéaire. Néanmoins, plusieurs phénomènes peuvent perturber la mesure de la topographie lors du balayage de la surface. En premier lieu, la surface peut être légèrement désorientée par rapport à la direction z . Dans ce cas, la position de la pointe varie macroscopiquement pour s'adapter à cette désorientation. Ensuite, du fait du temps long nécessaire à la mesure (de 10 à 40 minutes par image), la dérive relative des éléments piézoélectriques par rapport à la surface de l'échantillon entraîne des distorsions des images reconstituées. Ces dérives peuvent provenir par exemple des variations de température de la pointe ou de l'échantillon, d'effets non linéaires si des fortes tensions sont appliquées sur les éléments piézoélectriques (c'est par exemple le cas lors de déplacements importants de la pointe à la surface de l'échantillon). Enfin, la modification possible de la terminaison de la pointe au cours du balayage peut entraîner une variation brusque de la position effective de l'élément piézoélectriques en z afin de maintenir un courant tunnel constant. Cette modification peut être due à la réorganisation des atomes du bout de la pointe, à l'adsorption de molécules ou d'atomes. Le résultat se manifeste par la présence de sauts de la valeur de z dans les lignes de l'image. Nous avons fait deux types de corrections sur les images STM.

Dans un premier temps, les mesures sont corrigées selon la direction z de manière à obtenir des images pour lesquelles les terrasses atomiques correspondent à une valeur constante de z , modulo la hauteur d'une marche. Cet objectif est en effet possible car la densité de dislocations est extrêmement faible sur les cristaux utilisés. L'algorithme de correction se fait en deux étapes. Dans un premier temps, on calcule l'histogramme des valeurs de dz/dx , après application d'un filtre de convolution sur les lignes. L'histogramme se présente sous la forme d'un pic principal correspondant à la pente moyenne des terrasses de l'image initiale. On applique alors une correction affine sur l'ensemble des lignes égales à la valeur de la position de ce pic. Dans un second temps, on corrige ligne par ligne la

valeur de $z(x)$ de manière à obtenir un histogramme des hauteurs $z/h[1]$ centré sur 0,5. Pour éviter les sauts de la valeur de z entre lignes successives $n(y)$ et $n(y+1)$, on impose une contrainte supplémentaire basée sur l'écart quadratique moyen de la valeur de z entre deux lignes successives.

$$\frac{1}{N_x} \sum_{n_x} (z(n_x, n_y + 1) - z(n_x, n_y))^2 \quad (2.14)$$

La part respective de ces deux contraintes est ajustée en fonction de la qualité des images : pour des images de très bonne qualité, l'accent est mis sur l'ajustement de z/h . Sur les images de mauvaise qualité, l'accent est mis sur l'écart quadratique entre deux lignes. La figure 7 montre un exemple de correction sur une image de qualité moyenne.

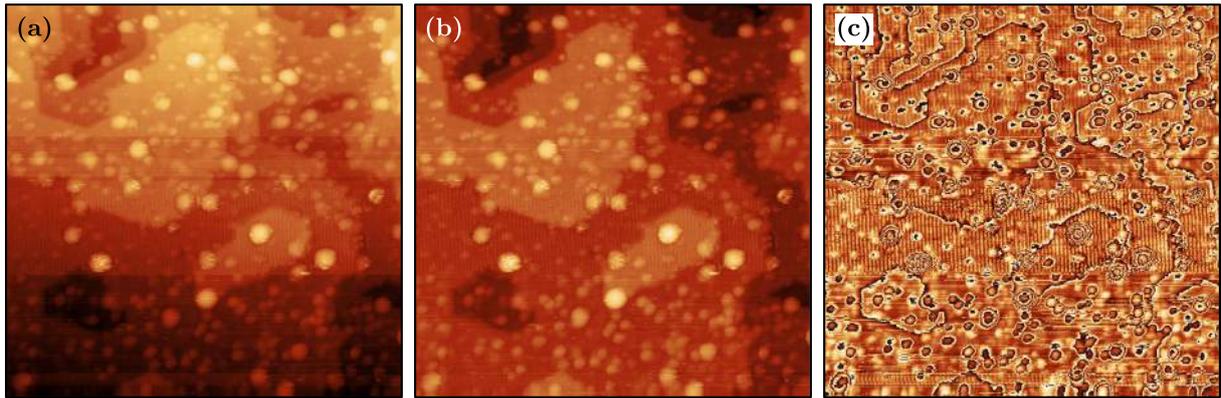


Figure 7 – Exemple de traitement sur une image STM $80 \times 80 \text{ nm}^2$. (a) Image présentant des sauts dans les conditions d'imagerie. (b) Image corrigée selon la direction z (c) Image $z \text{ modulo } h : z/h[0]$.

- **Correction des images selon les directions x et y**

Lorsque l'on balaye la surface de l'échantillon avec la pointe, seuls les profils obtenus ligne par ligne le long de la direction de balayage rapide (x) peuvent être considérés comme non affectés par la dérive des éléments piézoélectriques et de l'échantillon. Deux approches ont été utilisées pour corriger les distorsions apparaissant selon la direction y .

Dans la première approche, on utilise deux images successivement obtenues en balayant la surface dans le sens $y > 0$ puis dans le sens opposé. La figure 8 montre que les deux images que l'on obtient ne sont pas forcément identiques à cause de la dérive des éléments du STM. En appliquant une distorsion opposée dans la direction y aux deux images, on parvient à obtenir deux images superposables, correspondant à la réalité de la topographie. Cette approche n'est valable que dans le cas d'une dérive linéaire.

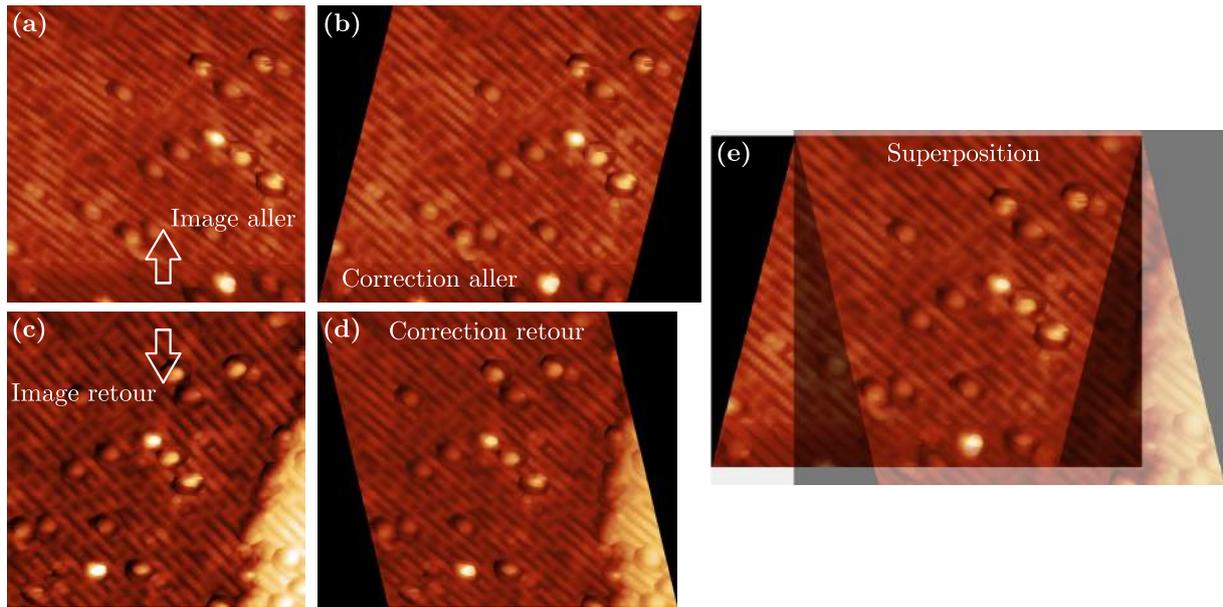


Figure 8 – Méthode de correction de la distorsion induite par la dérive thermique à partir d'une image réalisée aller-retour. (a) et (c) représentent les images aller et retour respectivement et (b) et (d) les images corrigées correspondantes. La figure (e) est une superposition des images (b) et (d). Les images se superposent très précisément.

Une deuxième approche est utilisée pour comparer des images effectuées dans des conditions similaires mais à des temps différents. C'est par exemple le cas lorsque l'on compare une surface avant et après dépôt de NPs. Dans ce cas, l'une des deux images est utilisée comme référence fixe tandis que l'autre image est déformée. Pour déterminer la déformation à supprimer, on repère (manuellement) et on associe un petit nombre de points caractéristiques d'une image à l'autre. La différence ($\Delta x, \Delta y$) de position (x, y) de ces repères entre les deux images ne dépend pas de x . Elle est présentée sur la figure 9 en fonction de y . Les courbes obtenues sont continues. Différentes fonctions (telles que polynomiales ou polynomiales par partie) permettent d'ajuster les valeurs de $\Delta x(y)$ et $\Delta y(y)$ ainsi obtenues. L'image corrigée en fonction de l'image de référence s'obtient par application ligne par ligne de la correction ainsi modélisée, en utilisant une évaluation par la fonction spline bicubique de la valeur de z .

Nous avons réalisé à titre d'exemple sur la figure 9 la correction d'une image de NPs *Au-Cu* à partir d'une image de la même zone avant dépôt. Le résultat est une image corrigée (image 2' figure (d)), et une image correspondant à la soustraction des l'image 2' et 1.

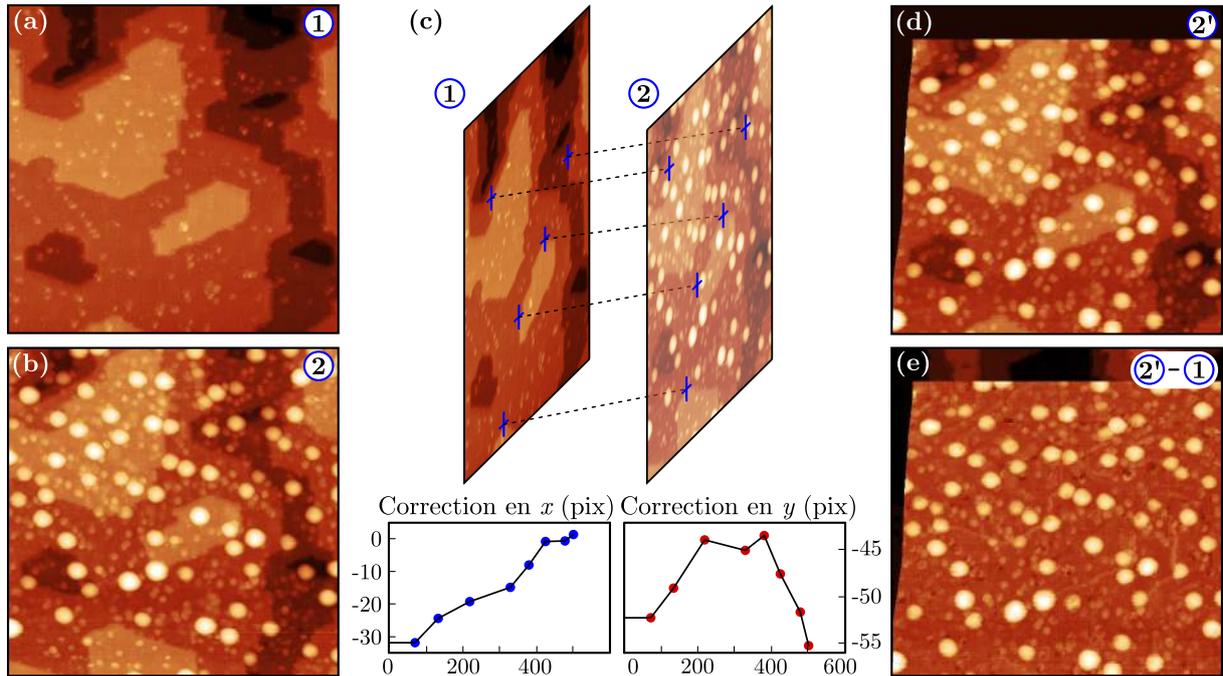


Figure 9 – Exemple de la correction d’une image 1 sur l’image 2 provenant de la même zone de l’échantillon. (a) et (b) Images avant et après le dépôt de 2,4%MC d’Au sur $TiO_2(110)$ (c) Valeur de la correction à appliquer à l’image 1 obtenue en réalisant des corrélations entre les images 1 et 2. (d) Image 2’ corrigée de la dérive. (e) Soustraction entre les images 2’ et 1 : seules les NPs sont visibles.

2.3.4.2 Mesure de la morphologie des NPs

Une partie du travail d’analyse réalisé sur les images STM a consisté à mesurer la morphologie des NPs présentes sur la surface de TiO_2 . Nous avons déjà abordé les difficultés liées à l’obtention des dimensions latérales pour un objet de taille nanométrique en raison des effets de convolution pointe-surface, ainsi que les précautions à prendre dans l’interprétation d’images comportant des éléments dont les densités d’état électronique sont différentes.

- **Mesure de la hauteur et estimation du volume d’une NP**

Selon les cas, nous avons utilisé deux méthodes pour obtenir la hauteur des NPs. La première consiste à réaliser un profil passant par le centre de la NP, à partir duquel on détermine la position moyenne de la surface du substrat (z_{min}) ainsi que la position du sommet de la NP (z_{max}). La hauteur de la NP est $H_{profil} = z_{max} - z_{min}$. Nous avons généralement été amenés à réaliser des mesures sur un grand nombre de NPs afin de réaliser des histogrammes, ou de déterminer des valeurs moyennes liées à la morphologie des NPs. Pour ce faire nous avons écrit un programme qui permet d’obtenir les valeurs de z_{min} et z_{max} d’une série de profils.

Lorsqu’il est difficile de déterminer sur quelle hauteur de terrasse se situe une NP, (NP en bord de marche : flèches violettes figure 10(a)) cette dernière n’est généralement pas comptabilisée dans la réalisation des histogrammes (et dans ce cas il est précisé dans

le texte que les mesures proviennent des NPs situées sur les terrasses). Si ces NPs sont majoritaires, les profils sont réalisés «au mieux» et la présence de bords de marche ajoute une incertitude supplémentaire sur la hauteur de l'ordre d'une demi hauteur de marche. Nous avons tracé figure 10 le profil bleu indiqué sur l'image (a) permettant de mesurer la hauteur de la NP : $H_{profil} = 1,32 \text{ nm}$.

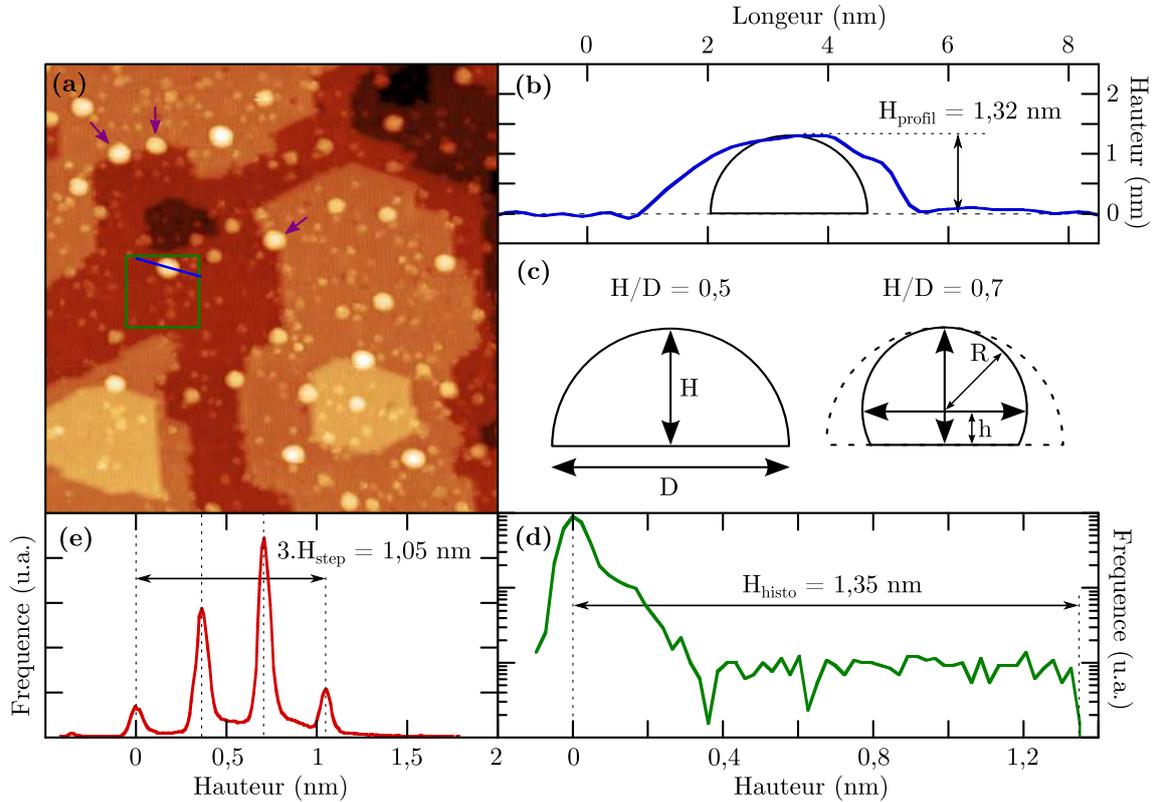


Figure 10 – (a) Image STM $80 \times 80 \text{ nm}^2$ d'une surface de TiO_2 comportant des NPs. (b) Profil de hauteur d'une NP, tracé en bleu sur l'image (a). (c) Représentation de profils de NPs comportant des rapports H/D de 0,5 et 0,7. (d) Histogramme des hauteurs contenues dans la surface représentée par un cadre vert sur l'image (a). (e) Histogramme des hauteurs de l'ensemble de l'image (a).

La deuxième méthode consiste à définir une aire autour d'une NP et à déterminer la hauteur de cette dernière à l'aide de l'histogramme des hauteurs. Nous avons repéré sur l'image 10(a) en vert, une surface incluant la NPs dont nous avons représenté le profil en bleu figure 10(b) et la surface plane du substrat. L'histogramme des hauteurs comprises dans cette surface est représenté figure 10(d). Le maximum de l'histogramme en ordonnée correspond en abscisse à la surface plane des terrasses (soit z_{min} de la méthode précédente). Le maximum en abscisse de l'histogramme correspond au sommet de la NP dans le cas d'images non bruitées (soit z_{max} de la méthode précédente) ; on obtient ainsi une hauteur pour la NP précédemment mesurée : $H_{histo} = 1,35 \text{ nm}$ qui correspond bien la valeur trouvée avec la mesure du profil. Si l'image présente du bruit on peut calculer z_{min} et z_{max} à partir de la moyenne des hauteurs sur un carré de plusieurs pixels (« binning » 3×3 , ou 4×4) afin de filtrer les pics ou les trous induits par de mauvaises conditions

d'imagerie.

Enfin, la hauteur obtenue par l'une ou l'autre des méthodes présentées ci-dessus peut être corrigée d'un facteur correspondant à l'écart entre la hauteur d'une marche déterminée en STM et la hauteur de marche théorique du $TiO_2(110)$ ($H_{step}^{théo} = 0,323 \text{ nm}$). La meilleure méthode pour obtenir H_{step}^{mes} est de tracer l'histogramme de l'image parfaitement plane comportant plusieurs hauteurs de terrasses (figure 10(e) correspondant à l'histogramme de l'image 10(a)). Les hauteurs les plus fréquentes sur l'histogramme 10(e) correspondent à la hauteur des terrasses. Ici on peut obtenir la hauteur de marche H_{step}^{mes} à partir de la moyenne sur trois hauteurs de terrasses. Cette correction correspond à une calibration supplémentaire de l'élément piézoélectrique z qui peut être faite localement sur les images. Le coefficient de correction à appliquer à la taille des NPs est généralement faible, de l'ordre de 1,05.

Pour déterminer le volume des NPs à partir de leur hauteur nous avons fait l'approximation que les NPs ont une forme de sphère tronquée dont la troncature s'exprime à l'aide du rapport H/D représenté figure 10(c). A partir des résultats publiés dans la littérature, nous avons estimé une valeur H/D pour les NPs d' Au . Lazzari et coll. ont étudié la croissance in-situ de NPs d' Au évaporées sous UHV sur un cristal de $TiO_2(110)$ en GIXD et GISAXS [91]. L'étude montre qu'à température ambiante, et pour des quantités déposées comprises entre 0,2 MC et 2,5 MC , les NPs se situent dans un régime de nucléation/croissance avec un rapport H/D_{Au} constant égal à 0,7. Ce résultat est cohérent avec des mesures réalisées en HRTEM [167, 168] par Akita du groupe d'Haruta concernant la structure de NPs d' Au déposées sous vide poussé (10^{-5} mbar) sur CeO_2 . Le nombre limité d'études de la structure de NPs de Cu synthétisées par évaporation sous vide ne permet pas d'avoir d'estimation *a priori* du rapport H/D pour le Cu . Nous avons déterminé, à partir de nos résultats de STM et de GIXD, que les NPs de Cu s'apparentent à des hémisphères ($H/D_{Cu} = 0,5$). Nous reviendrons dans les chapitres dédiés au STM et à la diffraction sur la discussion concernant le rapport H/D des NPs d' Au et de Cu lorsque des observations expérimentales nous auront permis de valider le choix que nous avons fait concernant les rapports H/D des NPs (0,7 et 0,5 pour l' Au et le Cu respectivement). En l'absence d'étude concernant le rapport H/D de NPs $Au-Cu$ alliées, nous avons fait l'approximation que le rapport H/D évolue linéairement avec la composition des NPs.

Le volume d'une sphère tronquée est :

$$V = \frac{\pi}{3} (2R^3 + 3R^2h - h^3) \quad (2.15)$$

Avec $R = D/2$ le rayon de la sphère et $h = H - D/2$ la distance du plan de troncature au centre de la sphère (voir figure 10(c)). Les mesures STM permettent de mesurer la hauteur $H = h + R$ de la NP. On pose $H/D = \alpha$, on peut déterminer R et h en fonction de H et α variant en 0,5 et 0,7 :

$$R = \frac{H}{2\alpha} \quad (2.16)$$

et

$$h = H \left(1 - \frac{1}{2\alpha} \right) \quad (2.17)$$

Il est possible d'estimer la quantité de métal déposée sur une surface en mesurant individuellement la hauteur de chaque NP pour avoir une estimation du volume total V de métal déposé sur la surface d'aire donnée. Le taux de couverture N_M^S du métal M est donné par la relation :

$$N_M^S = \frac{V d_M}{S} \quad (2.18)$$

Avec d_M la densité atomique du métal déposé ($d_{Au} = 58,9 \text{ at.nm}^{-3}$ et $d_{Cu} = 85,0 \text{ at.nm}^{-3}$) et S la surface de l'image. Les quantités que nous indiquons par la suite sont exprimées en fraction d'une couche monoatomique (MC) d' Au ou de Cu (111) ($d_{Au}^S = 13,9 \text{ at.nm}^{-2}$ et $N_{Cu}^S = 17,7 \text{ at.nm}^{-2}$ respectivement) :

$$Qty_M = \frac{N_M^S}{d_M^S} \quad (2.19)$$

Dans la partie STM des travaux nous utilisons systématiquement cette méthode dans le cas de NPs monométalliques. Les comparaisons directes que nous avons pu faire entre cette méthode et les mesures de RBS (échantillon sorti de l'enceinte et dosé en RBS) ont toujours montré un bon accord.

- **Estimation de la composition d'une NP**

Nous utilisons une méthode simple qui permet d'estimer la composition d'une NP ainsi qu'une évolution relative de sa hauteur à partir de la méthode de mesure de hauteur par histogramme. Sur la figure 11 nous représentons des images STM $30 \times 30 \text{ nm}^2$ obtenues après dépôt d'un premier métal Au (a), après dépôt d'un second métal Cu (b) et pendant une exposition à un gaz réactif (c). La méthode consiste à mesurer le volume d'une NP d' Au afin de déterminer le nombre d'atomes d' Au contenu dans la NP, puis de mesurer le volume de la même NP après le second dépôt pour déterminer par différence le volume et le nombre d'atomes de Cu . Cette méthode impose de corriger la distorsion des images induite par la dérive thermique afin de pouvoir y superposer un masque qui correspond à l'ensemble des ellipses de chaque NP (figure 11(a), (b) et (c) : les ellipses rouges vertes et bleues correspondant aux NPs 1, 2 et 3). Ce masque est créé sur l'image 11(b) comportant potentiellement des NPs d' Au , de Cu et d' $Au-Cu$. Ainsi toutes les NPs sont prises en compte y compris celles qui n'étaient pas encore présentes après le dépôt d' Au (de Cu pur : ellipse verte 11(a) et (b)), ou encore qui ont disparu après l'exposition aux réactifs (ellipse verte : 11(c)). Nous avons représenté figure 11(d), (e) et (f) les histogrammes de hauteur des surfaces comprises dans les ellipses rouges vertes et bleues en respectant le code couleur.

Sur l'exemple de la figure 11 nous déterminons V_{Au-Cu} pour chaque NP à partir des histogrammes 11(e) ainsi que V_{Au} à partir des histogrammes 11(d). Nous déterminons les nombres d'atomes par NP n_M (avec M , Au ou Cu) :

$$n_M = V_M d_M \quad (2.20)$$

Ainsi que la composition de la NP $Au_{\%Au}Cu_{(100-\%Au)}$ avec :

$$\% = 100 \frac{n_{Au}}{n_{Au} + n_{Cu}} \quad (2.21)$$

Pour finir, nous avons introduit l'évolution relative de hauteur $\Delta H/H$ qui correspond à la différence des hauteurs d'une même NP entre deux étapes divisée par la hauteur initiale de la NP. Dans l'exemple présenté figure 11 on s'intéresse à l'évolution relative des hauteurs $\Delta H/H$ des NPs 1, 2 et 3 induite par l'introduction de réactif en fonction de la composition des NPs.

$$\Delta H/H = \frac{(H_{gaz} - H_{AuCu})}{H_{AuCu}} \quad (2.22)$$

Si une NP disparaît complètement avec l'introduction d'un réactif, nous mesurons $H_{gaz} = 0$ et par conséquent : $\Delta H/H = 100\%$. Au contraire, si la hauteur d'une NP n'est pas affectée par l'introduction d'oxygène nous mesurons $H_{gaz} = H_{Au-Cu}$ ce qui donne un $\Delta H/H$ de 0% . Dans l'exemple de la figure 11 les NPs 1, 2 et 3 ont des compositions respectives de Au_5Cu_{95} , Cu_{100} et $Au_{19}Cu_{81}$.

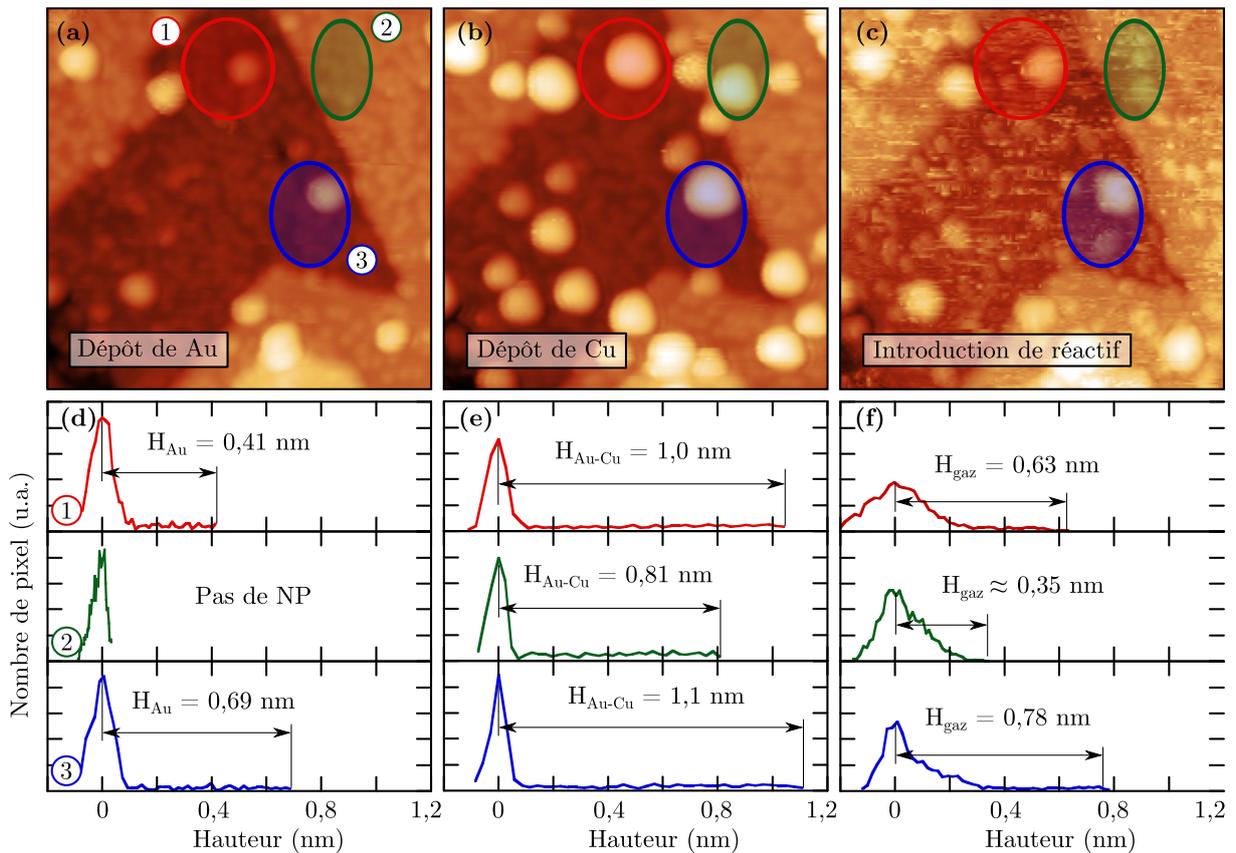


Figure 11 – Images (30×30) nm^2 de la surface de TiO_2 après évaporation d'au (a), de Cu (b) et après introduction d'un réactif (c). Les histogrammes de hauteur rouges, verts et bleus des figures (d), (e) et (f) correspondent à la répartition des hauteurs dans les surfaces représentées par des ellipses de même couleur sur les images (a), (b) et (c) respectivement.

2.3.5 Préparation des échantillons par ombrage

Nous décrivons ici une série de méthodes qui nous ont servi à réaliser les expérimentations présentées dans le chapitre 3 dédié à l'étude STM des NPs *Au-Cu*.

2.3.5.1 Ombrage par la pointe - *méthode de rétractation*

Les évaporateurs sont orientés vers le centre de l'échantillon (voir schéma présenté figure 6 page 44). Si la pointe est maintenue près de la surface de l'échantillon, il se produit un effet d'ombrage du faisceau d'atomes par la pointe tel qu'il est représenté sur la figure 12(a). La figure 12(b) est une image STM de $200 \times 200 \text{ nm}^2$ réalisée après un dépôt, au cours duquel lequel la pointe est restée immobile au centre de l'image. La zone en bas à droite présente une grande densité de NPs alors que la zone en haut à gauche ne présente aucune trace de NPs. Nous avons constaté que la largeur de la zone ombrée varie avec la morphologie de la pointe. Pendant l'évaporation, le flux d'atomes évaporés peut faire varier la distance pointe – surface de façon importante. Les espèces ionisées présentes dans le flux d'atomes évaporés génèrent un courant qui s'ajoute au courant tunnel. Dans le cas d'une tension de polarisation positive entre la pointe et la surface, le courant perçu est positif dans le cas de l'*Au* et du *Cu*. Ceci a pour effet d'imposer à la boucle de rétroaction de rétracter la pointe du fait de la mesure d'un courant plus grand que le courant de consigne. Dans le cas du *Cu*, et avec un flux atomique d'évaporation d'environ $1 \text{ MC}/h$, le courant supplémentaire est approximativement de 50 pA , proche du courant de consigne que nous imposons dans des conditions normales d'imagerie et ne produit qu'une légère contraction de l'élément piézoélectrique. En revanche, dans le cas de l'*Au* et avec un flux d'évaporation de $(1/3 \text{ MC}/h)$ le courant supplémentaire mesuré est de l'ordre de la centaine de pA . Avec un courant de consigne de 50 pA l'élément piézoélectrique est généralement contracté à sa limite, avec pour conséquence fréquente de ne pas être en mesure de retrouver la zone d'intérêt.

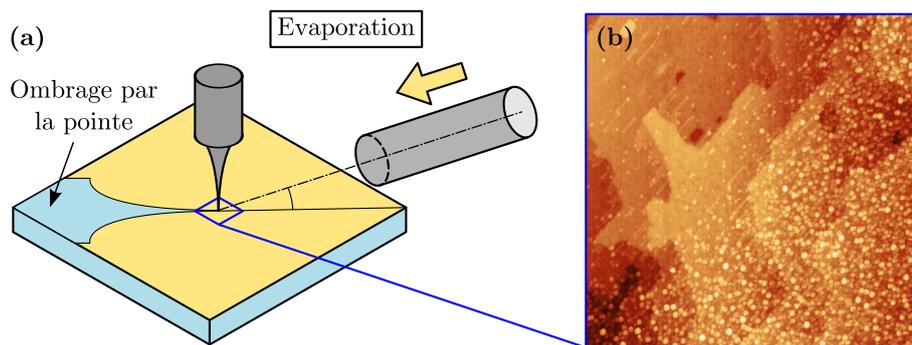


Figure 12 – (a) représentation schématique de l'effet d'ombrage par la pointe pendant un dépôt métallique. La surface bleue correspond au substrat propre et la surface jaune au substrat comportant du métal. (b) image STM $200 \times 200 \text{ nm}^2$ de la limite entre les zones propre et métallique obtenues avec un dépôt d'*Au* de $0,1 \text{ MC}$ et une pointe immobile en condition tunnel sur la surface.

Une première méthode permettant de conserver la pointe en condition tunnel pendant

une évaporation est d'imposer un courant de consigne de l'ordre de 1 nA avant l'ouverture de l'obturateur de l'évaporateur. Le courant supplémentaire induit par l'évaporation d'atomes sur la pointe n'aura ainsi qu'une faible influence sur la position en z de l'élément piézoélectrique. L'autre méthode, dite méthode de rétractation de la pointe, consiste à éloigner volontairement la pointe d'environ 20 μm à l'aide du mouvement grossier du STM (mouvement *stick-slip*) pendant toute la durée de l'évaporation et de lancer une approche fine à la fin de l'évaporation. Cette méthode permet de s'affranchir complètement des effets d'ombrage sur la zone d'intérêt.

2.3.5.2 Méthode de *synthèse avec ombrage*

Nous avons été amenés, au cours de nos expérimentations, à comparer l'évolution des morphologies de différents types de NPs : *Au*, *Cu* et différentes compositions de NPs *Au-Cu*. Le temps nécessaire pour réaliser une expérimentation concluante est d'une semaine environ si l'on inclut la préparation et les échecs notamment dus aux conditions d'imagerie. Nous avons employé une méthode initialement utilisée par l'équipe de Voigtländer [169–171] puis par Kolmakov du groupe de Goodman [172] pour l'étude de NPs d'*Au*, basée sur l'utilisation des effets d'ombrage de pointe afin de synthétiser sur la même zone de l'échantillon des NPs d'*Au*, des NPs de *Cu* et une composition moyenne de NPs *Au-Cu*. Les résultats de ces expériences sont présentés sur les planches 29, 30 et 31 chapitre 3 page 122.

La méthode consiste à réaliser un ombrage pendant un premier dépôt (ici l'*Au*) en gardant la pointe à la même position, et en condition tunnel comme sur la figure 13. Nous obtenons alors une bande sur la surface de substrat propre (en bleu figure 13(a)) dont on peut déterminer la largeur (environ 300 nm pour nos expérimentations). Le reste de l'échantillon est recouvert de NPs d'*Au* représentées en jaune sur la figure 13(a). L'étape suivante consiste à calculer une nouvelle position pour la pointe afin de réaliser un nouvel ombrage pour le *Cu* afin que les deux bandes ombrées forment un quadrilatère de substrat propre qui puisse être contenu dans une image d'environ $600 \times 600 nm^2$ (avec la pointe que nous avons utilisée). Les côtés opposés du quadrilatère sont consécutivement en contact avec une zone recouverte de NPs d'*Au* représentées en jaune figure 13(b) et de NPs de *Cu* représentées en rouge figure 13(b). Le reste de l'échantillon est recouvert de NPs *Au-Cu* avec une composition moyenne que l'on peut déterminer. Pendant les expériences que nous présentons sur les planches 29, 30 et 31 nous avons prédéterminé les zones destinées à supporter les différents types de NPs. Cela nous a permis d'imager successivement chacune des zones (propre, *Au*, *Au-Cu* et *Cu*), pendant chaque étape de la croissance et de l'exposition aux gaz, et ce, avec une résolution permettant de réaliser des mesures de la morphologie des NPs notamment.

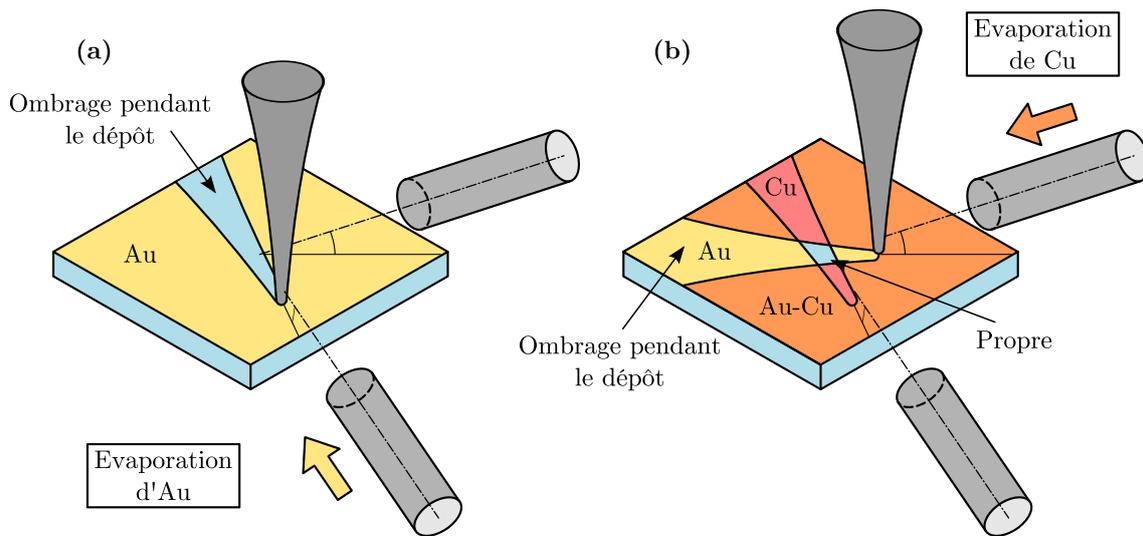


Figure 13 – Représentation schématique de la méthode de synthèse avec ombrage. (a) un premier ombrage est réalisé lors du dépôt du premier métal, ici l’Au. (b) La pointe est déplacée afin d’obtenir un second ombrage lors du second dépôt qui se chevauche partiellement avec le premier ombrage pour laisser une zone propre sur l’échantillon. Le résultat de ce type d’expérimentation est présenté sur les planches 29, 30 et 31.

Cette méthode dite de synthèse avec ombrage présente l’inconvénient d’allonger la durée des expériences (96 heures d’imagerie ininterrompue pour la plus longue). Cela nécessite en outre d’avoir une pointe d’une grande stabilité pour conserver des conditions d’imagerie satisfaisantes tout au long de l’expérience. Paradoxalement cette méthode permet de réaliser un gain de temps conséquent car elle permet de suivre l’évolution de trois systèmes à la fois – une taille moyenne de NPs d’Au, de Cu, et une composition moyenne de NPs Au-Cu – qui auraient nécessité trois expériences autrement. Un autre avantage est la reproductibilité parfaite entre les expérimentations sur les NPs d’Au, de Cu, d’Au-Cu et sur la surface propre. En passant d’une zone à l’autre à chaque étape on s’assure d’avoir les mêmes conditions d’imagerie, ainsi que les mêmes conditions expérimentales (pression, température) pour différents types de NPs. Les résultats en microscopie à effet tunnel, pour des expériences qui impliquent de réaliser plusieurs dépôts et d’introduire des réactifs, sont parfois difficiles à obtenir en raison du caractère instable de la jonction pointe-surface. Cette méthode permet de réaliser des vérifications en direct (sur les différents types de NPs par exemple), à partir desquelles on peut attribuer une observation expérimentale à une évolution du système ou à un changement des conditions d’imagerie. Les travaux que nous présentons sont, à notre connaissance, les premiers à utiliser un double ombrage par une pointe de microscope pour synthétiser plusieurs systèmes de NPs sur une zone localisée de l’échantillon.

2.3.5.3 Méthode de *synthèse avec ombrage et gradient*

La dernière méthode que nous avons développée est une version différente de celle présentée précédemment. Elle permet de déposer un gradient de quantité de métal dans une direction précise du plan de la surface. Ici il s’agit de définir un rectangle avec un grand

rapport d'aspect ($30 \times 200 \text{ nm}^2$ dans notre cas, rectangle vert figure 14(a) et (b)) orienté dans la direction de l'évaporateur voulu, ici de l'*Au*, comme sur la figure 14(a). L'étape suivante consiste à imager le rectangle pendant le dépôt. La vitesse de balayage doit être calculée de sorte que le temps d'acquisition de l'image soit le même que la durée du dépôt. De cette façon, la surface au-dessous de la pointe au début du dépôt est progressivement exposée au flux d'atomes d'*Au* qui arrivent sur la surface alors que la surface au-dessous de la pointe n'est jamais exposée. Nous avons représenté figure 14(b) le résultat pour le dépôt de $0,04 \text{ MC}$ d'*Au* et avons représenté en vert sur la figure le rectangle balayé pendant le dépôt. L'étape suivante consiste à déposer une quantité uniforme de *Cu* sur l'échantillon dont l'image est présentée figure 14(b) afin d'étudier l'évolution de la morphologie des NPs en fonction de leur teneur en *Au* (résultats détaillés section 3.3)

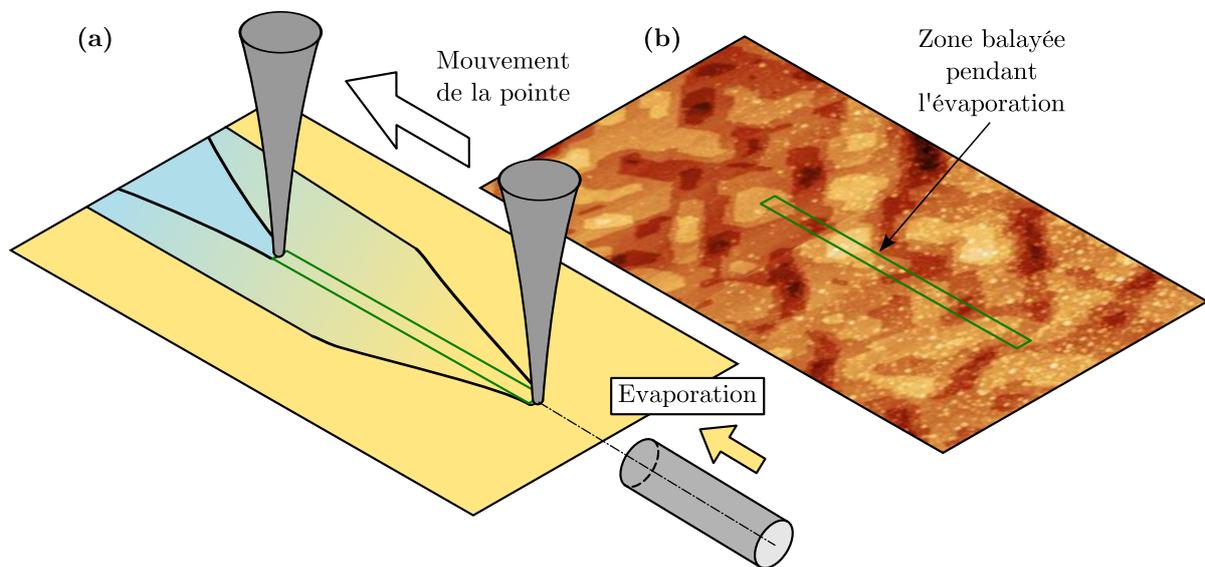


Figure 14 – (a) Représentation schématique de la méthode de synthèse avec ombrage et gradient. La pointe est déplacée au cours du dépôt afin d'obtenir un gradient de la quantité déposée avec une quantité maximale en jaune une quantité nulle en bleu correspondant à la surface propre. (b) Image STM $50 \times 300 \text{ nm}^2$ d'un dépôt réalisé avec ombrage et gradient. Le rectangle vert correspond à la zone scannée pendant le dépôt. Le résultat de cette expérimentation est détaillé sur les planches 32 et 33.

2.4 Diffraction de rayons X en incidence rasante

Nous rappelons dans cette partie les principes de diffraction de rayons X puis nous présentons de manière détaillée la méthode permettant de déterminer les relations épitaxiales entre les NPs et le substrat monocristallin. Nous présentons enfin l'environnement expérimental de la ligne SIXS et plus particulièrement le diffractomètre ultravide.

2.4.1 Principe de la diffraction

Dans le domaine des rayons X, une onde électromagnétique est diffusée par les électrons des atomes qui composent la matière étudiée. Lorsque l'échantillon est cristallin, l'intensité diffusée dans une direction donnée n'est non nulle que sous certaines conditions, c'est le phénomène de diffraction. Afin d'exprimer l'intensité diffractée par l'échantillon, nous nous plaçons dans l'approximation cinématique où l'on considère que l'intensité du faisceau diffracté par le cristal est négligeable devant l'intensité du faisceau incident. Cette approximation est largement justifiée dans le cas de NPs et nous permet de négliger les phénomènes de diffusions multiples. Nous exprimons l'amplitude diffractée par un cristal en considérant d'abord l'amplitude d'une onde diffusée par un électron, puis par un atome, une maille, et enfin un cristal.

2.4.1.1 Amplitude diffusée et facteur de structure

La formule de Thomson [173] décrit l'amplitude A_e de l'onde électromagnétique diffusée par un électron en fonction de l'amplitude A_0 de l'onde incidente et dans l'approximation dipolaire

$$A_e = -A_0 \frac{e^2}{mc^2} \boldsymbol{\epsilon}_i \boldsymbol{\epsilon}_f \quad (2.23)$$

où e^2/mc^2 est le rayon classique de l'électron et $\boldsymbol{\epsilon}_i$ et $\boldsymbol{\epsilon}_f$ sont les vecteurs unitaires suivant les directions de polarisation des ondes incidente, et diffusée. Pour un électron situé à la position \mathbf{r} par rapport à l'origine, il faut tenir compte du déphasage donné par :

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} = (\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r} \quad (2.24)$$

où \mathbf{q} , \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_f sont respectivement le vecteur de diffusion et les vecteurs d'onde des ondes incidente, et diffusée. L'amplitude A_{at} de l'onde diffusée par un atome est la somme des amplitudes complexes diffusées par tous ses électrons représentés par leur densité de charge $\rho(\mathbf{r})$:

$$A_{at} = A_e \iiint \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = A_e f(\mathbf{q}) \quad (2.25)$$

Avec \mathbf{r} la distance entre l'électron diffusant et le noyau de l'atome correspondant. On note $f(\mathbf{q})$ le facteur de diffusion atomique. Ces valeurs ont été calculées pour tous les

atomes par des méthodes de mécanique quantique et tabulées en fonction du module du vecteur de diffusion.

L'amplitude diffusée par une maille d'un cristal comportant n atomes s'écrit comme la somme des amplitudes diffusées :

$$A_m = A_e \sum_{j=1}^n \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} = A_e F(\mathbf{q}) \quad (2.26)$$

Où \mathbf{r}_j est le vecteur qui lie l'atome j à l'origine de la maille, $\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}$ avec \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} les vecteurs de base de la maille. On appelle $F(\mathbf{q})$ le facteur de structure.

L'amplitude totale diffractée par le cristal s'obtient par la sommation des amplitudes sur les cellules unitaires de l'objet diffractant :

$$A(\mathbf{q}) = A_e \sum_{\mathbf{R}_n} \sigma(\mathbf{R}_n) F(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n} \quad (2.27)$$

où \mathbf{R}_n est le vecteur du réseau pointant la position de la maille n ($\mathbf{R}_n = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ avec $n(u, v, w)$ entiers) et $\sigma(\mathbf{R}_n)$ la fonction « forme » du cristal limitant la somme infinie sur les vecteurs du réseau. ($\sigma(\mathbf{R}_n) = 1$ si la maille pointée par \mathbf{R}_n appartient au cristal ou $\sigma(\mathbf{R}_n) = 0$ sinon).

2.4.1.2 Intensité diffractée

L'intensité diffractée par un cristal est égale au module au carré de l'amplitude totale diffractée :

$$I(\mathbf{q}) = A^*(\mathbf{q})A(\mathbf{q}) = \sum_m \sum_{n'} \sigma(\mathbf{R}_m) \sigma(\mathbf{R}_{n'}) F(\mathbf{q}) F^*(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{n'})} \quad (2.28)$$

On introduit le vecteur $\mathbf{R}_m = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}$ représentant la distance entre les mailles n et n' avec $n' = m + n$:

$$I(\mathbf{q}) = |F(\mathbf{q})|^2 \sum_m \left[\sum_n \sigma(\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_m) \right] e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_m} \quad (2.29)$$

Le terme $\sum_n \sigma(\mathbf{R}_n) \cdot \sigma(\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_m)$ tient compte du fait que les positions des mailles pointées par les vecteurs \mathbf{R}_n et $\mathbf{R}_{n'}$ doivent toutes deux se trouver dans le cristal pour tous les termes de la somme sur m . La taille du cristal étant grande en général au regard de celle du paramètre de maille on peut remplacer la somme sur n de l'expression précédente par l'intégrale

$$\left[\sum_n \sigma(\mathbf{R}_n) \sigma(\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_m) \right] \cong \frac{1}{v} \left[\iiint \sigma(\mathbf{r}') \sigma(\mathbf{r}' + \mathbf{R}_m) d^3\mathbf{r}' \right] = \frac{1}{v} (\sigma \otimes \sigma)(\mathbf{R}_m) = C(\mathbf{R}_m) \quad (2.30)$$

Où v est le volume de la maille et $\sigma'(r) = \sigma(-r)$. $C(\mathbf{R}_m)$ remplit le même rôle que la somme sur n de l'expression 2.29 et correspond au nombre de mailles contenues dans l'intersection entre le cristal et le cristal translaté de $-\mathbf{R}_m$. L'expression de l'intensité pour le cristal parfaitement ordonné devient donc :

$$I(\mathbf{q}) = |F(\mathbf{q})|^2 \sum_m C(\mathbf{R}_m) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_m} \quad (2.31)$$

En introduisant les fonctions de Dirac on peut écrire l'intensité sous la forme :

$$I(\mathbf{q}) = \frac{|F(\mathbf{q})|^2}{v} \left[\iiint C(\mathbf{r}) \left(\sum_m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \right) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right] \quad (2.32)$$

Nous avons fait apparaître la transformée de Fourier d'un produit de fonctions que l'on peut exprimer comme le produit de convolution de leurs transformées de Fourier. En développant on obtient :

$$I(\mathbf{q}) = \frac{|F(\mathbf{q})|^2}{v} \left[\iiint \frac{1}{v} [\sigma \otimes \sigma'](\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \otimes \iiint \left(\sum_m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \right) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right] \quad (2.33)$$

$$I(\mathbf{q}) = \frac{|F(\mathbf{q})|^2}{v} \left[[TF(\sigma)TF(\sigma')] \otimes TF \left(\sum_m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \right) \right] \quad (2.34)$$

On note $\Sigma(\mathbf{q})$ la transformée de Fourier de $\sigma(\mathbf{r})$. $\sigma(\mathbf{r})$ étant réelle, la transformée de Fourier de $\sigma'(\mathbf{r}) = \sigma(-\mathbf{r})$ est $\Sigma^*(\mathbf{q})$. Le produit des transformées de Fourier des fonctions σ et σ' est donc $|\Sigma(\mathbf{q})|^2$. La transformée du peigne de Dirac $\sum_m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ est un peigne de Dirac :

$$TF \left(\sum_m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \right) = \frac{8\pi^3}{v} \sum_{\mathbf{G}_n} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{G}_n) \quad (2.35)$$

Nous retrouvons ici une définition du réseau réciproque, où les vecteurs \mathbf{G}_n désignent les vecteurs du réseau réciproque. L'intensité diffractée par le cristal est non nulle lorsque le vecteur de diffusion \mathbf{q} appartient au réseau réciproque $\mathbf{G}_n = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ avec h, k et l des entiers relatifs et :

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi(\mathbf{b} \wedge \mathbf{c})}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c})} \quad \mathbf{b}^* = \frac{2\pi(\mathbf{c} \wedge \mathbf{a})}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c})} \quad \mathbf{c}^* = \frac{2\pi(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b})}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c})} \quad (2.36)$$

L'expression de l'intensité devient donc

$$I(\mathbf{q}) = \frac{|F(\mathbf{q})|^2}{v} \left[|\Sigma(\mathbf{q})|^2 \otimes \sum_m \delta(\mathbf{q} - \mathbf{G}_m) \right] \quad (2.37)$$

L'intensité diffractée par le cristal est répartie autour des nœuds du réseau réciproque. Les pics de diffraction sont élargis par une fonction $|\Sigma(\mathbf{q})|^2$ qui dépend de la forme de l'objet diffractant.

2.4.1.3 Cas particulier de la surface d'un cristal en incidence rasante

Nous appliquons le résultat obtenu dans l'expression 2.37 à l'étude d'une surface. La présence d'une surface fait apparaître une discontinuité abrupte suivant la direction perpendiculaire à la surface dans la fonction de forme du cristal $\sigma(\mathbf{r})$. La fonction de forme se décompose alors comme :

$$\sigma(\mathbf{r}) = \sigma_{\parallel}(\mathbf{r}_{\parallel})\sigma_{\perp}(\mathbf{r}_{\perp}) \quad (2.38)$$

Où les indices \parallel et \perp désignent respectivement les composantes parallèle et perpendiculaire à la surface. Dans cette expression $\sigma_{\parallel}(r_{\parallel}) = 1$ (ce qui signifie qu'il n'y a pas de limitations latérales) et

$$\begin{aligned} \sigma_{\perp}(\mathbf{r}_{\perp}) &= 1 & \text{pour} & \quad \mathbf{r}_{\perp} \leq h_0 \\ \sigma_{\perp}(\mathbf{r}_{\perp}) &= 0 & \text{pour} & \quad \mathbf{r}_{\perp} \geq h_0 \end{aligned}$$

Où h_0 désigne la hauteur à laquelle on coupe le cristal. On en déduit alors la transformée de Fourier de $\sigma(\mathbf{r})$:

$$TF(\sigma(\mathbf{r})) = \Sigma(\mathbf{q}) = \frac{e^{-i\mathbf{q}_{\perp} \cdot h_0}}{-i\mathbf{q}_{\perp}} \delta(\mathbf{q}_{\parallel}) \quad (2.39)$$

La présence d'une surface se manifeste donc par l'apparition de tiges de diffusion orientées perpendiculairement à la surface, issues des nœuds réseau réciproque. L'intensité de ces tiges dites de «troncature» décroît en $\frac{e^{-i\mathbf{q}_{\perp} \cdot h_0}}{-i\mathbf{q}_{\perp}}$ lorsque l'on s'éloigne du nœud réciproque \mathbf{G} .

On peut exploiter les propriétés de diffusion des X dits «durs» (longueur d'onde λ de l'ordre de l'Ångström) et placer l'échantillon en incidence rasante par rapport au faisceau pour augmenter la sensibilité par rapport à la surface. L'indice de réfraction de l'échantillon est défini par :

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (2.40)$$

avec δ le coefficient de polarisabilité du matériau et β son coefficient d'absorption. δ est positif, de l'ordre de 10^{-5} , et β est de l'ordre de 10^{-6} . La partie réelle de l'indice optique

dans le domaine des rayons X est inférieure à 1. Il existe donc un angle d'incidence critique μ_c de l'ordre de $0,1^\circ$ au-dessous duquel il y a réflexion totale du faisceau incident. Seule une onde évanescente pénètre dans le matériau. Un angle d'incidence voisin de l'angle critique minimise la longueur de pénétration des rayons X dans le matériau et maximise par conséquent le signal provenant de la surface.

Nous avons tracé sur la figure 15 les courbes simulées du coefficient de réflexion (en bleu) et de la longueur de pénétration (en rouge), en fonction de l'angle d'incidence d'un faisceau de rayons X d'une énergie de 18 keV ($\lambda = 0,69 \text{ \AA}$) en incidence rasante sur un échantillon de TiO_2 . On constate qu'à l'angle μ_c de $0,13^\circ$ environ, le coefficient de réflexion chute brutalement et que la longueur de pénétration augmente rapidement.

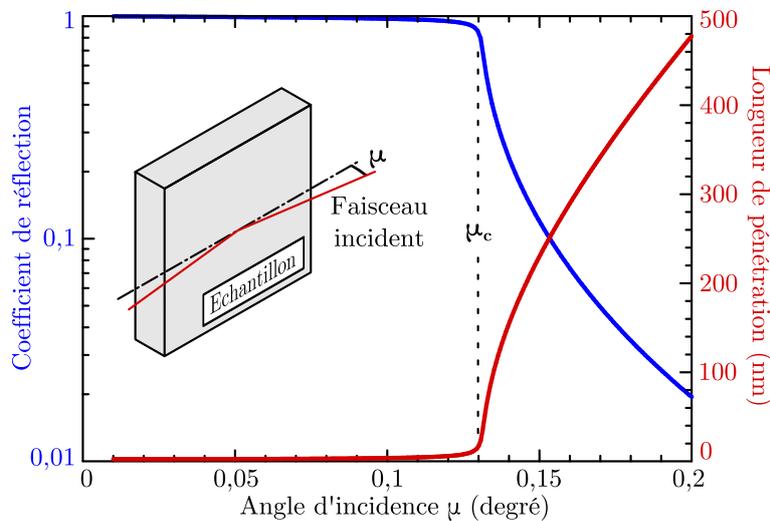


Figure 15 – Courbes donnant le coefficient de réflexion (bleu) et la longueur de pénétration (rouge) en fonction de l'angle d'incidence μ pour un faisceau de rayon X d'une énergie de 18 keV et un échantillon de TiO_2 .

Nous avons réalisé les mesures en diffraction de rayons X en incidence rasante avec un angle d'incidence de $0,12^\circ$ et une énergie de photons de $18,3 \text{ keV}$. Le choix de l'énergie est basé sur la position des seuils d'absorption de l' Au , du Cu et du Ti ($Au : K_\alpha = 80,7 \text{ keV}$, $L_I = 14,3 \text{ keV}$; $Cu : K_\alpha = 9,0 \text{ keV}$; $Ti : K_\alpha = 5,0 \text{ keV}$), de la norme maximale du vecteur de diffusion que l'on souhaite pouvoir atteindre, et enfin, de la diffusion par l'air.

2.4.2 Description de l'espace réciproque

Nous avons vu dans la section 1.3.1 que l'alliage $Au-Cu$ peut se présenter sous la forme d'une solution solide désordonnée qui cristallise dans une maille *cfc*, ou sous la forme de phases cristallines chimiquement ordonnées pour trois compositions particulières (Au_3Cu et Cu_3Au $L1_2$; $AuCu$ $L1_0$).

2.4.2.1 Maille des différentes phases Au-Cu

- Pour les phases ordonnées $L1_2$ le groupe d'espace est $Pm\bar{3}m$. La maille est constituée d'un atome M_1 à l'origine du cube et d'un atome M_2 au centre de chaque face. Le motif est donc :

$$\begin{aligned} M_1 : & \quad (0, 0, 0) \\ M_2 : & \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \quad \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) \quad \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

Avec M_1 et M_2 l'*Au* ou le *Cu* selon qu'il s'agisse de Au_3Cu ou Cu_3Au . Le facteur de structure s'écrit :

$$F_{hkl} = f_{M_1} + f_{M_2} \left(e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)} \right) \quad (2.41)$$

Toutes les taches du réseau réciproque sont allumées, l'intensité des taches dépend de la parité de h , k et l .

- Dans le cas de l'alliage $L1_0$ le groupe d'espace est $P4/mmm$. Cependant on peut décrire simplement la structure à l'aide d'une maille à face C centrée légèrement quadratique par rapport au cas cubique précédent (rapport $c/a = 0,93$). Les coordonnées des atomes sont dans ce cas :

$$\begin{aligned} M_1 : & \quad (0, 0, 0) \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \\ M_2 : & \quad \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) \quad \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

Le facteur de structure s'écrit :

$$F_{hkl} = f_{M_1} \left(1 + e^{-i\pi(h+k)} \right) + f_{M_2} \left(e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)} \right) \quad (2.42)$$

$$F_{hkl} = \left(1 + e^{-i\pi(h+k)} \right) \left(f_{M_1} + f_{M_2} e^{-i\pi(h+l)} \right) \quad (2.43)$$

La face C centrée du réseau se manifeste par les extinctions systématiques pour $h + k$ impair.

- Dans de l'alliage désordonné d'*Au-Cu* cfc il n'y a plus de distinction entre la nature des atomes sur les sites du réseau. Le facteur de diffusion atomique peut donc être exprimé comme un facteur de diffusion atomique moyen f_M entre celui de l'*Au* et du *Cu* pondéré par la composition de l'alliage. Le groupe d'espace de la maille est $Fm\bar{3}m$, et le facteur de structure s'écrit alors :

$$F_{hkl} = f_M \left(1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)} \right) \quad (2.44)$$

Les extinctions systématiques se produisent pour h , k et l de parité différente.

2.4.2.2 Maille du rutile $\text{TiO}_2(110)$

Maille de volume :

Le rutile TiO_2 cristallise dans un système quadratique dont les paramètres de maille sont $a_1 = a_2 = 0,459 \text{ nm}$ et $a_3 = 0,296 \text{ nm}$. Le groupe ponctuel du rutile est $P4/mnm$ et la position des atomes dans la maille (x_j, y_j, z_j) :

$$\begin{aligned} M_1 : & \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \\ M_2 : & \quad \left(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} \right) \quad (-u, -u, 0) \quad \left(\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

Avec $u = 0,305$. Les extinctions du rutile sont connues et peuvent être déterminées à partir du facteur de structure :

$$F_{hkl} = f_{\text{Ti}} \left(1 + e^{-i\pi(h+k+l)} \right) + 2f_{\text{O}} \left(\cos(2\pi(h+k)u) + e^{-i\pi(h+k+l)} \cos(2\pi(h-k)u) \right) \quad (2.45)$$

Le facteur de structure s'annule pour les conditions suivantes :

- pour les reflexions de type $(0, k, l)$ avec $k+l$ impair. Cette extinction est due à la symétrie du miroir n perpendiculaire à \mathbf{a} .
- pour les reflexions de type $(h, 0, l)$ avec $h+l$ impair. Cette extinction est due à la symétrie du miroir n perpendiculaire à \mathbf{b} .
- pour les reflexions de type $(0, 0, l)$ avec l impair. Cette extinction est due à l'axe 4_2 parallèle à \mathbf{c} .

Maille de Surface :

Afin de simplifier l'indexation des coordonnées mesurées dans l'espace réciproque, nous définissons une nouvelle maille pour laquelle deux vecteurs de base se situent dans le plan de la surface. Par souci de clarté, nous avons sélectionné la même maille que nous avons indiquée partie 1 page 30 et observée en STM dans l'espace direct. Nous rappelons que la maille de volume est :

$$\mathbf{a} = \mathbf{b} = 0,458 \text{ nm} \quad \text{et} \quad \mathbf{c} = 0,295 \text{ nm} \quad (2.46)$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \quad (2.47)$$

Nous avons pris :

$$[100]_S = [001]_V \quad \text{et} \quad [010]_S = [1\bar{1}0]_V$$

Par conséquent :

$$\mathbf{a}' = \mathbf{c} \quad \text{et} \quad \mathbf{b}' = \sqrt{\mathbf{a}^2 + \mathbf{b}^2}$$

La maille de surface de l'espace réciproque que nous utilisons à présent est :

$$\mathbf{a}' = 0,295 \text{ nm} \quad \text{et} \quad \mathbf{b}' = \mathbf{c}' = 0,648 \text{ nm} \quad (2.48)$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \quad (2.49)$$

Le vecteur $\mathbf{c}' = \sqrt{\mathbf{a}^2 + \mathbf{b}^2}$ est perpendiculaire à la surface (direction $[110]_V$). La maille de surface s'écrit :

$$\mathbf{a}'^* = \frac{2\pi}{0,295} = 21,3 \text{ nm}^{-1} \quad (2.50)$$

$$\mathbf{b}'^* = \mathbf{c}'^* = \frac{2\pi}{0,648} = 9,69 \text{ nm}^{-1} \quad (2.51)$$

$$\alpha'^* = \beta'^* = \gamma'^* = 90^\circ \quad (2.52)$$

Les indices h , k et l des résultats de diffraction que nous présentons à présent ainsi que dans les chapitres 3 et 4 s'expriment dans la maille de surface de $TiO_2(110)$ donnée ci-dessus : la direction $[h00]$ correspond à la direction $[001]_{TiO_2}$ de la maille de volume de $TiO_2(110)$, la direction $[0k0]$ à la direction $[\bar{1}\bar{1}0]_{TiO_2}$ et la direction $[00l]$ à la direction $[110]_{TiO_2}$.

2.4.3 Méthodes d'analyse

Le principe des mesures de diffraction consiste à aligner le diffractomètre sur la maille de surface du $TiO_2(110)$ dont on se sert comme repère orthogonal de l'espace réciproque. L'intensité est mesurée par un détecteur ponctuel dont l'ouverture angulaire est réglable par des fentes. Les balayages (ou « scan ») sont effectués par le diffractomètre en orientant l'échantillon et le détecteur afin de mesurer l'intensité diffusée.

Les mesures effectuées pour $l \approx 0$ sont appelées *dans le plan*, les autres, *hors plan*.

2.4.3.1 Méthode utilisée pour la détermination des relations d'épitaxies

La figure 16 illustre l'intensité diffusée dans l'espace réciproque par un échantillon composé de NPs d'alliage $Au_{50}Cu_{50}$ déposées sur une surface de $TiO_2(110)$. Les données de diffraction sont représentées dans le repère de la maille réciproque de surface de $TiO_2(110)$ décrit plus haut.

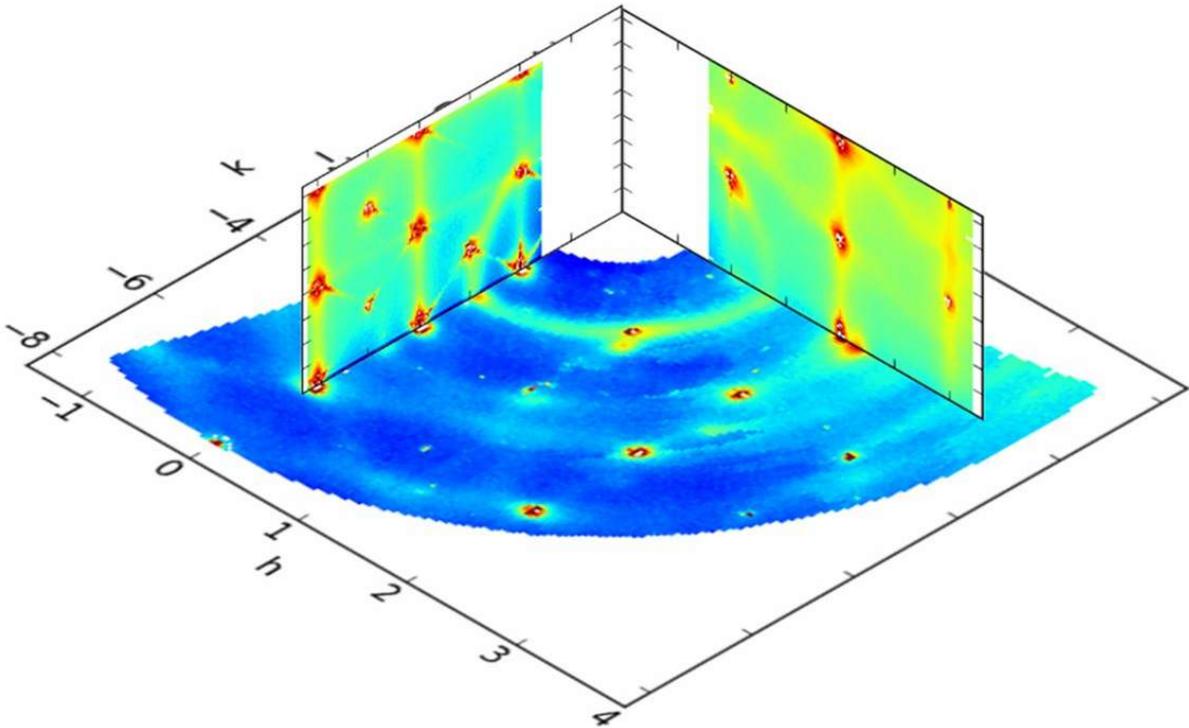


Figure 16 – Assemblage de cartes de l’espace réciproque montrant l’intensité du rayonnement X diffusé par des NPs $Au_{52}Cu_{48}$ déposées sur un cristal de $TiO_2(110)$. L’intensité diffusée est représentée dans le repère de la maille réciproque de surface de $TiO_2(110)$.

Conformément aux calculs de facteurs de structure pour le $TiO_2(110)$ réalisés plus haut, nous observons, en premier lieu, des signaux de diffraction intenses (taches en rouge) obtenus pour des valeurs entières de h , k et l quand l a la même parité que k . Ces signaux correspondent aux taches de Bragg du substrat, et donc à la diffraction par le volume du cristal de TiO_2 . On remarque également la présence de « tiges de tronçature » perpendiculaires à la surface, pour les valeurs entières de h et k . Des tiges de diffusion obliques issues des taches de Bragg sont également visibles sur les cartographies suivant des plans orthogonaux à la surface. Elles ne sont pas présentes sur tous les échantillons et proviennent probablement de défauts planaires du substrat, de type plans de cisaillement [174].

En plus des taches de Bragg du cristal, on remarque d’autres taches moins intenses, pour des coordonnées h , k , et/ou l fractionnaires. Elles sont particulièrement visible pour la condition de diffraction $l \approx 0$. Ces taches correspondent à la diffraction par des familles de plans différents de ceux du substrat et sont donc attribués à des NPs possédant une orientation particulière par rapport à la surface, c’est-à-dire, épitaxiées. Nous pouvons remarquer la présence d’intensité diffuse suivant une surface sphérique centrée sur l’origine. La faible épaisseur, dans l’espace réciproque, de cette sphère de diffusion indique qu’il s’agit de la diffusion par des objets possédant un ordre à grande distance, mais avec une orientation quelconque. Les autres taches moins intenses ayant au moins une coordonnée h , k fractionnaire proviennent de NPs épitaxiées. Nous sommes donc en présence de deux types de NPs : épitaxiées et non épitaxiées. Nous avons étudié et suivi au cours

des différentes étapes (synthèse et phase de réactivité) la structure de ces deux types de NPs dans le chapitre 4. Nous présentons maintenant la méthode permettant d'indexer les différentes relations épitaxiales, c'est-à-dire de déterminer les relations d'orientation entre le plan de la surface et la maille des NPs lorsqu'elles sont cristallines.

Réflexions dans le plan

Nous avons représenté figure 17(a) une cartographie de l'intensité diffusée dans le plan hk de l'espace réciproque pour $l = 0,05$. Afin de présenter la méthode d'indexation des différentes épitaxies dans le plan nous avons sélectionné un échantillon constitué de NPs $Au_{50}Cu_{50}$ ($2,2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ au total) pour lequel les différentes taches dues aux NPs sont bien visibles et intenses. Nous retrouvons sur la cartographie (figure 17(a)) un anneau de diffusion provenant de l'intersection du plan avec la surface sphérique de diffusion, due aux NPs non épitaxiées, ainsi que les taches de Bragg en coïncidence avec la grille noire représentant la maille de surface de $TiO_2(110)$ dans l'espace réciproque. Les taches moins intenses et plus diffuses pointées par des flèches blanches provenant des NPs épitaxiées (points violets) ont été indexées par des lettres capitales. Le tableau 2.1 regroupe les positions h et k des taches de diffraction indexées sur la figure 17(b).

Tache	h	k	$ \mathbf{q} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	réflexion
A	1,06	0	23	110_c
B	0	2,98	29	111_{cfc}
C	1,02	2,38	32	200_{cfc}
D1	2,12	0	45	220_{cfc}
D2	1,06	4,22	47	220_{cfc}
D3	0	4,8	46	220_{cfc}
E	2,135	2,99	54	311_{cfc}

Table 2.1 – Relevé des taches de diffraction provenant de NPs mesurées dans le plan hk pour $l = 0,05$ et indexées sur la figure 17. La dispersion sur la valeur de q qui est mesurée pour une même famille de plans réticulaires provient essentiellement de la précision de la mesure.

Afin de déterminer les relations d'épitaxie entre les NPs et la surface $TiO_2(110)$, nous avons procédé par étapes. Dans un premier temps, nous avons indexé les taches en partant de l'hypothèse que la structure des particules était de type cubique faces centrées (cfc). Cette hypothèse permet d'indexer la totalité des taches intenses observées au moyen d'un paramètre de maille unique, par ailleurs compatible avec celui d'un alliage $AuCu$ désordonné ($0,388 \text{ nm}$). Pour toutes les taches sauf une, la condition de diffraction h, k, l de même parité du cristal cfc est bien respectée. La tache indexée A correspondant à une réflexion de la famille de plans réticulaires 110 ne respecte pas la règle d'extinction d'un réseau cfc . Notons qu'elle ne peut être associée à aucune famille de plan d'un alliage désordonné $AuCu$ puisqu'elle apparaît pour une valeur de $|\mathbf{q}|$ plus petite que la plus petite réflexion du métal présentant le plus grand paramètre de maille ($l'Au$). Cette réflexion indique donc bien la présence d'un ordre chimique dans l'alliage. Dans le cas de l'exemple considéré en figure 17(a) il s'agit vraisemblablement d'un alliage $Au_{50}Cu_{50} L1_0$ présenté partie 1.3 pour lequel la structure cubique face centrée passe à une structure quadratique simple avec alternance de plans atomiques pur Cu et pur Au . La mesure d'une seule tache

de diffraction associée à cette structure ne permet toutefois pas de dire si le rapport c/a de la structure quadratique diffère sensiblement de l'unité. Dans le tableau 2.1, l'hypothèse est faite qu'il s'agit d'une structure cubique. Pour déterminer les relations d'épitaxie, il convient aussi de déterminer si les taches précédemment repérées correspondent à la diffraction par les mêmes particules ou par des particules orientées différemment.

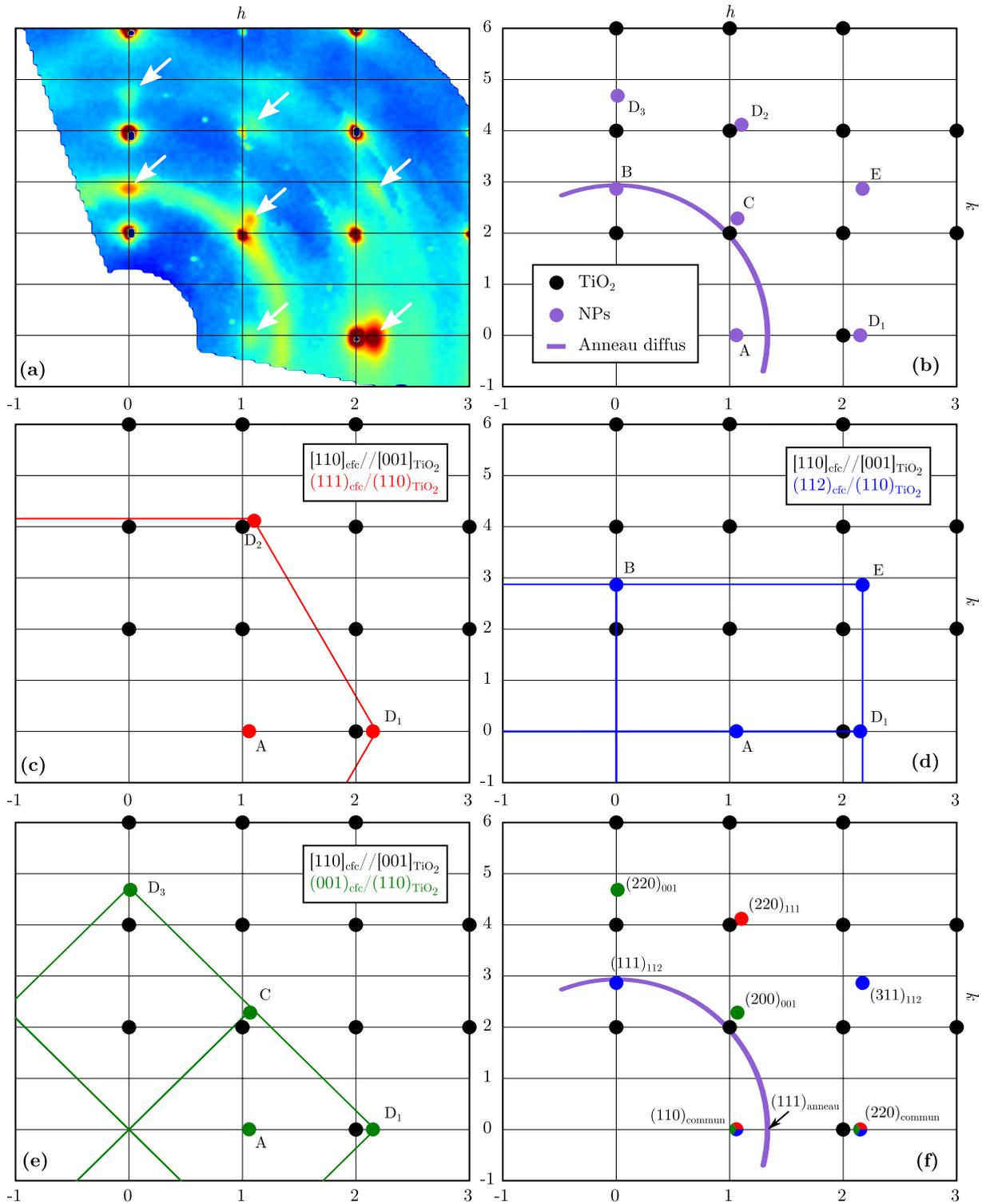


Figure 17 – (a) Intensité diffusée dans le plan h, k pour $l = 0,05$, les flèches blanches indiquent les positions des taches de Bragg provenant des NPs. (b) Représentation schématique de la cartographie. Le signal provenant du substrat est représenté en noir ; les pics de Bragg sont représentés par des cercles pleins. Le signal provenant des NPs est représenté en violet. Les schémas (c), (d) et (e) représentent la position des différentes taches dans le plan pour les épitaxies (111) , (112) et (001) respectivement. La figure (f) est une superposition des figures (c), (d) et (e). La notation utilisée est expliquée dans le dernier paragraphe de cette section.

La deuxième étape de l'analyse consiste alors à déterminer les angles entre les vecteurs du réseau réciproque, associés à ces différentes réflexions, et de les comparer aux angles que forment les différents plans dans un réseau cubique. Nous avons représenté tableau 2.2 les angles possibles entre les familles de plan 110, 100, 111 et 311 d'une maille cubique.

	{100}	{110}	{111}	{311}
{100}	90°	45°	54,7°	25,2°/73,5°
{110}		60°/90°	35,26°/90°	31,48°/64,76°
{111}			70,53°	29,98°/58,52°/79,98°
{311}				35,10°/50,48°/84,78°

Table 2.2 – Angles entre familles de plans dans le système cubique.

Dans le tableau 2.3 nous avons reporté les angles entre chaque famille de plans réticulaires déduits des positions des taches mesurées, et avons représenté sur fond jaune toutes les valeurs d'angle compatibles avec le système cubique au sein d'une même épitaxie. Nous avons représenté en rouge les valeurs qui sont incompatibles avec le système cubique. Les angles reportés dans le tableau 2.3 ont été déterminés à partir des positions h et k de la cartographie présentée en figure 17(a) avec une précision de $\pm 2^\circ$.

		111	200	220/110	220	220	311
		B	C	D1/A	D2	D3	E
111	B	0	43	90	29	0	57
200	C		0	47	14	43	14
220/110	D1/A			0	61	90	33
220	D2				0	29	14
220	D3					0	57
311	E						0

Table 2.3 – Angles mesurés entre les différentes réflexions avec une incertitude de $\pm 2^\circ$. Les valeurs représentées sur fond jaune (en rouge) sont compatibles (incompatibles) avec une maille cubique au sein d'une même nanoparticule. Les réflexions A et D1 appartiennent au même réseau cristallin D1 étant la réflexion d'ordre 2 de A.

Ressort clairement du tableau 2.3 l'incompatibilité entre certaines réflexions mettant en évidence la présence de plusieurs relations d'épitaxie. La réflexion D1 qui est la plus intense est la seule compatible avec toutes les autres réflexions. On en déduit que toutes les NPs épitaxiées ont en commun un axe de zone $\langle 110 \rangle$ aligné suivant la direction [001] du $TiO_2(110)$ (axe h). Finalement, nous déterminons un nombre minimal de trois relations d'épitaxie ayant en commun l'axe de zone $[1\bar{1}0]$ qui permet d'interpréter toutes les tâches observées. Nous les listons en fonction de l'orientation du plan d'interface avec le substrat.

– Une épitaxie (111) compatible avec les taches A, D1 et D2. Cette orientation, qui correspond aux plans compacts de la maille cubique face centrée, a été principalement observée pour des croissances réalisées à température ambiante [91, 175, 176]. L'arrangement des tâches de diffraction dans le plan pour cette orientation est représenté en rouge

figure 17(c). Pour suivre l'évolution de cette orientation de NPs lors de nos traitements (croissance, réactivité sous gaz, etc...) nous réalisons des scans radiaux passant par la tache indexée $D2$ que nous appelons « hk -scan ».

– Une épitaxie (112) compatible avec les taches A , B , $D1$ et E . Cette orientation schématisée figure 17(d) est obtenue lors d'évaporation d' Au sur des surfaces à haute température [175]. Peu d'études ont été réalisées pour des NPs présentant cette orientation avec le substrat, et la température autour de laquelle l'épitaxie (112) devient significative n'est pas précisément connue. Nous mesurons l'évolution de ce type de NPs en suivant la tache B avec des scans radiaux dans le direction k (« k -scans »).

– Une épitaxie (001) compatible avec les taches A , $D1$ et $D3$. Cette épitaxie représentée figure 17(e) est généralement présente mais peu intense sur les échantillons d' Au et d' $Au-Cu$ que nous avons synthétisés. Notons qu'il est possible que des NPs soient orientées suivant d'autres directions et dont les taches de diffraction correspondraient à des positions de l'espace réciproque en dehors des zones analysées.

Nous avons représenté figure 17(f) une superposition de toutes les contributions à l'intensité diffusée que nous sommes en mesure d'indexer, et à partir desquelles nous déterminons les orientations des NPs Au , $Au-Cu$ et Cu . La figure 18 est une représentation schématique des NPs épitaxiées selon deux des trois orientations déterminées précédemment : (112) à gauche et (111) à droite.

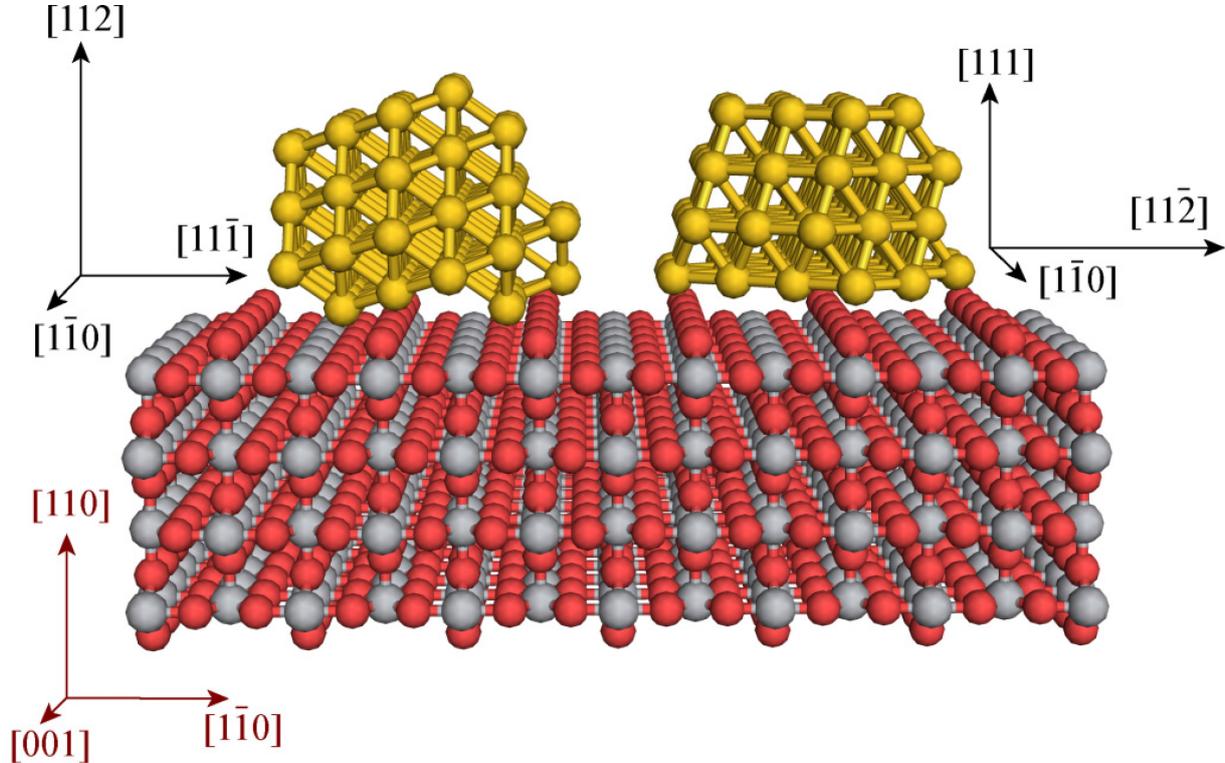


Figure 18 – Représentation schématique des épitaxies (112) et (111) dans l'espace direct de NPs mesurant 1 nm de diamètre environ. Les NPs représentées ne sont pas relaxées et la forme choisie n'est pas nécessairement celle d'équilibre.

Réflexions hors plan

Nous avons également confirmé, à l'aide de mesures hors du plan de la surface, les épitaxies déterminées précédemment. Partant de l'hypothèse que les épitaxies ont en commun l'axe de zone $[1\bar{1}0]$ aligné suivant h , nous avons réalisé une cartographie dans le plan (kl) pour la valeur de $h = 1,13$ correspondant à la norme du vecteur $(1-10)$ exprimé dans le repère des NPs. Le plan ainsi cartographié fait apparaître un anneau sur lequel sont distribuées les réflexions 111 des différentes épitaxies (voir figure 19(a)). Nous observons quatre taches sur cette carte, dont les angles sont repérés sur la figure 19(b) (les valeurs des angles sont reportées dans le tableau 2.4 – la tache la plus à gauche appartient à la même épitaxie que celle pointée par une flèche violette).

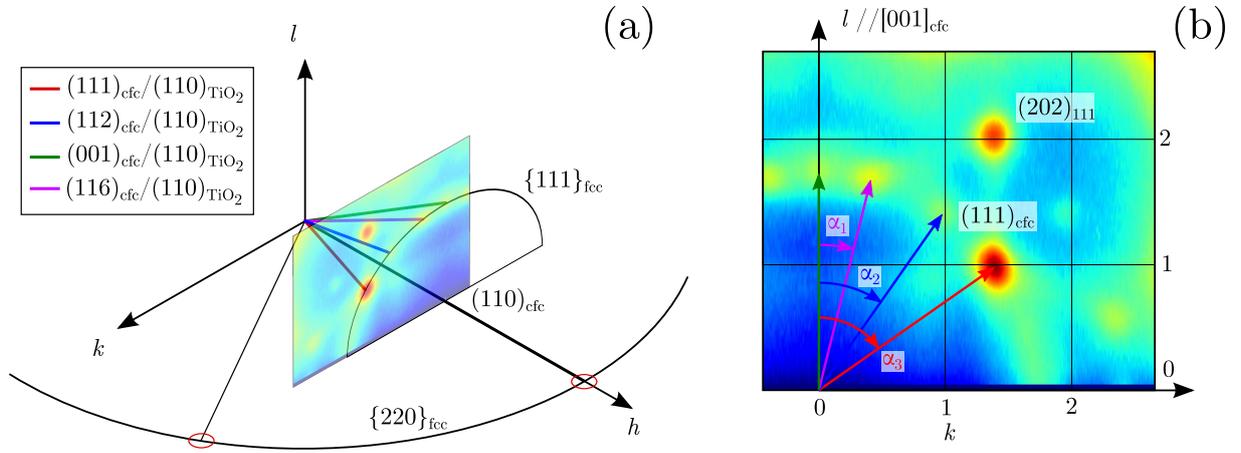


Figure 19 – (a) Schéma de l'espace réciproque représentant la direction pointée par les vecteurs de diffusion $\{111\}$ pour des NPs dont l'axe $[1\bar{1}0]$ est parallèle à la direction $[001]_{\text{TiO}_2}$. (b) Cartographie hors plan de l'intensité diffusée dans l'espace réciproque pour $h = 1,13$ correspondant à la norme du vecteur $(1\bar{1}0)$ exprimé dans le repère des NPs.

L'angle α mesuré entre la direction verticale (correspondant à la direction $[11w]$) et la direction $[001]$ joignant l'origine de la carte à la tache $(1\bar{1}1)$ (flèches violettes, bleues et rouges), permet de déterminer l'indice w de l'épitaxie $(11w)$ considérée à partir de la relation suivante :

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ w \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \Leftrightarrow \sin(\alpha) = \frac{\|\bar{1}10\|}{\|001\| \cdot \|11w\|} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2+w^2}} \quad (2.53)$$

$$w = \frac{\sqrt{2}}{\tan(\alpha)} \quad (2.54)$$

	α	w	Epitaxie
α_1	$14,2 \pm 2^\circ$	$5,6 + 0,9 - 0,7$	(116)
α_2	$35,0 \pm 2^\circ$	$2,0 \pm 0,15$	(112)
α_3	$54,6 \pm 2^\circ$	$1,0 \pm 0,07$	(111)

Table 2.4 – Résultats des mesures réalisées à partir de la cartographie présentée figure 19(b).

Les flèches vertes, bleues et rouges pointent respectivement vers la position de l'espace réciproque correspondant à des vecteurs de diffusion (111) pour des NPs épitaxiées (001), (112) et (111) respectivement. L'analyse révèle ici qu'une quatrième relation épitaxiale indexée (116) est présente sur l'échantillon (représentée par une flèche violette).

Pour décrire une épitaxie il est nécessaire de donner le plan en contact avec le surface du substrat (exemple : $(111)_{cfc}/(110)_{TiO_2}$) ainsi qu'une direction parallèle entre la NP et le substrat (ici systématiquement $[\bar{1}\bar{1}0]_{cfc}/[001]_{TiO_2}$). Par mesure de clarté, et comme nous nous référerons fréquemment aux différentes relations épitaxiales par la suite, nous ne rappellerons plus la direction commune à toute les épitaxies. La notation que nous allons utiliser par la suite pour indexer les taches est présentée figure 17(f). La notation $(220)_{111}$ signifie que la tache ainsi indexée appartient à la famille de plan 220 de NPs épitaxiées $(111)_{cfc}/(110)_{TiO_2}$. En revanche une tache que nous mesurons et qui est commune à toutes les épitaxies sera nommée $(110)_{commun}$ ou $(220)_{commun}$. Ces taches communes sont mesurées dans la direction h et sont représentées par des disques tricolores sur la figure 17(f). Par souci de simplification de l'écriture, les indices des réflexions sont systématiquement pris positifs. L'épitaxie $(111)_{cfc}/(110)_{TiO_2}$ à laquelle nous nous référons simplement par « (111) » et qui est représentée en rouge figure 17(c) est caractérisée principalement par la réflexion D2. Cette réflexion devrait être indexée $(20\bar{2})_{cfc}$ pour avoir un trièdre direct avec la réflexion commune $(2\bar{2}0)_{commun}$ et la direction normale à la surface $(111)_{cfc}$. Dans notre système de notation les réflexions sont notées $(220)_{111}$ pour la tache D2 et $(220)_{commun}$ pour la tache D1.

2.4.3.2 Analyse quantitative des largeurs des raies de diffraction (formule de Scherrer)

Une autre information pouvant être obtenue à partir des mesures de diffraction concerne la morphologie des NPs. Nous avons mesuré en GIXD les contributions de NPs à l'intensité totale diffusée au cours de différents traitements. Le paramètre de maille moyen des NPs est obtenu à partir du centre d'une raie provenant de NPs. L'estimation de la taille moyenne de ces NPs est obtenue à partir de la largeur de cette raie. Nous présentons dans cette section la méthode que nous avons utilisée pour estimer la hauteur et le diamètre des NPs.

La mesure d'une raie de diffraction consiste en un balayage de l'espace réciproque suivant une direction donnée q_1 . Le profil de la raie de diffraction résulte donc de l'intégration de la fonction $|\Sigma(q)|^2$ suivant le plan perpendiculaire (q_2, q_3) .

$$I(\mathbf{q}) \propto \iint |\Sigma(\mathbf{q})|^2 d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2$$

La largeur de la raie dépend donc non seulement de la forme de l'objet diffractant mais également, dans le cas d'une forme anisotrope, de la direction du balayage. Nous avons vu dans la section précédente consacrée au STM, et en accord avec les travaux de Lazzari et al. [91] que les NPs peuvent être considérées comme des sphères tronquées caractérisées par un diamètre D et une hauteur H (voir figure 20). Afin d'estimer au mieux ces deux grandeurs nous avons simulé les profils de diffraction suivant \mathbf{q}_z (direction suivant l'axe de révolution de la NP) et q_x (direction perpendiculaire à l'axe précédent et équivalente à \mathbf{q}_y) de NPs construites numériquement pour différents rapports d'aspect H/D . Les largeurs à mi-hauteur W_H et W_D des profils simulés correspondants à $I(\mathbf{q}_z)$ et $I(\mathbf{q}_x)$ nous ont permis de déterminer les constantes de Scherrer [177] K_H et K_D . Ces coefficients permettent de relier les largeurs W_H et W_D des taches de diffraction simulées aux grandeurs H et D effectives des NPs construites numériquement :

$$W_H = \frac{2\pi K_H}{H} \quad \text{et} \quad W_D = \frac{2\pi K_D}{D}$$

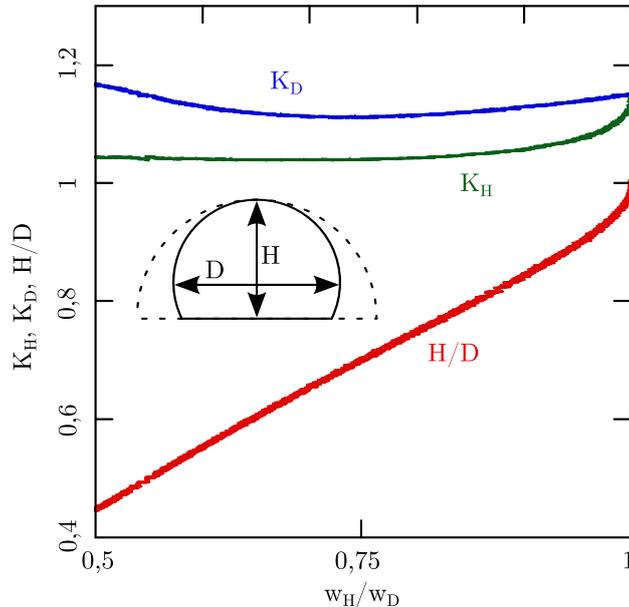


Figure 20 – Evolution des constantes de Scherrer K_D et K_H en fonction du rapport entre les largeurs à mi hauteur de profils déterminés numériquement dans les directions respectivement parallèle (w_{\parallel}) et orthogonale (w_{\perp}) à la base des NPs.

2.4.4 Dispositif expérimental de la ligne SIXS de SOLEIL

L'étude de NPs dont la taille est de l'ordre du nanomètre déposées sur une surface plane impose d'avoir une brillance du faisceau de rayons X très importante. Seuls les accélérateurs de particules de type synchrotron ou laser à électrons libres permettent d'atteindre les spécificités requises pour étudier notre système en diffraction des rayons X. SOLEIL est l'acronyme de Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE. SOLEIL est un synchrotron de troisième génération co-financé principalement par le CEA et le CNRS, inauguré en janvier 2007. La gamme de longueurs d'onde du

rayonnement électromagnétique émis par les différents dispositifs s'étale de 1 eV à 50 keV . Le Synchrotron SOLEIL accueille 29 lignes de lumière.

2.4.4.1 La ligne SIXS

La ligne de lumière SIXS (Surfaces Interfaces X-ray Scattering) est une ligne dédiée à l'étude des surfaces, des interfaces et des nano-objets par diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD pour Grazing Incidence X-ray Diffraction), diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS pour Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering), et réflectivité de rayons X (XRR pour X Ray Reflectivity). Cet ensemble de techniques est utilisé pour étudier les surfaces et les interfaces des matériaux *in situ* dans divers environnements. L'optique de la ligne a été optimisée pour une gamme d'énergie de photons qui s'étale de 5 à 20 keV . Le monochromateur est composé de deux cristaux de Si(111) refroidis avec de l'azote liquide. Le faisceau monochromatique est focalisé à l'aide de trois miroirs, dont deux courbes (un horizontal et un vertical) permettant d'obtenir un faisceau de $30 \times 30 \mu m$ au niveau de l'expérience.

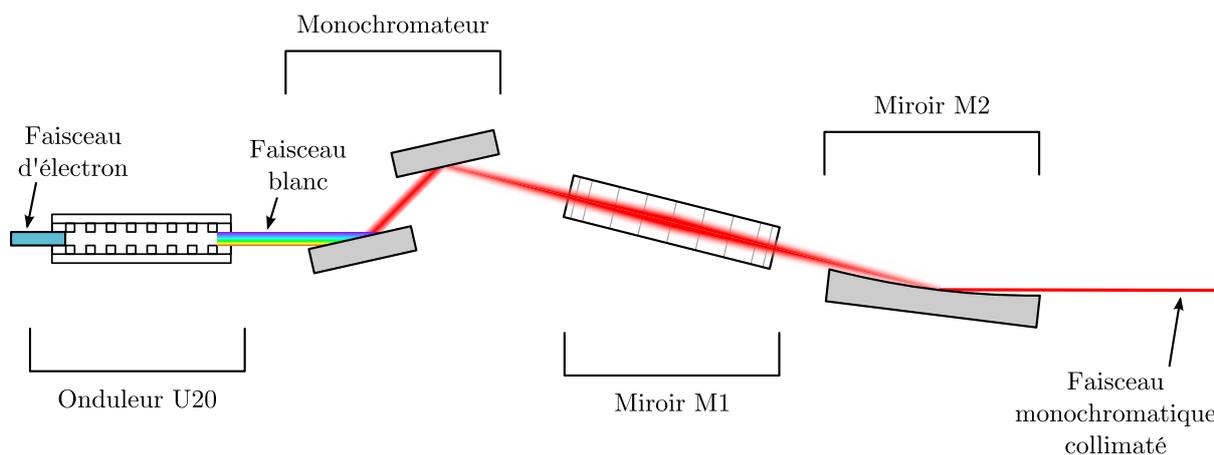


Figure 21 – Schéma de principe de l'ensemble insertion – monochromatisation – focalisation de la ligne SIXS.

La ligne est composée de deux dispositifs expérimentaux disposés en série. Le premier diffractomètre appelé MED pour Multi-Environment Diffractometer est un système versatile qui permet de loger divers environnements échantillon. Il est possible de coupler au diffractomètre des expériences avec des chambres de réactivité, des cellules d'électrochimie, des cuves de Langmuir, etc.

Le second diffractomètre est présenté plus en détail dans la section suivante. Il s'agit d'un environnement UHV relativement complet qui permet de synthétiser *in situ* des échantillons par des techniques nécessitant des conditions UHV. Il permet de les caractériser par les techniques usuelles de science des surfaces et enfin de suivre *in situ* le système en GIXD et GISAXS simultanément. La majeure partie des résultats présentés dans le chapitre 4 a été obtenue sur le diffractomètre UHV de la ligne SIXS. Nous avons également réalisé une série d'expériences sur la ligne BM32 de l'ESRF (European Synchrotron Research Facility, Grenoble), nous précisons dans le texte lorsque les résultats

présentés ont été mesurés sur cette ligne. Parmi les objectifs que nous nous sommes fixés nous avons projeté de poursuivre l'étude des NPs *Au-Cu*, en particulier de leur réactivité, en utilisant le *flow reactor* qui peut être couplé à la station expérimentale MED.

2.4.4.2 Le diffractomètre ultravide

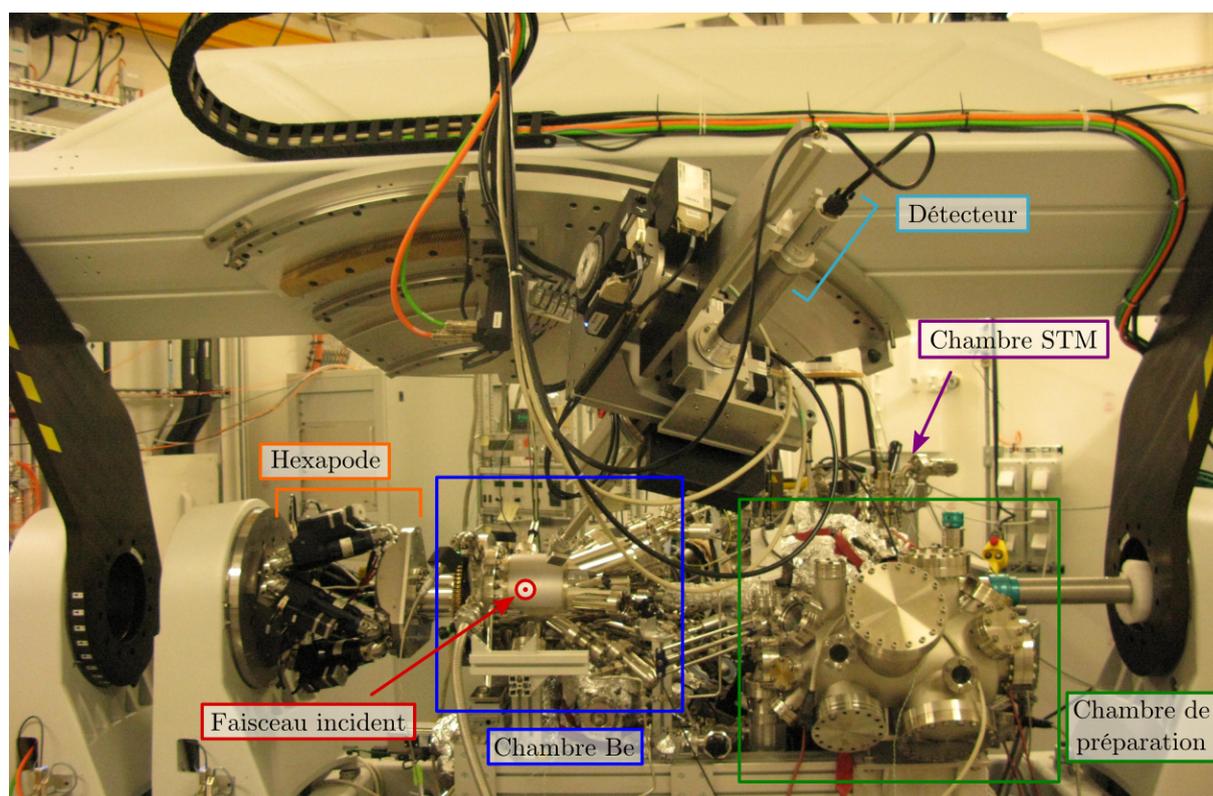


Figure 22 – Photographie du diffractomètre UHV de la ligne SIXS

Le dispositif UHV est constitué de 3 chambres ultravides principales dédiées à l'étude des surfaces (*chambre Be*, *chambre STM* et *chambre de préparation*). Elles sont couplées à un diffractomètre permettant d'effectuer des mesures de diffraction et diffusion des rayons X en incidence rasante. L'ensemble regroupe l'essentiel des outils nécessaires à la synthèse et la caractérisation de surfaces sous UHV. La figure 23(a) représente le schéma d'implantation des différentes chambres sur le diffractomètre vu de dessus. La chambre dite *béryllium*, dans laquelle sont placés les échantillons pour réaliser les mesures impliquant les rayons X, est équipée d'une résistance chauffante qui permet de chauffer l'échantillon à 1100 K environ. L'enceinte dispose d'un canon à ions pour le bombardement ionique des échantillons, d'un spectromètre de masse, et offre la possibilité de monter des évaporateurs alignés sur l'échantillon. Nous avons représenté figure 23(b) un schéma de l'échantillon en position de mesure au centre duquel sont alignés les évaporateurs d'*Au* et de *Cu*. Nous avons également monté des vannes d'introduction de gaz (*O₂* et *CO*) sur cette enceinte. Cette configuration nous permet ainsi de réaliser des mesures de diffraction, pendant la croissance des NPs, mais aussi pendant l'introduction des réactifs avec une

pression maximale de 10^{-5} mbar. La *chambre STM* (cachée sur la figure 22) intègre quant à elle un système de four par bombardement électronique, un canon à ions permettant de bombarder un échantillon ou une pointe STM, et un STM Specs. Elle permet, entre autres, d'installer des évaporateurs, d'effectuer des mesures à basse température etc... La *chambre de préparation* est équipée d'un manipulateur muni d'un chauffage résistif et d'une microbalance à quartz. Cette chambre comporte également un canon à ions, un LEED et un AES. Ces trois chambres sont connectées en UHV par un système de cannes de transfert. Au cours des expériences que nous avons présentées dans le chapitre 4, nous avons préparé les substrats de TiO_2 par bombardement ionique et recuit sous UHV dans la *chambre de préparation*, nous les avons ensuite transférés dans la *chambre Be* dans laquelle nous avons réalisé la croissance des NPs et les mesures en environnement réactif.

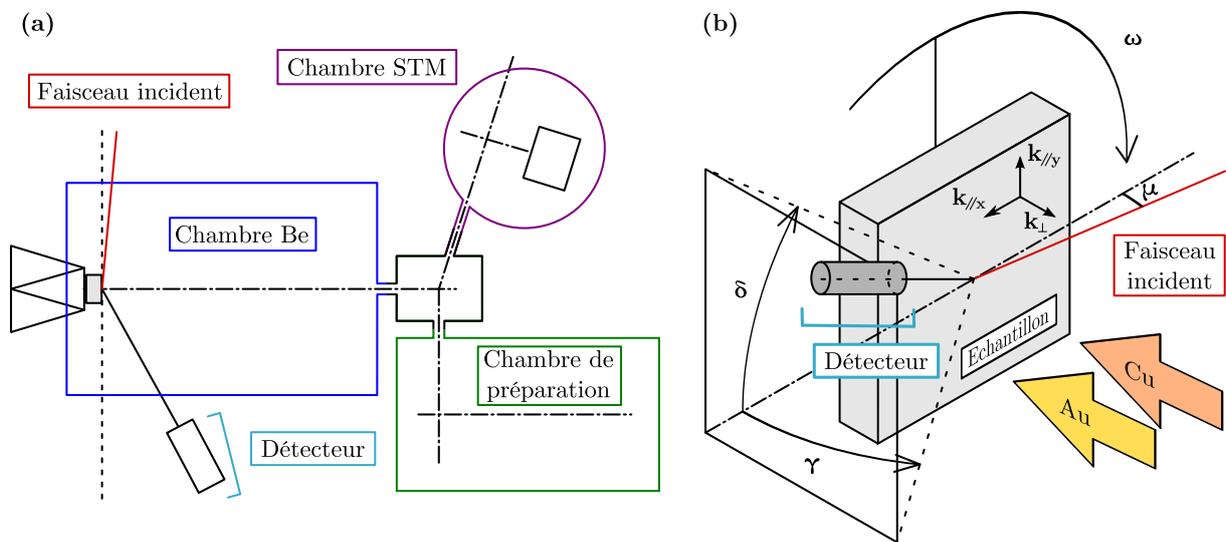


Figure 23 – (a) Schéma vu de dessus de l'agencement des chambres du diffractomètre UHV. (b) Nomenclature des angles du diffractomètre.

Chapitre 3

Etude STM

Sommaire

3.1	Croissance de NPs sous UHV	78
3.1.1	Croissance de NPs d' Au	78
3.1.2	Croissance de NPs de Cu	96
3.1.3	Croissance de NPs Au-Cu	97
3.1.4	Conclusions intermédiaires sur la croissance des NPs	102
3.2	Etude des NPs sous oxygène	103
3.2.1	Présentation des expériences	103
3.2.2	Surface nue	104
3.2.3	NPs de Cu sous O ₂	106
3.2.4	NPs d' Au sous O ₂	112
3.2.5	NPs d' Au-Cu sous O ₂	113
3.2.6	Conclusions intermédiaires sur l'évolution des NPs sous O ₂	120
3.3	Planche des expériences avec ombrage	121

Ce chapitre rassemble l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus par microscopie à effet tunnel sur les NPs d' Au, de Cu et d' Au-Cu supportées sur TiO₂(110). Nous avons étudié la croissance des NPs par évaporation des métaux Au et Cu sur TiO₂(110). Nous présentons ici une étude originale sur la statistique des sites de nucléation des NPs d' Au faisant intervenir les équations cinétiques du modèle de nucléation croissance présenté dans l'annexe A. Ces travaux visent à proposer des méthodes qui permettraient de contrôler la distribution de taille des NPs, ainsi que la nature de leur site de nucléation majoritaire. Nous avons comparé les résultats obtenus pour l' Au avec la croissance de NPs de Cu. Enfin la croissance des NPs bimétalliques a été étudiée dans le cas de dépôts successifs d' Au et de Cu sur la surface de TiO₂(110)-(1 × 1).

La microscopie à effet tunnel sous gaz réactifs permet de visualiser des changements concernant la morphologie d'un catalyseur *operando* et, éventuellement, d'identifier de nouvelles phase ou reconstruction du catalyseur pendant la réaction. Ceci permettrait ultérieurement, en mesurant le produit de la réaction, d'identifier formellement si le nouvel état observé ici est une phase active ou non du catalyseur. Cette étude fondamentale est nécessaire pour mettre au point un modèle permettant de comprendre le fonctionnement du catalyseur. Ces étapes sont primordiales dans le cas d'un système aussi complexe

que des NPs bimétalliques contenant de l'*Au*, supportées par un monocristal d'oxyde réductible. Nous avons étudié l'évolution de la morphologie des NPs bimétalliques principalement en présence de dioxygène en fonction de leur composition et nous avons comparé ces évolutions aux systèmes monométalliques dans les mêmes conditions expérimentales.

3.1 Croissance de NPs sous UHV

3.1.1 Croissance de NPs d'*Au*

3.1.1.1 Etude des sites de nucléation

Nous avons vu dans le premier chapitre que l'efficacité des NPs d'*Au* pour catalyser la réaction d'oxydation du *CO* dépend, parmi d'autres facteurs, de la nature du substrat qui supporte ces NPs [19, 23, 39, 43, 49, 59–61]. Par exemple, il a été démontré que de petites NPs d'*Au* déposées sur *MgO*(100) ne présentent d'activité catalytique que lorsqu'elles nucléent sur des lacunes d'oxygène [29], donc sur des surfaces réduites. L'état de la surface, la nature et la densité des défauts de surface semblent donc jouer un rôle dans l'explication des phénomènes de catalyse. Dans ce contexte il est nécessaire de déterminer : (i) si la présence de défauts influence la croissance des NPs (distribution de taille, densité) et donc leur activité. Et (ii), si la croissance d'une NP sur un défaut en particulier affecte les propriétés de catalyse de cette NP (par un changement d'état électronique de la NP dû à un transfert de charge par exemple). Pour tenter de répondre à cette seconde question, l'équipe de Besenbacher a déterminé dans une étude combinant STM et DFT [86], que les NPs d'*Au* déposées sur *TiO*₂(110) se lient préférentiellement aux lacunes d'oxygènes par comparaison entre les densités moyennes de lacunes avant et après dépôt. Les résultats de DFT montrent notamment qu'il n'y a pas de transfert de charge important entre NP et lacune comme c'est le cas pour le *MgO*(100) [29].

La démarche du groupe de Besenbacher basée sur des mesures indirectes apporte un éclaircissement sur le rôle des lacunes pour des NPs nucléées sur des terrasses : il existe une interaction entre une NP et un nombre de lacunes qui peut être compris entre 1 et 9. Nous utilisons ici une méthode qui permet d'identifier précisément la nature des sites de nucléation, particule par particule, par suivi direct de la nucléation sur une même zone de l'échantillon. Le grand avantage de cette méthode est par exemple, de savoir pour chaque NP, quelle est la nature de son site de nucléation. Nous présentons une expérience qui nous a permis de comparer l'aptitude de différents défauts de surface à piéger les NPs d'*Au*, en prenant en compte les lacunes d'oxygène, les clusters d'oxyde de *Ti*, et les bords de marche. Nous proposons enfin une estimation de l'énergie de piégeage des groupes *TiO_x* basée sur un modèle cinétique présenté dans l'annexe A.

- **Description de la méthode**

Le principe général de la méthode est d'observer et de comparer une même zone de l'échantillon avant et après dépôt. La première étape est donc d'obtenir une image de la surface de *TiO*₂(110) propre, sur laquelle il est possible de visualiser les différents défauts. La figure 1(a) est une image STM réalisée à température ambiante sur laquelle nous visualisons quatre types de sites qui peuvent interagir différemment avec les atomes

d'*Au* pendant la croissance des NPs (voir description des défauts de surface de $TiO_2(110)$ section 1.4.2.2) : (i) surface stoechiométrique (terrasse sans défaut), (ii) bord de marche, (iii) cluster d'oxyde de titane « *groupes TiO_x* » et (iv) lacune d'oxygène « O_v ». Dans l'exemple que nous avons choisi de développer, nous n'étudions pas l'influence des bords de marche, en ne prenant en compte que les NPs nucléées sur les terrasses. Les *groupes TiO_x* sont visibles sur l'image sous la forme de tâches blanches sur les terrasses de $TiO_2(110)$. Les O_v sont visibles sur l'insert 1(a) (nous avons uniquement modifié le contraste de l'image) sous la forme de tâches vert-jaune sur les rangées sombres correspondant aux rangées d'oxygène pontant. La représentation 1(b) schématise la position des défauts de surface que nous avons pris en compte dans cette étude avec en vert, la position des O_v et en bleu, la position des *groupes TiO_x* . Les zones laissées blanches représentent les régions sans défaut (surface stoechiométrique).

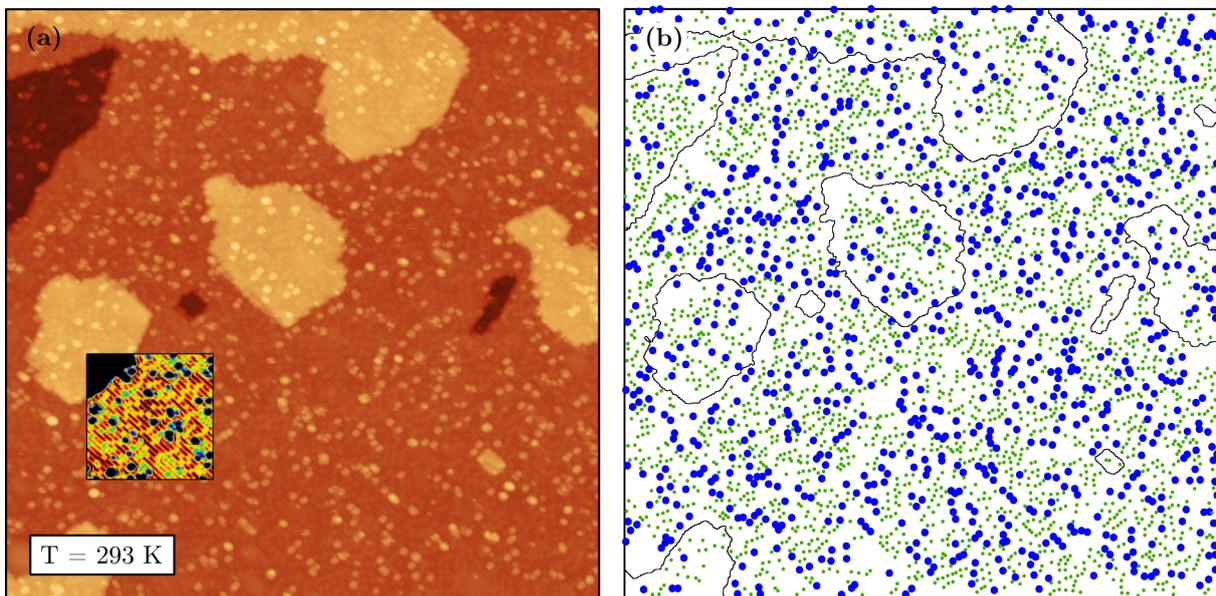


Figure 1 – (a) Image STM $100 \times 100 \text{ nm}^2$ de la surface propre de $TiO_2(110)$. Les taches claires présentes sur la surface correspondent aux groupes TiO_x . L'insert provient de la même image dont on a changé les contrastes. Dans l'insert les O_v apparaissent comme des taches vert-jaune sur des rangées sombres. (b) Représentation schématique de la position des O_v (points verts) et groupes TiO_x (points bleus) présents sur l'image de gauche.

L'étape suivante consiste à évaporer l'or en évitant les effets d'ombrage par la pointe. En utilisant la *méthode de rétractation de la pointe* (voir section) 2.3.5.1) nous avons été en mesure d'observer la zone de la surface présentée figure 1(a) après le dépôt de 1,5 %MC d'*Au* (figure 2(a)). L'image 2(a) a été modifiée en utilisant la méthode présentée section 2.3.4.1, qui permet de corriger les distorsions relatives entre les images induites par la dérive thermique, afin de les superposer le mieux possible. Pendant le dépôt, de l'*Au* est également déposé sur la pointe (même rétractée) ce qui a pour effet de détériorer les conditions d'imagerie : sur l'image 2(a) il n'est plus possible de visualiser les lacunes d'oxygène. Bien que cela ne soit pas en parfait accord avec les conclusions de Besenbacher [86] nous considérerons dans cette étude que les lacunes d'oxygène sont immobiles. La représentation 2(b) schématise la position des NPs d'*Au* sur la surface.

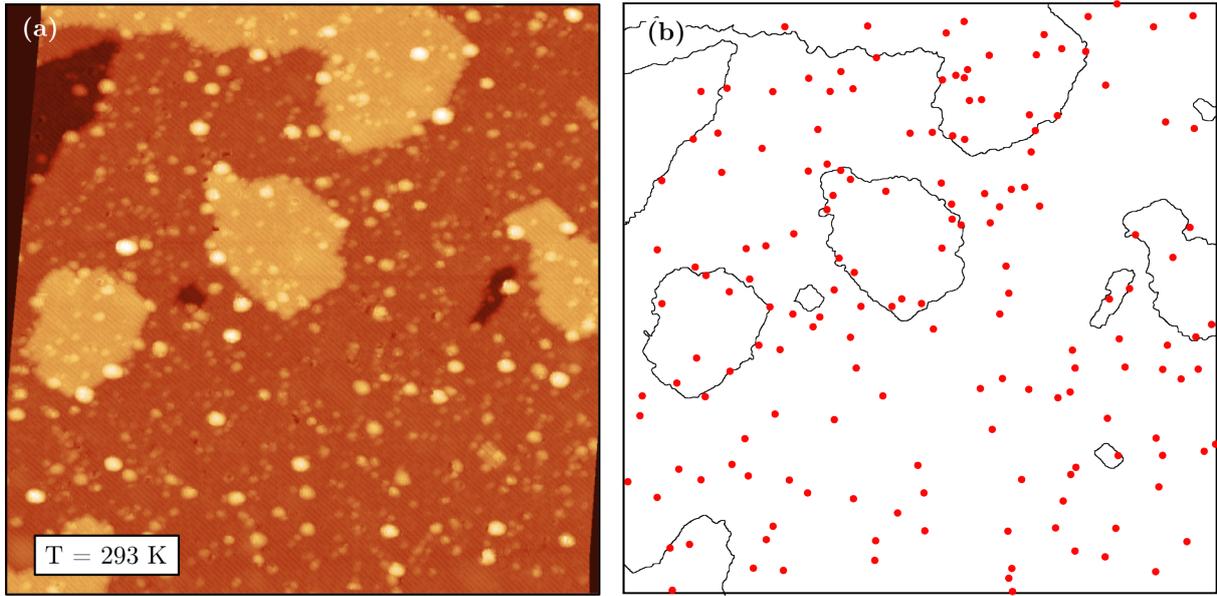


Figure 2 – (a) Image STM $100 \times 100 \text{ nm}^2$ réalisée sur la même zone que l'image 1(a) après le dépôt de 1,5 %MC d' Au à température ambiante. L'image a été modifiée pour se superposer le mieux possible à l'image 1(a). (b) Représentation schématique de la position des NPs (points rouges) présentes sur l'image de gauche.

La troisième et dernière étape consiste à superposer les représentations schématiques 1(b) et 2(b) des surfaces avant et après dépôt (figure 3) et à réaliser l'étude statistique des sites de nucléation. Nous avons divisé la surface du TiO_2 en cellules unités (*c.u.*) en utilisant la maille de surface de $TiO_2(110)$ ($0,649 \times 0,296 \text{ nm}^2$). Les images $100 \times 100 \text{ nm}^2$ présentées figure 1(a) et 2(a) comporte 52200 *c.u.* Nous avons dénombré 155 NPs dont le diamètre moyen est estimé à 1,3 nm. L'interface entre les NPs d' Au et le $TiO_2(110)$ est estimée à partir de la taille moyenne des NPs et de leur densité à 1070 *c.u.* :

$$\frac{\pi \times 155 \times (1,3/2)^2}{0,649 \times 0,296} = 1070 \text{ c.u.} \quad (3.1)$$

Le taux de couverture en Au de la surface est donc $\theta_{Au} = 2,1\%$. Pour chaque NP, nous avons déterminé la nature et le nombre des défauts présents dans son voisinage direct, c'est à dire dans les *c.u.* sous ou en contact avec les NPs d' Au. Nous appelons taux de couverture spécifique d'un défaut la proportion des défauts de ce type ayant servi de site de nucléation. Si nous prenons l'exemple des lacunes d'oxygène, nous avons chiffré leur nombre à 2730 sur la surface propre. Nous dénombrons, à partir de la superposition des images présentées figure 3, que 69 NPs ont nucléé sur au moins une O_v (soit $N_{O_v-Au} = 69$). Le taux de couverture spécifique des O_v est donc $\theta_{O_v}^s = 2,5\%$ ($69/2730$). Nous comptabilisons que 9 NPs sur 155 n'ont nucléé sur aucuns des défauts repérés sur la surface propre, 107 NPs ont nucléé sur les *groupes* TiO_x , et 69 NPs ont nucléé sur les O_v (noter qu'il est possible qu'une NP nucléée des sur *groupes* TiO_x et des O_v à la fois). Nous avons résumé dans le tableau 3.1 le résultat du comptage des différents éléments avec précision du nombre de sites concernés dans la colonne *c.u.*.

	c.u	NP	θ
<i>Total</i>	52200	155	$\theta_{Au} = 2,1 \%$
O_v	2730	69	$\theta_{O_v}^s = 2,5 \%$
<i>groupes TiO_x</i>	729	107	$\theta_{TiO_x}^s = 11,5\%$

Table 3.1 – La colonne c.u. représente le nombre de sites de la surface qu’occupe le défaut en question. Le nombre total des sites de la surface considérée est 52200. La colonne NP représente le nombre de NPs nucléées sur chaque type de site avec 155 NPs au total. θ_{Au} représente la proportion de la surface recouverte par l’Au. Les θ_s représentent la proportion des défauts recouverts par une NP.

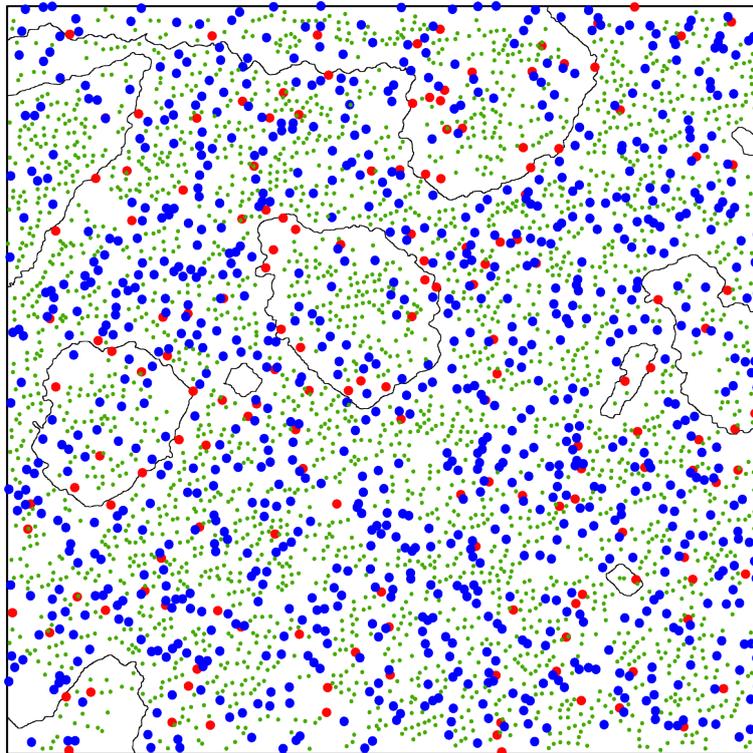


Figure 3 – superposition des représentations schématiques de la position des défauts (figure 1(b) : O_v et groupes TiO_x respectivement en vert et bleu) et de la position des NPs (figure 2(b) : en rouge).

Pour qu’un défaut puisse être qualifié de site de nucléation préférentiel il faut que le taux de couverture en Au de ce type de défaut, autrement dit, le taux de couverture spécifique, soit supérieur au taux de couverture moyen de la surface en Au. Nous avons estimé à 11,5 % le taux de couverture spécifique pour les *groupes TiO_x* . Le taux de couverture spécifique des O_v est estimé à 2,6 %. Si l’on compare ces deux valeurs au taux de couverture moyen de la surface en Au (2,1 %) nous déduisons que les *groupes TiO_x* constituent un meilleur site de nucléation que les O_v . Il est difficile de conclure quant à l’aptitude des lacunes à piéger les NPs d’Au car nous ne disposons pas de suffisamment de données pour estimer les barres d’erreurs de notre méthode. De plus, nous avons considéré que les O_v sont immobiles pendant la croissance de l’Au. La réalisation de plusieurs images

consécutives de la surface de TiO_2 nue montre effectivement que les O_v sont immobiles, mais du fait qu'il soit souvent impossible de les visualiser après dépôt d' Au (détérioration des conditions d'imagerie), on ne peut accéder à la densité de lacunes après dépôt. Un autre aspect potentiellement important, et qui est négligé ici, concerne la présence de lacunes en sous-surface susceptibles d'avoir une influence sur la nucléation des NPs.

- **Estimation de l'énergie de piégeage des *groupes* TiO_x**

A partir des modèles cinétiques de croissance, il est possible de déterminer l'énergie de piégeage des défauts [178–180] comme l'énergie d'activation présente dans le processus permettant de dépiéger un atome. Nous avons déterminé dans la partie précédente que les sites de nucléation majoritaires pour les NPs d' Au sont les *groupes* TiO_x , et nous proposons, moyennant certaines approximations importantes, de déterminer leur énergie de piégeage. Premièrement nous nous plaçons dans le cas du dimère stable qui signifie qu'une NP constituée de deux atomes d' Au ne peut que croître. Deuxièmement nous ne prenons pas en compte l'interaction entre les NPs et les lacunes. C'est-à-dire que nous considérons que dans le cas où un atome diffuse avec une lacune, le coefficient de diffusion est le même que sur la surface stoechiométrique, et que par conséquent la présence de lacunes au contact d'une NPs n'a pas d'influence sur sa croissance. Nous présentons figure 4 ci-dessous, le modèle sur réseau bidimensionnel constitué de sites réguliers (surface stoechiométrique) et de sites *pièges* (ici *groupes* TiO_x en gris). La surface présente une densité de pièges n_p dont l'énergie de piégeage est notée $E_p > 0$.

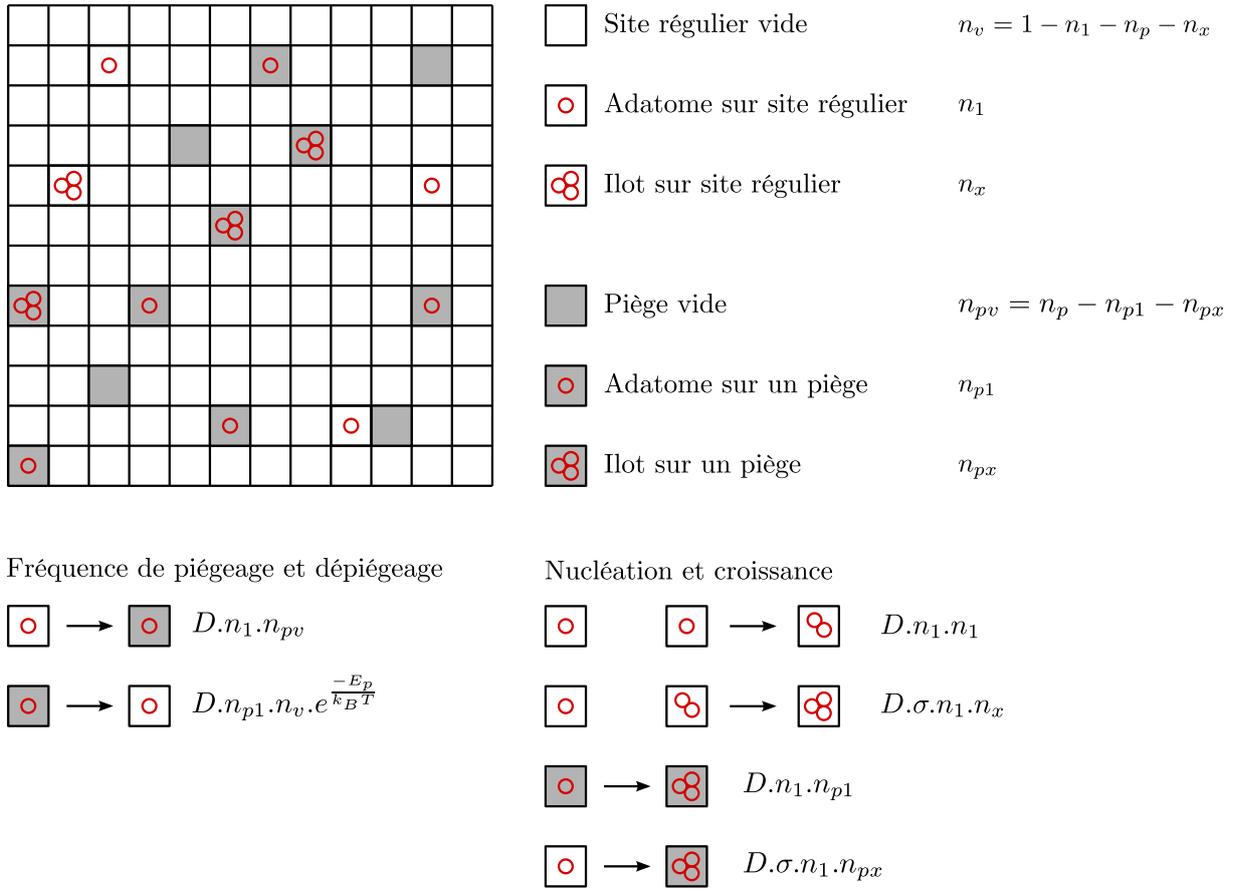


Figure 4 – Présentation du modèle cinétique. Les n_i correspondent à des densités surfaciques, D est le coefficient de diffusion d'un atome d'Au sur la surface et σ est la section efficace de capture par îlot (sans dimension).

Les sites réguliers peuvent se trouver sous trois configurations dont les densités s'écrivent : vide « n_v », occupé par un atome d'Au « n_1 » ou occupé par un îlot d'Au « n_x ». De même il existe trois configurations pour les pièges : vide « n_{pv} », occupé par un atome d'Au « n_{p1} » ou occupé par un îlot d'Au « n_{px} ». La densité de sites réguliers vides est donc $n_v = 1 - n_1 - n_x - n_p$ et la densité de pièges vides $n_{pv} = n_p - n_{p1} - n_{px}$. Le taux de piégeage d'atomes d'Au situé initialement sur un site régulier et capté par un piège vacant s'écrit :

$$Dn_1n_{pv} \quad (3.2)$$

Où D est le coefficient de diffusion d'un atome d'Au sur la surface. Le taux de dépiégeage où un atome d'Au quitte un piège pour diffuser sur les sites réguliers s'écrit :

$$Dn_{p1}n_v e^{\frac{-E_p}{k_B T}} \quad (3.3)$$

L'équilibre thermodynamique sur les adatoms est rapidement atteint pour lequel

$$Dn_1n_{pv} = Dn_{p1}n_v e^{\frac{-E_p}{kT}} \quad (3.4)$$

On ne mesure pas n_1 et n_{p1} qui correspondent aux densités d'adatoms sur les sites réguliers et les pièges respectivement, mais n_x et n_{px} qui correspondent aux densités de NPs sur les mêmes sites. Dans le cas du dimère stable le taux de nucléation est directement donné par la probabilité au cours de temps pour que deux atomes se rencontrent. Les taux de nucléation s'écrivent

$$\frac{\partial n_x}{\partial t} = Dn_1n_1 \quad \text{et} \quad \frac{\partial n_{px}}{\partial t} = Dn_1n_{p1} \quad (3.5)$$

D'où

$$n_x = \int_t Dn_1n_1 dt \quad \text{et} \quad n_{px} = \int_t Dn_1n_{p1} dt \quad (3.6)$$

De là on déduit que

$$\frac{n_x}{n_{px}} \propto \frac{n_1}{n_{p1}} \quad (3.7)$$

A partir de l'expression 3.4 on peut déduire l'énergie de piégeage des *groupes* TiO_x :

$$E_p = kT \ln \left(\frac{n_{p1}n_v}{n_1n_{pv}} \right) = kT \ln \left(\frac{n_{px}n_v}{n_xn_{pv}} \right) \quad (3.8)$$

A partir de la figure 3, à température ambiante, on dénombre 729 *groupes* TiO_x ($n_p = 729/52200$), dont 107 sont occupés par des NPs ($n_{px} = 107/52200$), ce qui donne une densité de pièges vides n_{pv} de 622/52200. On dénombre par ailleurs 14 NPs ($n_x = 14/52200$) qui ne sont situées ni sur des bords de marche, ni sur les *groupes* TiO_x . Enfin, dans l'approximation où la grande majorité des sites sont libres (le taux de couverture en Au est environ de 2 %) : $n_e = 52200$. L'approximation de E_p donne :

$$E_p \approx 8,615 \cdot 10^{-5} \times 300 \ln \left(\frac{107 \times 52200}{14 \times 622} \right) = 0,17 \text{ eV} \quad (3.9)$$

Nous avons réalisé une autre estimation de l'énergie de piégeage des *groupes* TiO_x en réalisant la même analyse statistique de la nucléation sur *groupes* TiO_x avec un échantillon de NPs d' Au dont la croissance a été réalisée à 455 K. Nous avons représenté figure 5 les images STM obtenues avant (a) et après (b) le dépôt de 2,5 %MC d' Au sur le substrat à 455 K.

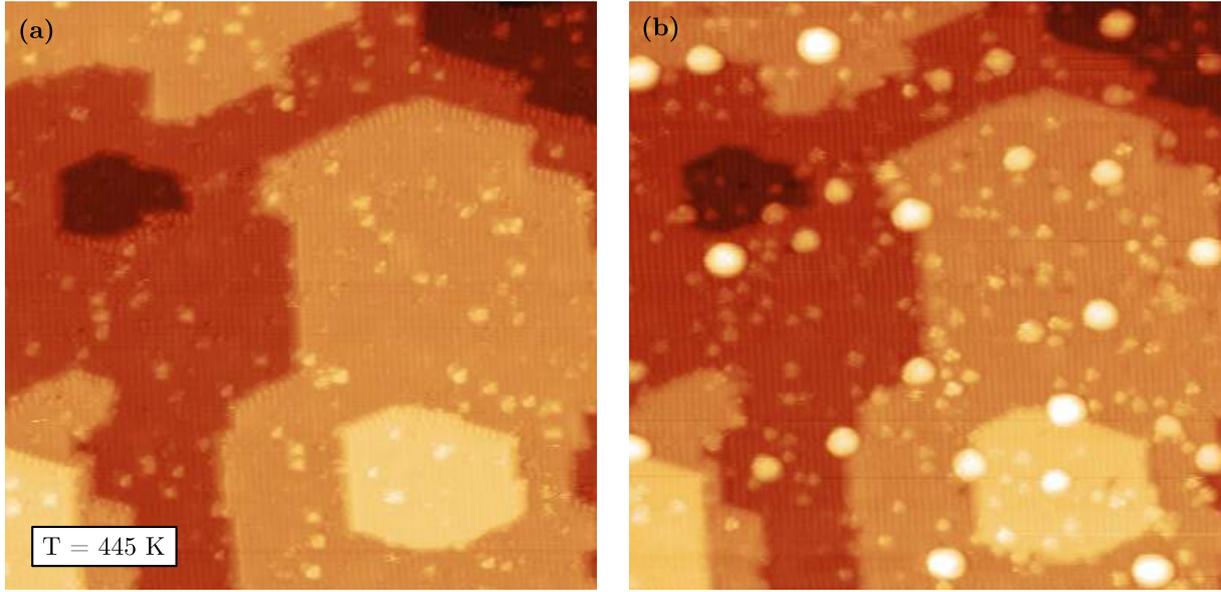


Figure 5 – images STM $60 \times 60 \text{ nm}^2$ réalisée à 455 K avant (a) et après l'évaporation de $2,4 \% \text{MC}$ d' Au sur la surface (b).

Nous avons réalisé l'analyse statistique de nucléation de NPs sur les terrasses d'une surface de 16000 nm^2 équivalant à 84500 c.u. . Nous considérons que les taux de couverture en Au et en groupes TiO_x sont petits devant 1 d'où $n_v \approx 1$. Les taux de couverture mesurés sont : $n_{px} = 24/84500$, $n_x = 30/84500$ et $n_{pv} = 460$. L'énergie de piégeage des groupes TiO_x à 455 K est donc :

$$E_p = kT \ln \left(\frac{n_{px} n_v}{n_x n_{pv}} \right) \quad (3.10)$$

$$E_p \approx 8,615 \cdot 10^{-5} \times 455 \ln \left(\frac{24 \times 84500}{30 \times 460} \right) = 0,20 \text{ eV} \quad (3.11)$$

Nous obtenons donc un résultat très proche de ce que nous avons trouvé à température ambiante. Pour compléter l'analyse nous devons estimer les énergie de piégeage des autres défauts ayant une influence sur la nucléation des NPs. En réalisant une expérience similaire mais à température plus élevée que 455 K , nous favoriserions la croissance sur les bords de marche au détriment de la croissance sur les groupes TiO_x , augmentant ainsi la statistique des bords de marche permettant de déterminer leur énergie de piégeage. D'une façon analogue, en diminuant la température, nous favoriserions la croissance sur les lacunes, comme le présente Besenbacher et son équipe dans leur travaux [86].

3.1.1.2 Effet de la température

Les images présentes sur la figure 6 correspondent à des dépôts d' Au d'environ $2,4 \% \text{MC}$, réalisés à trois températures différentes : 293 , 370 et 455 K pour les images 6(a), (b) et (c)

respectivement. Pour chaque dépôt nous avons mesuré les densités de NPs, les hauteurs médianes des NPs et nous les avons reportées dans le tableau 3.2.

Image	T (K)	Qté (%MC)	Densité TiO_x (nm^{-2})	Densité step (nm^{-2})	Densité NPs (nm^{-2})	Hauteur médiane (nm)
6(a)	293	2,6	0,004	0,159	0,021	0,57
6(b)	370	2,1	0,004	0,157	0,012	0,63
6(c)	455	2,6	0,021	0,110	0,005	0,75

Table 3.2 – *Tableau récapitulatif des caractéristiques des dépôts d’Au réalisés à différentes températures et présentés figure 6.*

On observe à partir du tableau 3.2 que la densité des NPs diminue tandis que la taille médiane des NPs augmente avec une élévation de la température. Cette évolution est visible sur les histogrammes de hauteurs 6(d), (e) et (f) sur lesquels la population de NPs d’une hauteur inférieure à $0,5\text{ nm}$ diminue rapidement et sur lesquels le centre de la distribution se décale légèrement vers des valeurs plus grandes avec l’augmentation de la température.

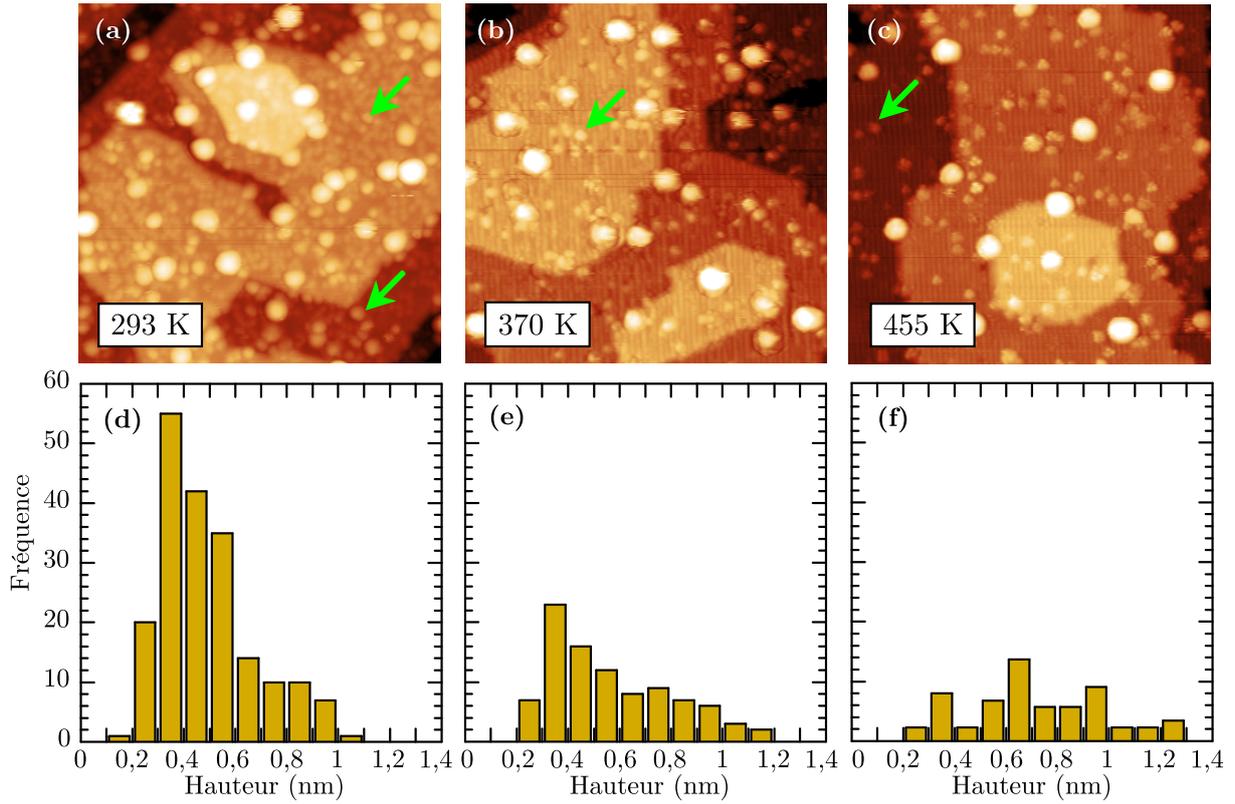


Figure 6 – Images STM $50 \times 50 \text{ nm}^2$ réalisées sur des dépôts d’Au de 2,4 %MC environ pour différentes températures : 293 K (a), 370 K (b) et 455 K (c). Les histogrammes de hauteurs des NPs (d), (e) et (f) ont été réalisés à partir des images (a), (b) et (c) respectivement. Lors de la réalisation des histogrammes nous distinguons les groupes TiO_x des NPs par comparaison des images STM avant/après dépôt. Le signal type obtenu pour un groupe TiO_x est indiqué sur les images par des flèches vertes.

La proportion des NPs situées sur les bords de marche est de 29 % à température ambiante, 37 % à 370 K et 45 % à 455 K. Cette augmentation de la proportion de NPs situées sur les bords de marche est liée à l’aptitude des groupes TiO_x à piéger les atomes d’Au, qui dépend de la température comme nous l’avons vu précédemment. L’augmentation de la proportion de NPs situées sur les bords de marche signifie que l’énergie de piégeage des bords de marche est supérieure à celle des groupes TiO_x que nous avons estimé à $0,17 - 0,2eV$.

fin de pouvoir réaliser des comparaisons pertinentes entre les différents échantillons il faut veiller à avoir des densités de groupes TiO_x et de bords de marche du même ordre de grandeur. Nous avons reporté ces valeurs sur le tableau 3.2 et nous constatons un facteur 5 entre les densités de groupe TiO_x des échantillons réalisés à 293 K et 370 K et celui réalisé à 455 K. Cette différence peut jouer un rôle important compte tenu du fait qu’à température ambiante les groupes TiO_x sont les sites de nucléation majoritaires. La densité de marches a une influence plus importante à haute température quand les nucléations en bord de marche sont majoritaires. Sur les trois échantillons, nous constatons une densité de marches relativement importantes de $0,14 \text{ site.nm}^{-2}$.

En résumé, l'augmentation de la température du substrat dans la gamme 300 – 455 K à quantité déposée constante, a globalement pour effet de nucléer une plus faible densité de grosses NPs. Ces NPs nucléent majoritairement sur les *groupes* TiO_x à température ambiante. Cette proportion diminue quand la température augmente, au profit des bords de marche. Les résultats que nous obtenons sont cohérents et comparables avec d'autres expérimentations réalisées en STM concernant la croissance de NPs d'*Au* sur $TiO_2(110)$ sur des substrats à différentes températures [80, 84, 96, 181].

3.1.1.3 Croissance sur surface reconstruite

- **Comparaison du taux de nucléation en fonction de la corrugation**

L'objectif des ces expériences est de déterminer l'influence de la corrugation de la surface sur la distribution des NPs, en comparant 3 dépôts réalisés à température ambiante sur des surfaces présentant divers degrés de corrugation, et dont les principales caractéristique ont été présentées dans la section 1.4.2.2 et obtenues avec des méthodes présentées section 2.1.

Les images de ces substrats propres sont représentées figure 7(1a), (1b) et (1c) avec respectivement la reconstruction (1×1) , la surface comportant des *rangées supplémentaires* puis la reconstruction (1×2) . Sur ces trois échantillons nous avons réalisé les évaporations en utilisant la *méthode de rétractation de la pointe* et ré-imagé les zones après dépôt : figure 7(2a), (2b) et (2c). Les caractéristiques des dépôts sont reportées dans le tableau 3.3 ci-après. Nous avons représenté sur la troisième ligne de la figure 7 une superposition de la position des NPs, obtenue par soustraction des images avec et sans NP sur l'image propre. Cette représentation permet de visualiser précisément les sites de nucléation des NPs. Les quantités déposées (tableau 3.3, colonne 3) ont été estimées à partir des hauteurs des NPs. La mesure de cette dernière est délicate lorsque la corrugation de la surface devient importante, comme dans le cas de la surface reconstruite (1×2) . Il en résulte une incertitude importante sur les valeurs obtenues pour cette dernière reconstruction.

On observe une nette augmentation de la densité de NPs avec l'augmentation de la corrugation ($(1 \times 1) > \textit{rangées supplémentaires} > (1 \times 2)$) de la surface, s'accompagnant d'une diminution de la hauteur moyenne des NPs. L'histogramme des hauteurs de NPs de la surface reconstruite (1×1) (figure 7(4a)) comporte quelques NPs dont la hauteur est supérieure à 0,8 nm. Ces quelques NPs regroupent à elles seules la majorité du métal déposé sur la surface. Dans le cas de la surface comportant des *rangées supplémentaires* (figure 7(4b)), on remarque (à partir de l'histogramme des hauteurs) que la proportion de petites NPs dans l'intervalle 0,2 et 0,4 nm est prépondérante. Pour la surface reconstruite (1×2) (figure 7(4c)), ces petites NPs constituées de quelques atomes représentent la grande majorité des NPs mais aucune d'entre elles n'excède 0,6 nm de haut.

Images	Type de surface	Qté déposée (%MC)	Densité (nm^{-2})	Hauteur médiane (nm)
7(a)	(1×1)	3,1	0,014	0,60
7(b)	<i>Rangées sup</i>	1,3	0,022	0,37
7(c)	(1×2)	0,8	0,034	0,29

Table 3.3 – *Récapitulatif des caractéristiques des échantillons présentés figure 7.*

Dans une première approximation, on peut estimer que la surface comportant des *rangées supplémentaires* se comporte comme une surface reconstruite (1 × 1) comportant une densité importante de *groupes TiO_x*. Puisque nous avons déterminé que les *groupes TiO_x* constituent des sites de nucléation préférentiels à température ambiante, il est compréhensible que nous observions un taux de nucléation important, le long des *rangées supplémentaires* et en bout de *rangée supplémentaire* notamment (figure 7(3b)).

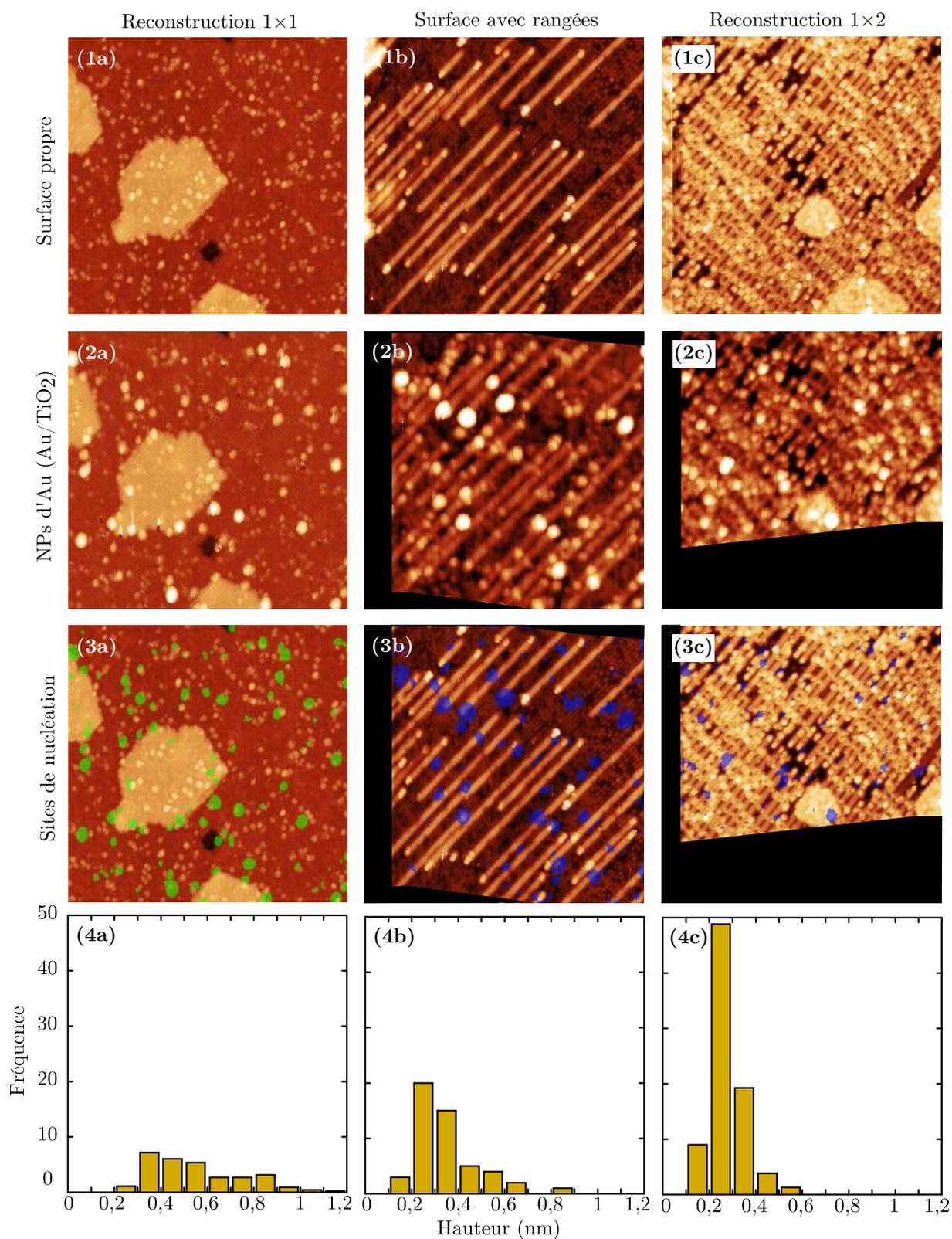


Figure 7 – Les échantillons (a), (b) et (c) correspondent à la surface (1×1), corrugée (rangées supplémentaires) et (1×2), respectivement. La 1^{ère} ligne correspond aux surfaces propres, la 2^{ème} à la surface après le dépôt de NPs (voir tableau 3.3), la 3^{ème} ligne correspond aux sites de nucléation des NPs et la 4^{ème} ligne correspond aux histogrammes des NPs mesurés à partir des images de la 2^{ème} ligne.

La nucléation des NPs d'*Au* sur la surface reconstruite (1×2) a déjà été étudiée dans le groupe de M. Haruta par Y. Maeda en STM [82, 89]. Maeda relève une nette augmentation du taux de nucléation lors de la croissance sur la surface (1×2) par comparaison avec la surface reconstruite (1×1). Une interprétation de ce phénomène basée, sur des calculs *ab-initio* est proposée par Okasaki et coll. [90] dans lesquels l'énergie d'adsorption de l'atome d'*Au* est calculée pour différents sites de la surface reconstruite. L'énergie d'adsorption la plus grande correspond au site se trouvant à l'intersection entre une *rangée supplémentaire* et une *surstructure croisée*. Les sites le long des *rangées supplémentaires* ont une énergie d'adsorption moindre mais supérieure à celle de la surface libre. Dans ce modèle, lorsqu'ils sont déposés sur la surface libre, les atomes se déplacent jusqu'à rencontrer une *rangée supplémentaire* ou une *surstructure croisée*. Ceci est cohérent avec nos observations. L'atome est déposé sur la surface libre et se déplace jusqu'à rencontrer un défaut de surface. Si il s'agit d'une *rangée supplémentaire* il se déplace le long de celle-ci. Si la *rangée supplémentaire* n'a pas de *surstructure croisée*, l'atome reste en bout de *rangée supplémentaire* avant d'être rejoint par un autre atome, formant un dimère, puis une NP (image 7(3b) : la majeure partie des NPs sont situées en bout de *rangée supplémentaire*). Enfin, si la *rangée supplémentaire* est pourvue de *surstructure croisée* l'atome s'adsorbe durablement entre *rangée supplémentaire* et *surstructure croisée* sur ce site de nucléation qui apparaît donc comme très efficace.

- **Cas d'une surface comportant deux types de reconstruction**

Lorsque la reconstruction (1×2) recouvre partiellement la surface (1×1), on peut comparer directement l'influence des reconstructions sur la nucléation des NPs. On s'affranchit ainsi des incertitudes relatives à la quantité d'*Au* déposée entre deux dépôts ainsi qu'à d'éventuels effets de pointe susceptibles de biaiser la comparaison. La zone de la surface qui est considérée ici comme reconstruite (1×1) comporte des *rangées supplémentaires*. Ceci est susceptible d'avoir une influence sur la nucléation - croissance des NPs.

L'image 8(b) a été obtenue après dépôt de 1,3 %*MC*. Cette quantité a été déterminée à partir de l'histogramme des hauteurs de NPs ayant crû sur la surface (1×1) (barres noires figure 8c). La même estimation faite à partir de l'histogramme de hauteurs de NPs nucléées sur la surface (1×2) (barres rouges figure 8(c)) donne un taux de couverture de 0,9 %*MC* (ces résultats sont regroupés dans le tableau 3.4). Si l'on suppose qu'il n'existe pas d'inhomogénéité à cette échelle sur le flux d'atomes déposés cela implique un biais dans les quantités mesurées avec la méthode présentée section 2.3.4.2 pour la reconstruction (1×2). Le ratio quantité mesurée sur la surface reconstruite (1×1) sur quantité mesurée sur la surface reconstruite (1×2) est ici de 1,4.

Type de surface	Qté déposée (% <i>MC</i>)	Densité (nm^{-2})	Hauteur médiane (nm)
(1×1)	1,3	0,028	0,40
(1×2)	0,9	0,043	0,32

Table 3.4 – *Caractéristiques des NPs mesurées sur les deux différents types de surface présents sur la figure 8.*

Conformément à ce que nous avons observé précédemment nous constatons une aug-

mentation de la hauteur moyenne des NPs quand elles nucléent sur la surface reconstruite (1×1) plutôt que (1×2). Cela s'accompagne d'une diminution de la densité avec $0,043 \text{ NP.nm}^{-2}$ pour la surface reconstruite (1×2) et $0,028 \text{ NP.nm}^{-2}$ pour la surface reconstruite (1×1). Soit un facteur 1,5 (proche de ce que nous avons déterminé précédemment (figure 7) en passant de la reconstruction (1×2) à la surface comportant des *rangées supplémentaires*).

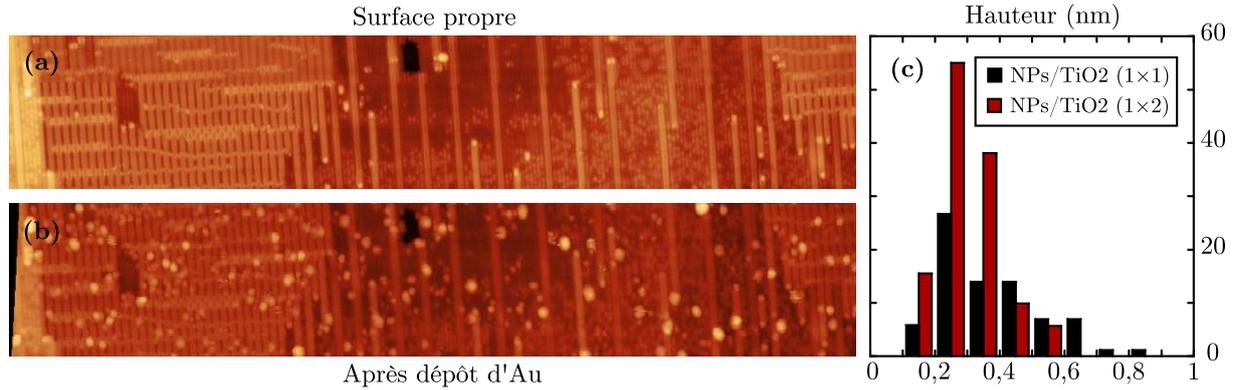


Figure 8 – Images STM $160 \times 30 \text{ nm}^2$ comportant différents états de surface : (1×1) pourvue de rangées supplémentaires et (1×2) pourvue de surstructures croisées. (a) Image de la surface propre du TiO_2 . (b) Image réalisée sur la même zone que l'image (a) après le dépôt de 1,3 %MC d' Au à 300 K. L'histogramme de droite représente la répartition des NPs selon leur hauteur pour les surfaces de TiO_2 reconstruites (1×1) en noir, et (1×2) en rouge. Les surfaces sur lesquelles ces profils ont été relevés ont été normalisées pour que ces histogrammes puissent être directement comparés.

Suite à cette analyse, deux remarques peuvent être faites : (i) Nous venons de démontrer que la quantité estimée à partir des images STM donne des résultats différents selon que l' Au est déposé sur une surface reconstruite (1×1) ou (1×2). Le fait que le taux de nucléation soit plus important sur une surface (1×2) est indiscutable. Les NPs sont donc globalement plus petites, voire, dans le cas des dépôts réalisés figure 7(2c) et 8(b), constituées de seulement quelques atomes. Il semble difficile d'affirmer que des NPs constituées de quelques atomes (< 10) conservent le ratio H/D de 0,7 dont nous nous servons pour déterminer le volume de métal à partir des profils de NPs. Le taux de couverture déterminé à partir de la mesure des profils sur les surfaces reconstruites est donc biaisé par une erreur systématique. Un ratio H/D de 0,56 pour les NPs sur (1×2) permettrait d'égaliser les quantités mesurées sur les deux reconstructions de surface (1×1) et (1×2). Nous ne jugeons cependant pas cette estimation suffisamment crédible pour statuer sur le rapport d'aspect de petites NPs déposées sur surface reconstruite. (ii) Il est possible qu'il existe des zones inaccessibles par la pointe lors de l'imagerie de la surface propre, en raison de la grande corrugation de la surface et des effets de convolution de pointe. Si, lors du dépôt, des atomes d' Au accèdent à ces zones ils ne seront pas comptabilisés lors de l'estimation de la quantité de matière déposée. Ceci tend à sous estimer la quantité d' Au lors de mesures réalisées sur la surface reconstruite (1×2).

3.1.1.4 Changement de régime de croissance

Nous avons poursuivi l'étude de la croissance à température ambiante en réalisant des dépôts de quantités croissantes d'*Au* sur différents échantillons de *TiO₂*(110) réduits. Les échantillons présentent tous une densité importante de *groupes TiO_x*. Les conditions d'imagerie ne nous permettant pas toujours de visualiser les *O_v*, nous considérerons que les échantillons présentés dans cette section comportent une densité d'*O_v* en surface comparable à la surface propre étudiée figure 1, car préparée dans les mêmes conditions. Nous avons reporté dans le tableau 3.5 la quantité de métal déposée ainsi que les principales caractéristiques des NPs déterminées à partir des histogrammes de hauteur des NPs.

Image	Qté (% <i>MC</i>)	Dens. <i>TiO_x</i> (<i>nm</i> ⁻²)	Dens. step (<i>nm</i> ⁻²)	Dens. NPs (<i>nm</i> ⁻²)	Hauteur médiane (<i>nm</i>)	Volume NPs (<i>nm</i> ³)
9(a)	01,51	0,012	0,069	0,015	0,50	0,24
9(b)	01,67	0,034	0,051	0,014	0,55	0,29
9(c)	02,56	0,004	0,16	0,030	0,48	0,20
9(d)	06,82	0,016	0,057	0,053	0,56	0,30
9(e)	11,71	0,054		0,056	0,60	0,49
9(f)	16,07	0,036	0,019	0,073	0,71	0,52

Table 3.5 – *Récapitulatif des états de surface et des principales caractéristiques des NPs pour les échantillons présentés figure 9. Les quantités ont été déterminées par analyse statistique des images (histogramme des hauteurs des NPs).*

Nous avons représenté sur la figure 9 des images STM de taille $50 \times 50 \text{ nm}^2$ réalisées sur les échantillons présentés dans le tableau 3.5. On remarque sur les images une augmentation importante de la densité de NPs avec la quantité d'*Au* déposée, allant de 1,5 %*MC* pour l'échantillon (a) à 16 %*MC* pour l'échantillon (f).

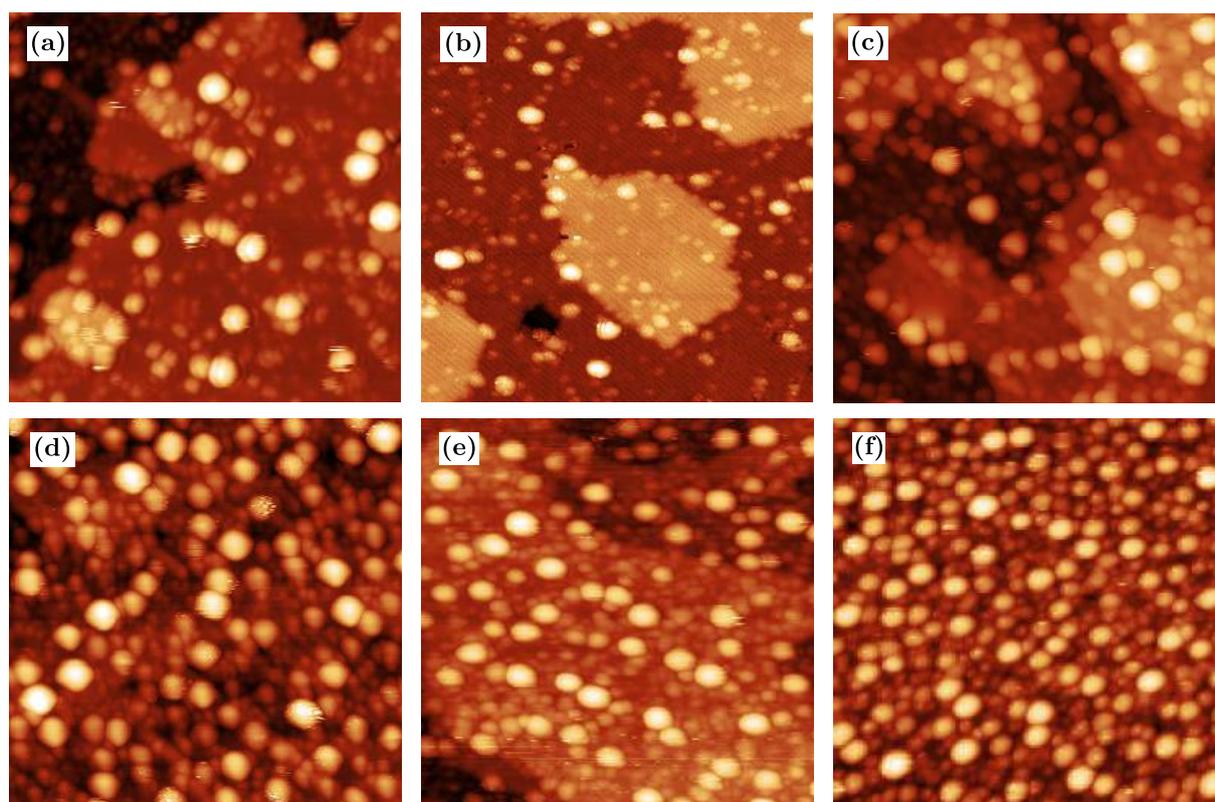


Figure 9 – Images STM $50 \times 50 \text{ nm}^2$ de NPs Au/TiO₂(110). Les dépôts ont été réalisés à température ambiante. Les quantités d’Au déposées ainsi que les densités et les hauteurs moyennes sont donnés dans le tableau 3.5.

Nous avons tracé sur la figure 10 ci-après, l’évolution de la densité de NPs (cercles bleus) ainsi que le volume moyen des NPs (losanges rouges) en fonction de la quantité d’Au déposée sur le substrat. Nous remarquons un changement de régime de nucléation des NPs aux alentours de 5 %MC. Ce changement de régime de nucléation dans la phase de croissance a été observé par les groupes de Madey – Cosanday [75–77] et Goodman [80, 95, 98, 182] dès la réalisation des premières études sur des NPs préparées par évaporation sous UHV. Le groupe de Madey a déterminé en LEIS que les deux régimes de nucléation s’articulent autour d’un taux de couverture critique en Au (proportion des sites de la surface recouverte par de l’Au à ne pas confondre avec la quantité d’Au déposée en %MC). Selon l’interprétation qui est faite, il existe une taille critique d’îlot en dessous de laquelle les atomes déposés sur la surface se condensent sur la périphérie des NPs menant à la croissance de NPs 2D exclusivement de deux plans atomiques maximum. L’existence d’une taille critique d’îlot 2D s’appuie sur des considérations énergétiques initialement développées par le groupe de Campbell pour la croissance de Cu sur ZnO [79]. Au delà du taux de couverture critique, le mode de croissance par plan passe à un mode 3D du type Volmer-Weber. Cette interprétation a été partiellement validée par Goodman qui a réalisé les premières études en STM [80, 94, 97].

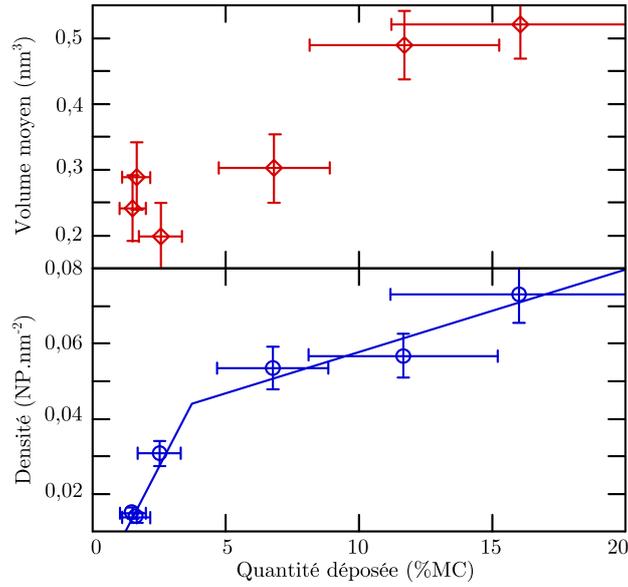


Figure 10 – Evolution de la densité de NPs (cercles bleus) et du volume moyen des NPs (losanges rouges) en fonction de la quantité d’Au déposée sur la surface à température ambiante obtenue à partir des images (a)–(f) représentées figure 9. Les segments de droite bleus sont des guides.

Nous avons déjà insisté sur le fait que la croissance sur la surface libre est fortement influencée par la présence de défauts de surface. Sur les terrasses, les *groupes* TiO_x constituent des sites de nucléation préférentiels à température ambiante. La densité moyenne de *groupe* TiO_x à la surface des échantillons que nous préparons dépend du degré de réduction de l’échantillon. Elle est ici comprise entre 0,012 et 0,054 $TiO_x.nm^{-2}$ (0,033 en moyenne). On s’attend à obtenir un changement de régime de nucléation lorsque tous ces défauts deviennent occupés par des NPs. Notre étude montre que pour une quantité d’Au évaporée de 1,7% MC, environ 70% des NPs nucléent sur des *groupes* TiO_x . En supposant que la densité de sites TiO_x sur lesquels des NPs ont nucléé évolue linéairement jusqu’à la saturation de ces derniers, on obtient que tous les *groupes* TiO_x sont occupés quand la densité de NPs d’Au vaut environ $0,033/0,7 = 0,047 \pm 0,15 NP.nm^{-2}$. Cela correspond approximativement à ce que l’on observe sur la figure 10. A noter que les bords de marches constituent également un site de nucléation préférentiel (la densité de bords de marche est liée à la taille des terrasses).

Nous observons donc un changement de régime lorsque la densité de NPs est du même ordre de grandeur que la densité de TiO_x . Lorsque la majorité des défauts est occupée par une NPs, les atomes déposés sur la surface se condensent majoritairement à une NP existante, entraînant un phénomène de croissance des NPs selon un modèle Volmer-Weber classique. Nous avons représenté en rouge sur la figure 10 l’évolution du volume moyen des NPs. Nous observons que le volume moyen des NPs est stable dans la première phase de croissance correspondant à un régime où la grande majorité des atomes déposés sont piégés par des défauts de surface. Lorsque la majorité des défauts de surface est occupés par des NPs, le volume moyen des NPs commence à croître. Ces observations permettent d’infirmer le modèle de transition entre îlots 2D bicouche et îlots 3D proposé par Madey

et Goodman. L'analyse de l'ensemble des histogrammes de hauteur permet également de remarquer que nous n'avons pas observé de contribution spécifique pouvant correspondre à la hauteur particulière de deux plans atomiques d'*Au*.

3.1.2 Croissance de NPs de Cu

Afin de pouvoir comparer qualitativement la croissance de NP de *Cu* à la croissance de NPs d'*Au*, nous avons réalisé une étude de dépôts de *Cu* sur *TiO*₂(110) reconstruite (1×1). Les figures 11(a), (b) et (c) représentent des dépôts de 14 %MC de *Cu* à 293 K, 370 K et 455 K respectivement. Nous constatons que pour des dépôts effectués dans une gamme de température comprise entre 297 K et 455 K la croissance est de type Volmer-Weber comme dans le cas de l'*Au*.

Image	Temp. (K)	Qté (%MC)	Dens. <i>TiO</i> _x (nm^{-2})	Dens. step (nm^{-2})	Dens. NPs (nm^{-2})	Hauteur médiane (nm)
11(a)	293	13,0	0,004	0,159	0,026	0,81
11(b)	370	14,3	0,004	0,157	0,014	1,0
11(c)	455	14,9	0,021	0,110	0,007	1,2

Table 3.6 – Récapitulatif des caractéristiques des échantillons présentés figure 11.

Nous avons déterminé qu'à température ambiante, les NPs de *Cu* nucléent principalement sur les terrasses (55%), quasi systématiquement sur des *groupes TiO*_x. Pour des dépôts à température plus élevée, la proportion de NPs qui nucléent sur les terrasses passe à 28% à 370 K et 25% à 455 K. Ces proportions ne sont pas directement comparables avec l'étude réalisée pour l'*Au* car les quantités déposées sont différentes, on remarque toutefois sur l'image 11(c) que le nombre de *groupes TiO*_x vacants sur les terrasses est important et qu'ils sont facilement identifiables, à la différence des dépôts à température ambiante (figure 11(a)).

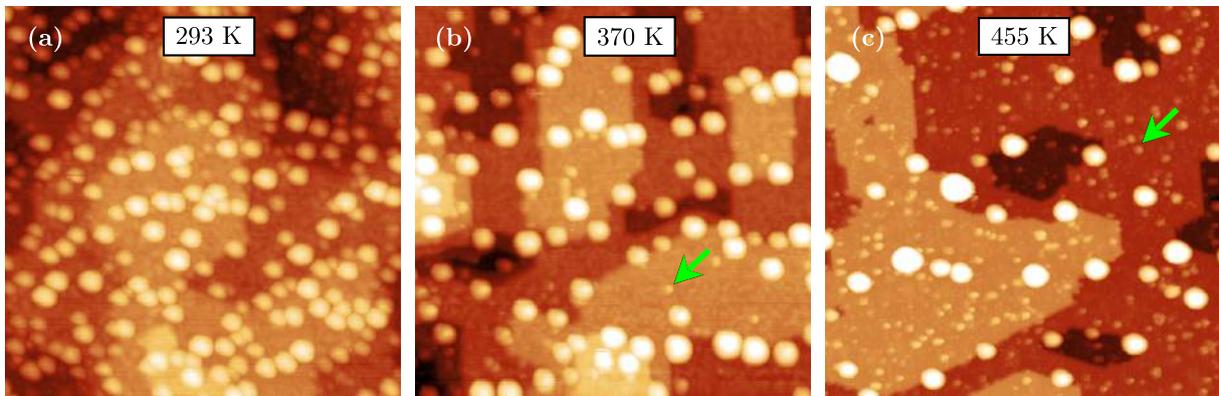


Figure 11 – Images STM $80 \times 80 nm^2$ pour trois dépôts de 14 %MC de *Cu* (a), (b) et (c) réalisés à 293, 370 et 455 K respectivement. Les flèches vertes sur les images (b) et (c) pointent vers les *groupes TiO*_x.

Nous avons représenté sur le même graphique l'évolution de la densité de NPs pour l'*Au* et pour le *Cu* en fonction de la température. Les valeurs pour l'*Au* ont été obtenues pour les dépôts de 2,4 %*MC* en moyenne présentés dans la section 3.1.1.2. Les valeurs pour le *Cu* on été obtenues à partir des dépôt de 14 %*MC* présentés figure 11. Nous constatons que, bien que la quantité d'*Au* déposée soit six fois moindre en moyenne, les densités de NPs mesurées sont supérieures quelle que soit la température. Le fait que le taux de nucléation de l'*Au* soit donc bien supérieur à celui du *Cu* peut avoir deux origines : (i) l'énergie de piégeage pour les principaux défauts est plus importante pour l'*Au* que pour le *Cu* et/ou (ii) le coefficient de diffusion du *Cu* est supérieur à celui de l'*Au*.

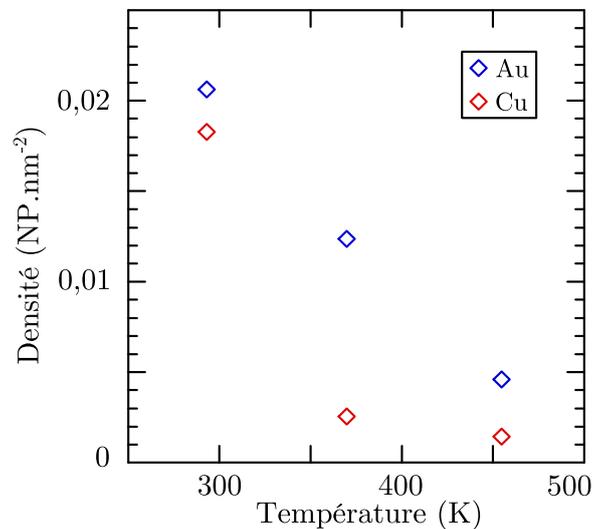


Figure 12 – Evolution de la densité de NPs en fonction de la température pour des dépôts de 2,4%*MC* d'*Au* environ (bleu) et 14%*MC* de *Cu* environ (rouge).

3.1.3 Croissance de NPs Au-Cu

Dans cette partie, nous nous intéressons à la croissance de NPs bimétalliques *Au-Cu*. Afin de pouvoir déterminer la composition individuelle des NPs synthétisées, nous avons choisi de les faire croître séquentiellement en déposant successivement les deux métaux et en suivant en STM les différentes étapes de la croissance. Nous avons vu dans la partie consacrée à la croissance de particules monométalliques qu'il existe une différence entre les coefficients de diffusion de l'*Au* et du *Cu*, se manifestant par un taux de nucléation plus important pour des NPs d'*Au* que pour des NPs de *Cu*. Nous avons donc suivi l'évolution du système à chaque étape de la croissance, en suivant les mêmes zones de la surface de l'échantillon après dépôt d'*Au* puis de *Cu* et après dépôt de *Cu* puis d'*Au*.

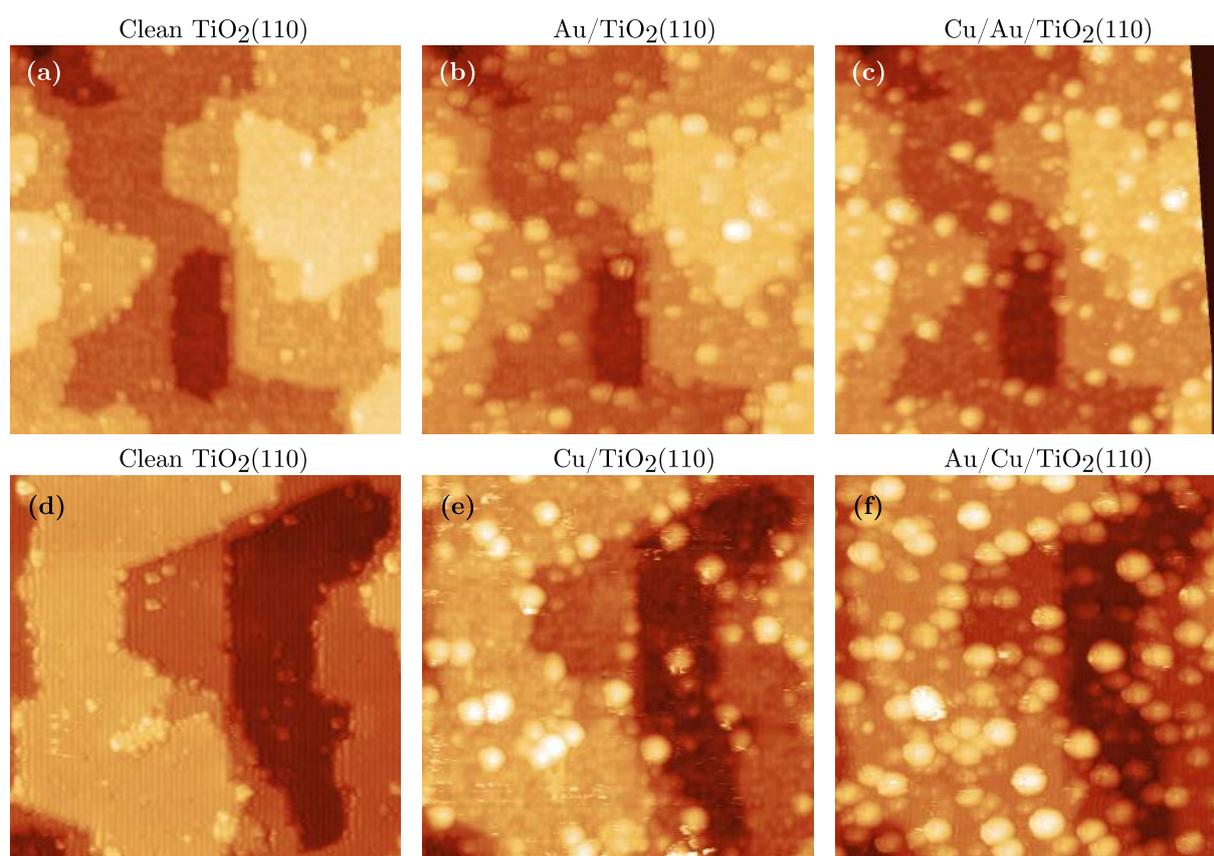


Figure 13 – Images STM $43 \times 43 \text{ nm}^2$ obtenues à température ambiante. Première ligne : (a) substrat nu, (b) après évaporation de 2,2 %MC d’Au, (c) après évaporation de 6,8 %MC de Cu. Seconde ligne : (d) substrat nu, (e) après évaporation de 6,8 %MC de Cu, (f) après évaporation de 3,4 %MC d’Au. La pointe a été rétractée pendant chaque évaporation.

L’image 13(b) montre la même zone que sur la figure 13(a) après évaporation de 2,2 %MC d’Au à température ambiante. De petites NPs d’Au ont nucléé sur les bords de marche ainsi que sur les terrasses selon le processus décrit section 3.1.1.4. La figure 13(e) représente la même zone que sur la figure 13(d) après évaporation de 6,8 %MC de Cu à température ambiante. Les NPs de Cu ont là aussi nucléé en bords de marche et sur les terrasses.

3.1.3.1 Croissance de Cu sur Au/TiO₂(110)

Nous avons représenté sur la figure 13(c) la même zone présentée sur les figures 13(a) et 13(b) après évaporation de 6,8 %MC Cu à température ambiante. La densité de NPs après dépôt est estimée à $3,4 \cdot 10^{12} \text{ NP.cm}^{-2}$, ce qui n’est que très légèrement supérieur à la valeur de $3,1 \cdot 10^{12} \text{ NP.cm}^{-2}$ mesurée avant dépôt de Cu. Cette faible différence entre les densités indique que peu de nucléations ont eu lieu pendant le dépôt du second métal, menant à une faible proportion de NPs de Cu pur. En comparant les images 13(c) et 13(b) nous constatons que les nouveaux phénomènes de nucléation sont en effet très

rare, compte tenu d'une part du nombre important de sites disponibles en bord de marche pour la nucléation de NPs de *Cu* pur et d'autre part, du fait que la densité atomique surfacique de *Cu* déposée est six fois plus importante que la densité initiale d'*Au* déposée sur la surface. La comparaison entre les distributions de hauteurs de NPs avant et après dépôt présentée sur la figure 14(a) montre une augmentation globale de la taille des NPs. Le centre des distributions passe de 0,4 nm avant dépôt (barres jaunes) à 0,7 nm après (barres orange).

De ces observations, nous concluons que le libre parcours moyen d'un atome de *Cu* sur *TiO₂*(110) à température ambiante est supérieur à la distance moyenne entre les particules d'*Au* et que les NPs d'*Au* constituent pour les atomes de *Cu* des sites de nucléation préférentiels en comparaison des défauts de surface. Ceci est cohérent avec le fait que le *Cu* dispose d'un plus grand coefficient de diffusion que l'*Au* comme nous l'avons suggéré dans le paragraphe précédent.

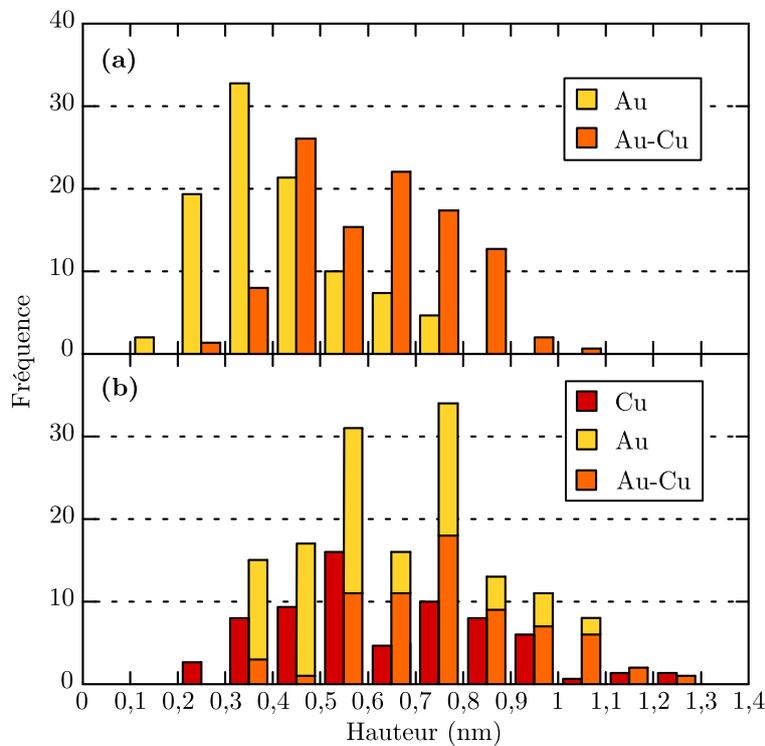


Figure 14 – Histogramme des hauteurs de NPs des échantillons présentés figure 13. (a), *Cu/Au/TiO₂*(110) : NPs d'*Au* après évaporation d'*Au* (jaunes d'après la figure 13(b)) et *Au-Cu* après évaporation de *Cu* (orange d'après la figure 13(c)). (b), *Au/Cu/TiO₂*(110) : NPs de *Cu* après évaporation de *Cu* (rouge d'après la figure 13(e)). NPs d'*Au* pur (jaune) et NPs *Au-Cu* (orange) mesurées figure 13(f).

3.1.3.2 Croissance d'*Au* sur *Cu/TiO₂*(110)

La figure 13(f) est une zone présentée sur les figures 13(d) et 13(e) après dépôt de 3,4 %MC d'*Au* à température ambiante. L'évaporation d'*Au* sur *Cu/TiO₂*(110) se caractérise par une augmentation significative de la densité de NPs, qui passe de $2,7 \cdot 10^{12} \text{ NP.cm}^{-2}$

après le dépôt de Cu à $5,6 \cdot 10^{12} \text{ NP.cm}^{-2}$ après dépôt d' Au . Une comparaison précise des images 13(e) et 13(f) permet de déterminer si une NP présente sur l'image 13(f) provient ou non d'une renucléation lors du dépôt d' Au . Nous avons représenté sur la figure 14(b) l'histogramme des hauteurs de NPs avant dépôt (barres rouges) et après dépôt (empilement de barres orange et jaunes).

Après dépôt d' Au , le système est composé de deux distributions de NPs distinctes. En effet, les NPs de Cu initialement présentes (voir figure 13(e), et dont l'histogramme des hauteurs correspondant est dessiné en rouge sur la figure 14(b)) ont incorporé de l' Au provenant d'atomes déposés directement sur les NPs de Cu ou à proximité, pour donner des NPs alliées $Au-Cu$. L'histogramme des hauteurs correspondant à ces NPs alliées (dessiné en orange sur la figure 14(b)) présente une distribution dont le centre est décalé par rapport à celui obtenu pour les NPs pur Cu . La hauteur moyenne des NPs passe ainsi de $0,6 \text{ nm}$ avant dépôt à $0,8 \text{ nm}$ après dépôt. Ceci confirme que les NPs ont incorporé de l' Au et une estimation grossière faite à partir du gain en volume des NPs donne une composition moyenne $Au_{40}Cu_{60}$ pour les NPs alliées. Nous avons également présenté l'histogramme des NPs d' Au pur qui ont nucléé pendant le second dépôt (en jaune sur la figure 14(b)). La valeur moyenne de la hauteur de ces NPs est $0,5 \text{ nm}$. Ces NPs sont responsables de l'augmentation de la densité de NPs constatés après le second dépôt. Nous avons estimé que 55% de l' Au s'était incorporé dans les NPs de Cu . Ces résultats montrent que les NPs de Cu ne constituent pas un site de nucléation efficace pour la croissance de NPs d' Au , du fait de leur trop faible densité par rapport au libre parcours moyen des atomes d' Au avant nucléation. En réalisant des dépôts successifs de Cu puis d' Au pour des conditions de température et flux similaire, on obtient ainsi une distribution bimodale de NPs.

3.1.3.3 Recuit de Au/Cu/TiO₂(110)

Afin d'étudier la stabilité de la distribution bimodale de NPs *Au-Cu* et *Au* obtenue lors du dépôt précédent, nous avons effectué un recuit de ces NPs à 520 K pendant 30 minutes. L'échantillon après recuit est représenté sur la figure 15(b). Ce recuit a eu lieu dans une chambre différente et il n'est donc pas possible de retrouver la même zone que celle présentée sur les figures 13(d), (e), (f), mais nous considérons que toutes ces images sont représentatives de l'ensemble de l'échantillon.

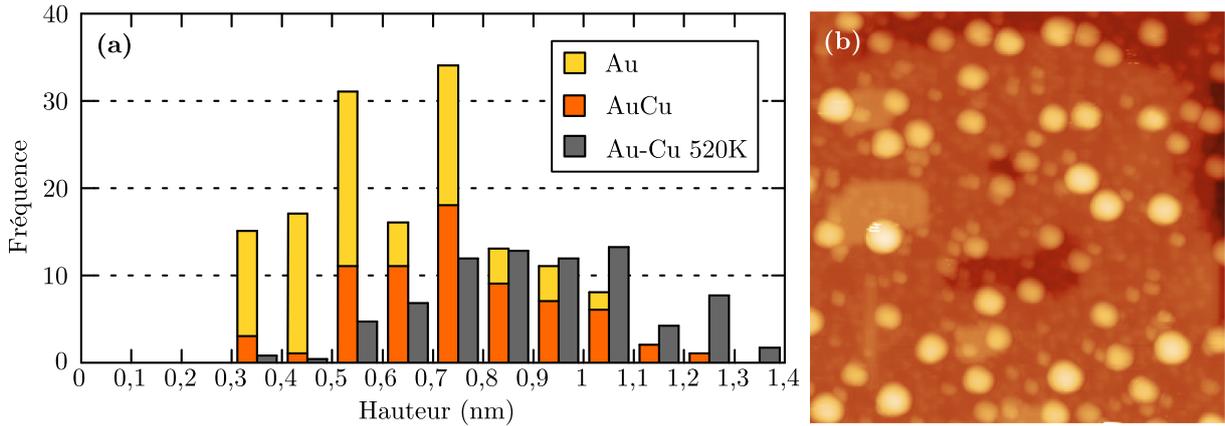


Figure 15 – (a) Histogramme de hauteur des NPs de l'échantillon Au/Cu/TiO₂(110) avant (empilement de barres orange et jaunes) et après (barres grises) recuit à 520 K. (b) image STM 50 × 50 nm² de l'échantillon après recuit.

Nous avons représenté sur la figure 15(a) l'évolution de la hauteur des NPs avant recuit (empilement de barres orange et jaunes) et après recuit (barres grises). Nous observons une augmentation de la hauteur moyenne des NPs dont la valeur passe de 0,6 nm avant recuit à 1,0 nm après recuit. Cette augmentation s'accompagne d'une diminution de la densité de NPs dont la valeur passe de $5,6 \cdot 10^{12} \text{ NP.cm}^{-2}$ avant recuit à $2,5 \cdot 10^{12} \text{ NP.cm}^{-2}$ après recuit. Le volume intégré des NPs reste globalement le même avant et après recuit. Nous notons également que la densité mesurée après recuit est proche de celle obtenue après évaporation de *Cu* ($2,7 \cdot 10^{12} \text{ NP.cm}^{-2}$ après le 1er dépôt). Il est tentant d'attribuer la diminution d'un facteur deux de la densité de NPs après recuit à la disparition des NPs d'*Au* pur. En effet, les NPs *Au-Cu* ont un potentiel chimique plus bas que celui des NPs d'*Au* pur, d'une part parce qu'elles sont en moyenne plus grosses, et d'autre part, parce qu'elles sont alliées. La formation d'alliage étant toujours favorable au couple *Au-Cu*, elle s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre. Dans le cas de mûrissement d'Ostwald, les NPs de plus grand potentiel chimique disparaissent au profit de celles ayant le plus petit potentiel chimique. On s'attend donc à ce que les NPs alliées croissent au détriment des petites particules d'*Au*. Toutefois, en raison du fait qu'il n'a pas été possible d'imager les mêmes zones avant et après recuit, il est impossible de vérifier de façon certaine cette hypothèse. Le fait que le potentiel chimique puisse dépendre de la taille des NPs, ainsi que de leur composition peut mener à une relation complexe entre taille et composition lors du processus de mûrissement, comme il l'a été observé lors du mûrissement de NPs *Co-Pt* [183].

3.1.4 Conclusions intermédiaires sur la croissance des NPs

Etude de la croissance des NPs d'*Au* :

- Nous avons confirmé un mode de croissance Volmer-Weber pour les NPs d'*Au*.
- La croissance est fortement influencée par la nature et la densité des défauts de surface : à température ambiante la grande majorité des NPs grandit sur les *groupes* TiO_x et cette proportion diminue au profit des bords de marche à plus haute température.
- Nous ne pouvons pas déterminer quel est le rôle des lacunes d'oxygène au vu des expériences que nous avons réalisées.
- Nous n'avons pas observé de preuve d'un mode de croissance impliquant le passage d'une croissance 2D à une croissance 3D autre que Volmer-Weber, comme cela avait été proposé par d'autres auteurs.

Etude de la croissance des NPs de *Cu* :

- Comme l'*Au* le *Cu* suit un mode de croissance Volmer-Weber.
- Comme l'*Au* la nucléation des NPs de *Cu* à température ambiante se fait principalement sur les *groupes* TiO_x . A plus haute température la proportion des NPs qui ont nucléé en bords de marche est plus prononcée que pour l'*Au*.
- Le coefficient de diffusion du *Cu* est supérieur à celui de l'*Au* pour les surfaces réduites de $TiO_2(110)$.

Etude de la croissance des NPs d'*Au-Cu* :

- La composition des NPs dépend de l'ordre avec lequel les métaux sont déposés sur la surface.
- Pour obtenir principalement des NPs bimétalliques le métal ayant le plus grand coefficient de diffusion doit être déposé en second (ici le *Cu*).
- Dans le cas contraire on obtient une distribution bimodale de NPs avec des NPs bimétalliques et des NPs composées de *Cu* pur dans notre cas.

3.2 Etude des NPs sous oxygène

3.2.1 Présentation des expériences

Les travaux que nous présentons dans cette partie concernent l'évolution de la morphologie de NPs de *Cu*, *Au* et *Au-Cu* d'une taille de 1 nm de diamètre environ pendant l'introduction de faibles pressions de réactifs ($P_{O_2, CO} < 10^{-5}$ mbar) et à différentes températures. Nous avons utilisé la méthode d'ombrage par la pointe décrite dans la section 2.3.5.2 page 54 pour réaliser des échantillons comportant des NPs d'*Au*, de *Cu* et d'*Au-Cu* afin de pouvoir comparer dans des conditions expérimentales similaires les évolutions des trois compositions de NPs. Cette méthode permet de s'affranchir en partie des effets de changement de pointe et de suivre des populations de NPs différentes dans des conditions strictement identiques.

Nous avons représenté à titre d'exemple, sur la figure 16 deux images STM d'un échantillon à température ambiante sur lequel nous avons déposé 2,4 %MC d'*Au* et 14 %MC de *Cu*. Ces images ont été réalisées à l'intersection des zones propres, *Au*, *Cu* et *Au-Cu*. La figure 16(a) correspond à l'échantillon à la fin de la croissance, et la figure 16(b) correspond à l'échantillon après introduction de 10^{-6} mbar d' O_2 . Nous remarquons immédiatement les changements importants qui se sont produits sur la zone comportant des NPs de *Cu* : après introduction de 10^{-6} mbar d' O_2 , les NPs de *Cu* pur ne sont plus visibles.

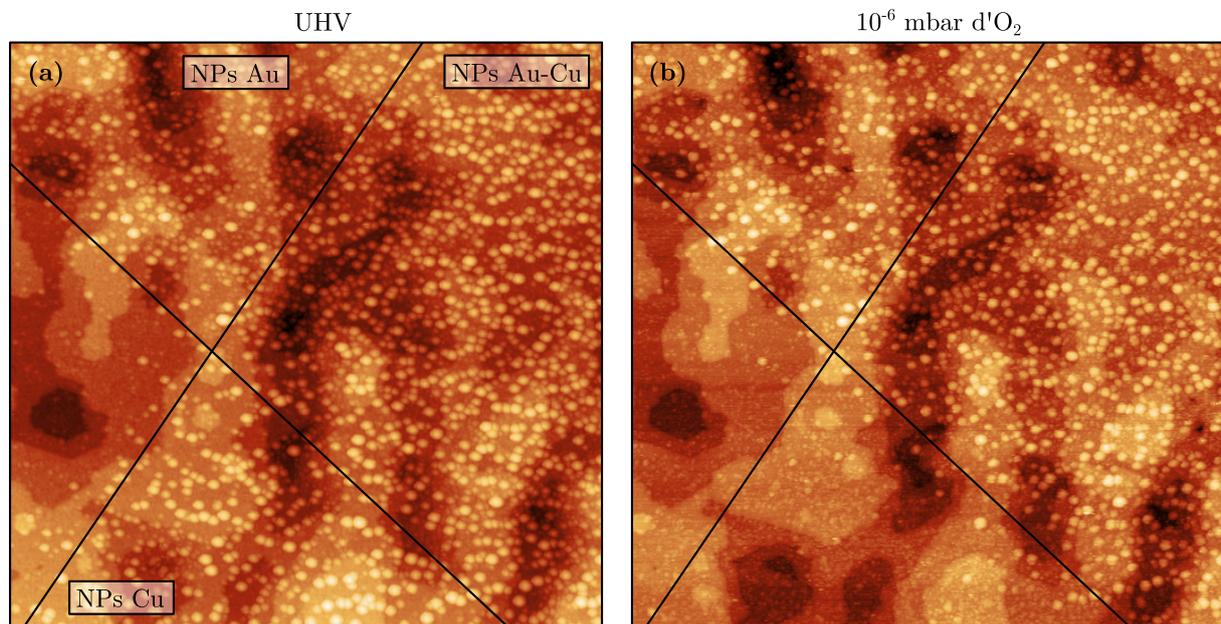


Figure 16 – Image STM $300 \times 300 \text{ nm}^2$ obtenues après une séquence d'évaporation *Au* puis *Cu* (a) et réalisée avec la méthode d'ombrage qui permet de synthétiser sur la même surface des NPs d'*Au*, de *Cu* et d'*Au-Cu*. Des changements se produisent pour les NPs de *Cu* après introduction de 10^{-6} mbar d' O_2 (b).

Pour chaque zone caractéristique (surface nue, *Au*, *Cu* et *Au-Cu*) de l'échantillon nous avons réalisé des images de plus petites tailles et à plus haute résolution durant les étapes de croissance et d'introduction des gaz. Nous avons réalisé des figures sous forme de planches qui permettent de visualiser rapidement l'évolution des différents systèmes pendant toute la durée de l'expérience. Les expériences présentées sur les planches 29, 30 et 31 ont été réalisées à 293, 370 et 455 *K* respectivement. Nous avons utilisé la méthode *d'ombrage par la pointe* pour obtenir dans $1 \mu\text{m}^2$ une zone propre et trois zones comportant respectivement des NPs de *Cu*, des NPs d'*Au* ou des NPs *Au-Cu*. Nous présentons à la suite l'évolution des surface « nue », comportant des NPs de *Cu*, des NPs d'*Au* et des NPs *Au-Cu* en présence d'oxygène et en fonction de la température.

3.2.2 Surface nue

La figure 17 représente l'évolution de la surface propre à différentes températures entre des images réalisées sous UHV et des images réalisées après introduction d' O_2 . Nous estimons la rugosité des terrasses en prenant la moyenne arithmétique des hauteurs d'une zone située sur une terrasse.

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |z_i - \bar{z}| \quad (3.12)$$

Avec n le nombre de pixels que compte la terrasse, z_i la hauteur du pixel i et \bar{z} la hauteur moyenne de la terrasse. Pour les surfaces sous UHV nous trouvons des valeurs très proches. La rugosité est approximativement de 0,042 *nm* ($R_a = 0,043, 0,040$ et $0,041$ *nm* pour les surfaces (a), (b) et (c) respectivement). Ceci signifie que la température du substrat n'a pas d'influence sur l'état de la surface sous UHV dans la gamme 293 – 455 *K*. Par contre l'aspect de la surface en présence d'oxygène évolue en fonction de la température. A température ambiante la rugosité du substrat passe de 0,043 sous UHV à 0,053 *nm* en présence de 10^{-6} *mbar* d' O_2 . Ceci se manifeste par l'apparition sur les terrasses de nanostructures d'une hauteur de 0,3 *nm* environ. La densité de ces nanostructures augmente avec la température. L'introduction de 10^{-6} *mbar* d' O_2 porte la rugosité de la surface à 370 *K* de 0,040 (image (b)) à 0,080 *nm* (image (e)). La même introduction d'oxygène pour la surface à 455 *K* porte la rugosité de 0,042 à 0,087 *nm* (images (c) et (f) respectivement). Sur l'échantillon à 455 *K* représenté image (f) il est par ailleurs difficile de distinguer la position initiale des terrasses.

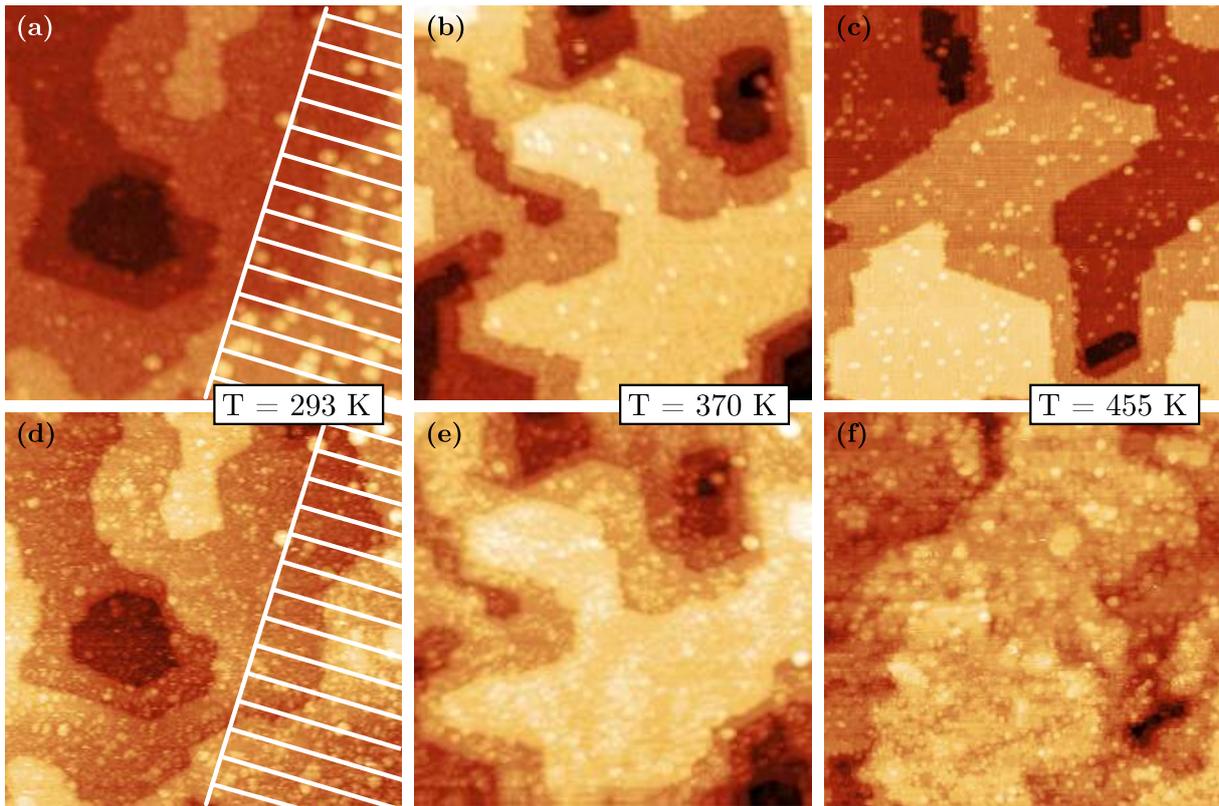


Figure 17 – Evolution des zones ombrées lors des dépôts d’Au et de Cu pour trois températures : 293 K ((a) et (d)), 370 K ((b) et (e)) et 455 K ((c) et (f)). La surface des images est de $80 \times 80 \text{ nm}^2$. Les images a, (b) et (c) ont été réalisées après le dépôt de Cu et les images (d), (e) et (f) après exposition à 10^{-6} mbar d’ O_2 . Les NPs situées dans les zones hachurées des l’images (a) et (d) ne sont pas prises en compte dans cette étude.

Cette modification de la surface induite par la présence d’oxygène ne provient pas d’un changement des conditions d’imagerie. Les trois expériences ont été réalisées consécutivement, et à chaque surface propre nous retrouvons de bonnes conditions d’imagerie sans que nous ayons besoin de réaliser de traitement particulier sur la pointe. Ce phénomène de détérioration de la surface de TiO_2 est bien connu et attribué à la réoxydation du cristal réduit [140, 157, 184–187]. Les échantillons sous-stœchiométriques contiennent, en plus des lacunes d’oxygène, des atomes interstitiels de Ti qui ont un grand coefficient de diffusion à température élevée. Lorsque ces atomes interstitiels de Ti atteignent la surface, ils peuvent réagir avec l’oxygène gazeux pour former des agrégats de type Ti_xO_y .

3.2.3 NPs de Cu sous O₂

3.2.3.1 Instabilité sous oxygène

Nous avons étudié l'évolution de la morphologie des NPs de *Cu* en présence d'O₂ ($P < 10^{-6}$ mbar) pour des dépôts de 14 %*MC* environ réalisés aux trois températures : 293, 370 et 455 K. Les images présentées sur la figure 18 correspondent à celle de la «zone *Cu*» des expériences réalisées avec ombrage par la pointe présentées sur les planches 33, 30 et 31 après dépôt de *Cu* sous UHV (images (a), (b) et (c)) et après introduction de 10^{-6} mbar d'O₂ (images (d), (e) et (f)). La hauteur médiane des NPs est respectivement de 0,8, 1,0 et 1,2 nm pour les systèmes synthétisés à 293, 370 et 455 K.

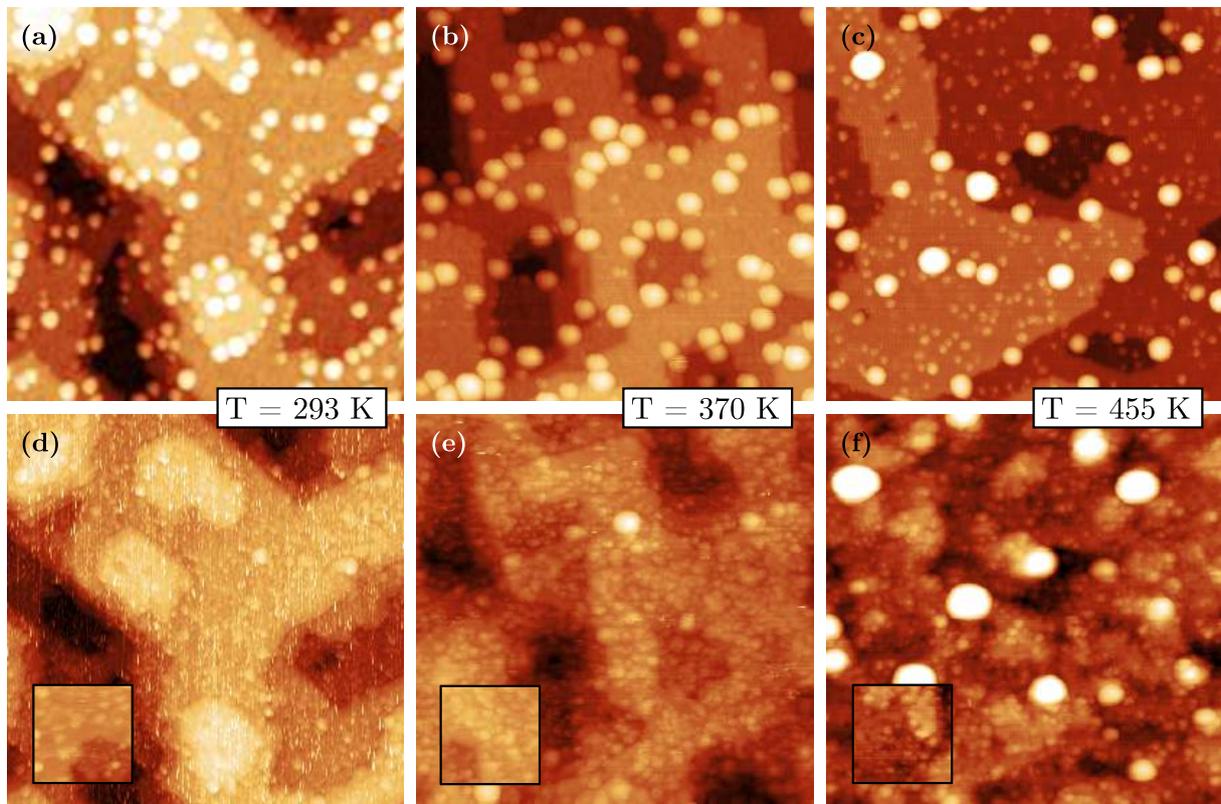


Figure 18 – Evolution des zones supportant les NPs de *Cu* pour trois températures : 293 K (a et d), 370 K ((b) et (e)) et 455 K ((c) et (f)). La surface des images est de $80 \times 80 \text{ nm}^2$. Les images (a), (b) et (c) ont été réalisées après le dépôt de *Cu* et les images (d), (e) et (f) après exposition à 10^{-6} mbar d'O₂. Les inserts en bas à gauche des images (d), (e) et (f) proviennent de zones propres de la surface pour les s traitements et aux mêmes températures.)

Nous observons pour les trois températures un changement important de la morphologie du système avec une disparition d'une partie plus ou moins importante des NPs. A 293 K et 370 K, les NPs ne sont progressivement plus visibles au fur et à mesure de l'exposition à l'oxygène. A l'inverse, à 455 K on observe plutôt un phénomène de mûrissement d'Ostwald : les petites NPs disparaissent au profit des plus grosses. Nous avons

vérifié que les phénomènes observés correspondent bien à l'introduction des gaz. En effet, sous UHV, les NPs n'évoluent pas, même après plusieurs heures d'observation.

- **Evolution à température ambiante**

Il est possible de suivre quantitativement l'évolution des NPs de *Cu* en mesurant sur chaque image la hauteur individuelle de chaque NP lors de l'exposition à l'oxygène. La difficulté principale réside dans l'identification de la position des terrasses de *TiO₂*. En effet, nous avons vu qu'au cours de l'exposition, des nanostructures de type *Ti_xO_y* apparaissent à la surface du cristal, pouvant même conduire à la formation de nouvelles terrasses, phénomène qui s'amplifie avec l'augmentation de la température. Nous avons réalisé une mesure de l'évolution de la hauteur des NPs de *Cu* en présence d'oxygène sur un échantillon à température ambiante (planche 29), pour lequel l'état de surface du *TiO₂* est le moins altéré et pour lequel la mesure des hauteurs de NPs est la plus précise. La figure 19 représente la hauteur des NPs pour deux pressions partielles d'*O₂* en fonction de leur hauteur mesurée sous UHV juste après le dépôt de *Cu*. Les NPs se situant sur la ligne pointillée sont celles dont la hauteur est stable pendant l'introduction de gaz. On remarque une diminution globale de la hauteur des NPs en présence d'*O₂* : à 10^{-7} mbar d'*O₂* (points rouges figure 19) la hauteur moyenne des NPs a diminué de 0,18 nm et à 10^{-5} mbar d'*O₂* (points bleus figure 19) elle a diminué de 0,34 nm. Nous avons tracé sur la figure 19 les ajustements linéaires des séries de points correspondant aux mesures faites pendant l'introduction d'oxygène. On constate que les NPs ont une diminution de hauteur à peu près indépendante de leur taille.

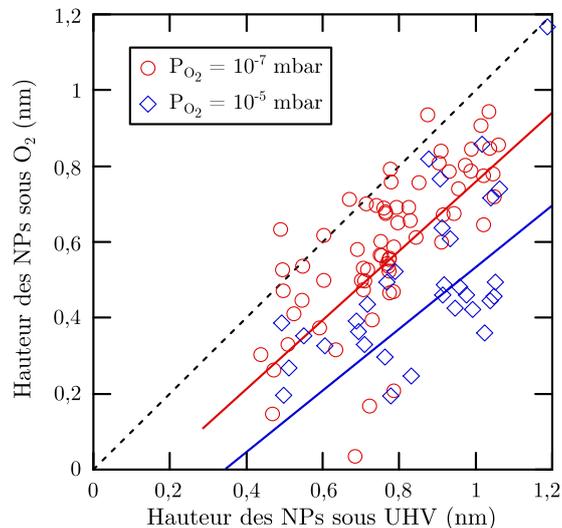


Figure 19 – Mesure NP par NP de l'évolution de la hauteur des NPs de *Cu* pour des expositions d'*O₂* de 10^{-7} mbar (cercles rouges) et 10^{-5} mbar (losanges bleus). Chaque point représente la hauteur d'une NP sous environnement réactif divisé par la hauteur de cette particule après dépôt. On observe ici que les NPs ont globalement diminué de taille en présence d'*O₂*.

La dissociation de NPs de Cu sur $TiO_2(110)$ en présence d'oxygène a été étudiée par Chen à température ambiante par STM et XPS [188]. Les expériences réalisées en STM montrent une évolution très semblable à ce que nous observons, avec une apparente dissociation des NPs en petites structures étalées sur la surface. Ces petites structures sont attribuées à des NPs de Cu oxydé bidimensionnelles. Cependant, les expériences de photoémission réalisées par Chen ne mettent pas en évidence de pics liés à la présence d'un oxyde de Cu , ni d'augmentation du signal de photoémission relié à l'étalement du Cu sur la surface. Chen compare ces observations avec des NPs de Ni dont l'oxydation est visible par un net décalage du pic dans la région $Ni(2p3/2)$. A noter que le phénomène d'oxydation du Ni qui induit aussi une dissociation des NPs est quatre fois plus lent que celui observé pour le Cu . L'interprétation de ces résultats repose sur le fait que la formation d'îlots 3D est favorable quand

$$\gamma_{TiO_2} < \gamma_{m(O)} + \gamma_{m/TiO_2} \quad (3.13)$$

où γ_{TiO_2} , $\gamma_{m(O)}$ et γ_{m/TiO_2} sont les énergies libres du TiO_2 , du métal (oxydé ou pas) et de l'interface *métal*- TiO_2 respectivement. En l'absence d'oxygène la valeur de l'énergie libre de surface du Cu en comparaison de celle du TiO_2 (1,4 [189] contre 0,7 $J.m^{-2}$ [190]) ainsi que la relativement faible interaction $Cu-TiO_2$ rend favorable la formation des îlots 3D. L'oxydation du Cu mène à un abaissement de l'énergie libre de surface du Cu même pour de petites quantités d'oxygène ($O_2 < 1\%wt \rightarrow \gamma_{Cu(O)} = 0,53 J.m^{-2}$ [189]) qui rend favorable la formation d'îlots 2D ($\gamma_{Cu(O)} < \gamma_{TiO_2}$). Enfin Chen exclut que la disparition des NPs de Cu soit due à un changement des propriétés électroniques des NPs qui empêcherait leur imagerie par STM ou à leur encapsulation par de l'oxyde de Ti qui ne se produit qu'à température plus élevée ($T > 575 K$ pour Pd par exemple [191]).

- **Evolution à 455 K**

Nous observons sur la figure 18 que pour des échantillons à 455 K, l'exposition à l' O_2 se manifeste sur l'image (f) par une diminution de la densité de NPs et une augmentation de la taille des NPs. Nous avons mesuré les hauteurs des NPs pour les trois étapes sous vide, 10^{-7} mbar d' O_2 et 10^{-6} mbar d' O_2 . Nous avons représenté figure 20 l'évolution de morphologie des NPs en traçant la hauteur des NPs en présence d'oxygène en fonction de leur hauteur initiale. Nous observons effectivement une nette tendance induite par la présence d'oxygène, à la disparition des petites NPs et au mûrissement des grandes. Cette évolution est attribuée au fait que la présence d'oxygène fournit de la mobilité au *Cu* et lui permet de diffuser sur la surface (selon un processus qui reste à déterminer). A 455 K cette diffusion se caractérise par un mûrissement des NPs. Avant de confronter les observations faites à 293, 300 et 455 K, nous étudions ce qui se produit si le système est conservé sous UHV pendant une longue période.

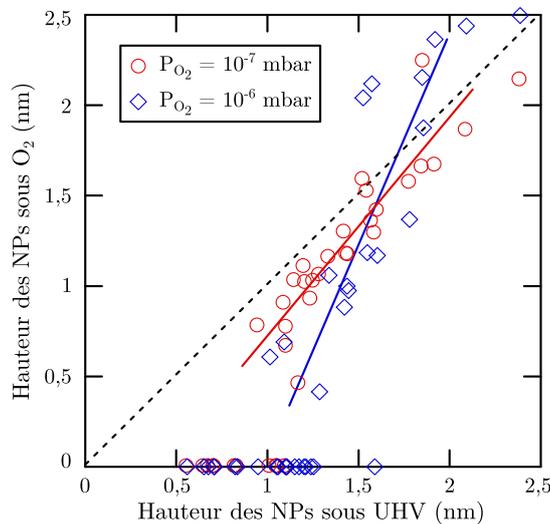


Figure 20 – *Mesure NP par NP de l'évolution de la hauteur des NPs de Cu pour des expositions d' O_2 de 10^{-7} mbar (cercles rouges) et 10^{-6} mbar (losanges bleus) réalisées à 455 K. On observe un phénomène de mûrissement des NPs en présence d' O_2 .*

3.2.3.2 Reformation sous UHV

Après introduction d'oxygène, le système constitué de NPs de *Cu* a subi des changements importants qui dépendent de la température : il existe une température limite se situant entre 370 et 455 K au-dessous de laquelle les NPs se dissocient (figure 18(d) et (e)) et au dessus de laquelle les NPs de *Cu* grandissent par un phénomène de mûrissement d'Ostwald.

Nous avons suivi les NPs de *Cu* à 293, 370 et 455 K après l'exposition à l'oxygène, dans un vide résiduel de 10^{-10} mbar (UHV), pendant une dizaine d'heures. La figure 21 représente l'évolution du système au cours du temps : les images (1a), (2a) et (3a) représentent les NPs de *Cu* après dépôt, les images (1b), (2b) et (3b) représentent les NPs à la fin de l'oxydation. Les images (1 – 2 – 3 c à f) représentent l'évolution de la surface sous vide. L'intervalle de temps entre deux images est de 2 heures environ. L'échantillon

à 370 K est le seul à évoluer sous UHV. Nous assistons à la reformation de NPs dont la distribution de taille est très différente des NPs initiales. Avant introduction d' O_2 le système est constitué de NPs dont la taille médiane est de 1,0 nm et dont la densité est de 0,014 $NP.nm^{-2}$. Après la reformation qui prend environ 4 heures et s'achève image (2d), les NPs ont une taille médiane de 1,7 nm et une densité de 0,0016 $NP.nm^{-2}$. Nous n'observons pas de changements visibles pour les systèmes à 293 K et 455 K.

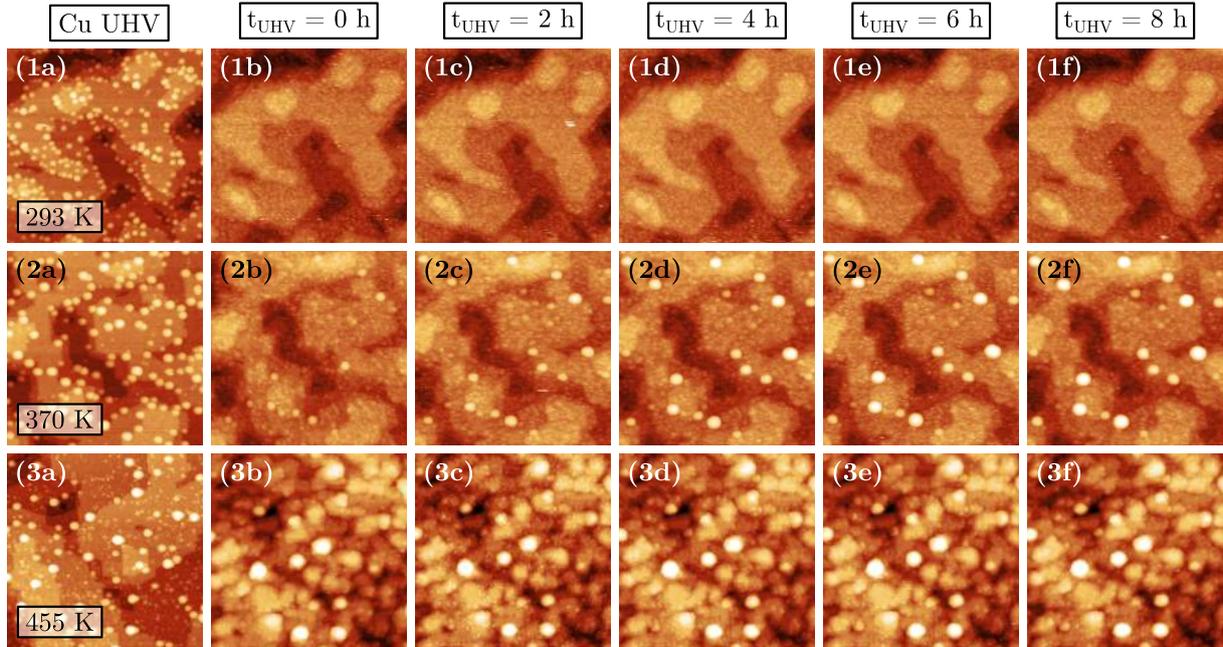


Figure 21 – Evolution dans le temps des zones supportant les NPs de Cu à 293 K (série 1), 370 K (série 2) et 455 K (série 3). Toutes les images STM mesurent $50 \times 50 nm^2$ et ont été réalisées (a) après dépôt de Cu , (b) à la fin de l'exposition à 10^{-6} mbar d' O_2 et (c), (d), (e) et (f) à 2, 4, 6 et 8 heures sous UHV.

La reformation des NPs de Cu pour l'échantillon à 370 K s'explique probablement par la réduction de l'oxyde de Cu formé précédemment sous oxygène. La désorption de l'oxygène permet au Cu de retrouver le comportement de métal en faible interaction avec le TiO_2 que nous avons observé pendant la phase de croissance. La nouvelle distribution de NPs après reformation sous UHV comporte des NPs 1,7 fois plus grosses mais 10 fois moins nombreuses que celles obtenues après la croissance. Cette différence s'explique par le fait que les processus conduisant à la formation des NPs de Cu pendant le dépôt (figure 21(2a)) et le processus conduisant à la reformation de NPs sous UHV après oxydation (figure 21(2d – e)) sont très différents. Dans le premier cas la croissance est obtenue avec le dépôt d'atomes de Cu sur la surface avec un flux d'environ $4 \cdot 10^{11} at.cm^{-2}.s^{-1}$. Dans l'autre cas la croissance des NPs est la conséquence d'une libération progressive et très lente (en comparaison de l'évaporation) d'une quantité de Cu initialement lié à de l'oxygène sur la surface. Le flux de libération des atomes de Cu , calculé à partir du gain de volume des NPs de Cu entre les images (2b) et (2e), est de $9 \cdot 10^9 at.cm^{-2}.s^{-1}$, soit 50 fois moins important que le flux de l'évaporateur utilisé pour la croissance. La quantité de Cu dans les NPs obtenue à partir du volume intégré des NPs passe de 14 %MC avant introduction d' O_2 à

7,6 %*MC* après. Cette différence de quantité peut être liée au fait que la température ne soit pas suffisante pour libérer tout le *Cu* oxydé.

Le fait que ces échantillons n'évoluent pas s'explique différemment en fonction de la température. Pour l'échantillon à 293 *K* les NPs sont dissociées par la présence d'oxygène et le *Cu* diffuse vers une destination qui reste à déterminer. La température n'est pas suffisante pour désorber l'oxygène et relâcher des atomes de *Cu* libres de diffuser sur la surface comme c'est le cas pour l'échantillon à 370 *K*. Pour l'expérience réalisée à 455 *K*, nous avons vu que l'oxydation ne se manifeste pas par un étalement du *Cu* mais par un mûrissement des NPs de *Cu*. Une fois sous UHV il n'y a pas lieu d'observer de phénomène de croissance ou de nucléation des NPs car le *Cu* est déjà organisé sous forme de NPs plus grosses et stables de *Cu*, dont le degré d'oxydation n'est pas déterminé ici.

3.2.4 NPs d' Au sous O₂

Nous avons réalisé le même processus d'analyse pour les NPs d' Au situées sur les zones d' Au de trois échantillons à des températures de 293, 370 et 455 K. La figure 22 regroupe les zones d' Au présentées sur les planches 29, 30 et 31 sous UHV (images (a), (b) et (c)) et après introduction de 10^{-6} mbar d' O₂ (images (d), (e) et (f)). Si l'on compare l'évolution des NPs de Cu (figure 18) sous O₂ et celle des NPs d' Au on remarque qualitativement que les NPs d' Au sont plus stables que les NPs de Cu. Nous constatons également que la surface propre de TiO₂ entre les NPs est modifiée par l'introduction d' O₂ comme nous l'avons observé pour les NPs de Cu ainsi que pour les zones de surface propres 3.2.2.

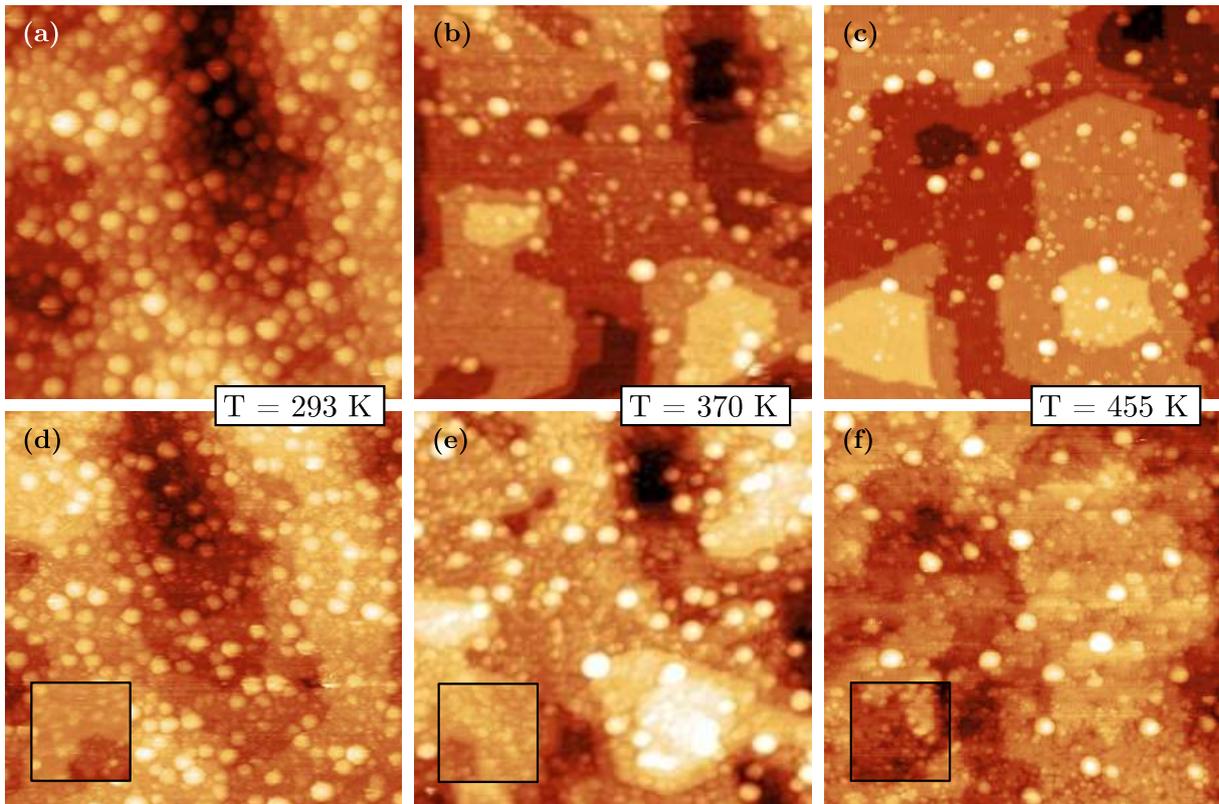


Figure 22 – Evolution des zones supportant les NPs d' Au pour trois températures : 293 K (a et d), 370 K ((b) et e) et 455 K ((c) et (f)). La surface des images est de $80 \times 80 \text{ nm}^2$. Les image (a) ,(b) et (c) ont été réalisées après le dépôt d' Au et les images (d), (e) et (f) après exposition à 10^{-6} mbar d' O₂.

Nous avons représenté sur la figure 23 l'évolution de la hauteur des NPs d' Au à 297 K après introduction de 10^{-5} mbar d' oxygène (losanges bleus). Nous avons choisi d'analyser l'échantillon à température ambiante car la surface du TiO₂ est moins affectée par l'introduction d' oxygène à basse température, et permet de mesurer l'évolution de la hauteur des NPs de façon plus précise qu'à des températures supérieures. Nous confirmons que l'introduction d' oxygène ne modifie pas de façon systématique leur hauteur du fait que les points soient répartis de part et d'autre de la ligne en pointillé noire. Les NPs sont stables pour des pressions d' O₂ de l'ordre de 10^{-5} mbar, le changement d'état de surface

du substrat entre les NPs n'affecte pas significativement la densité ou la distribution de taille des NPs d'*Au*.

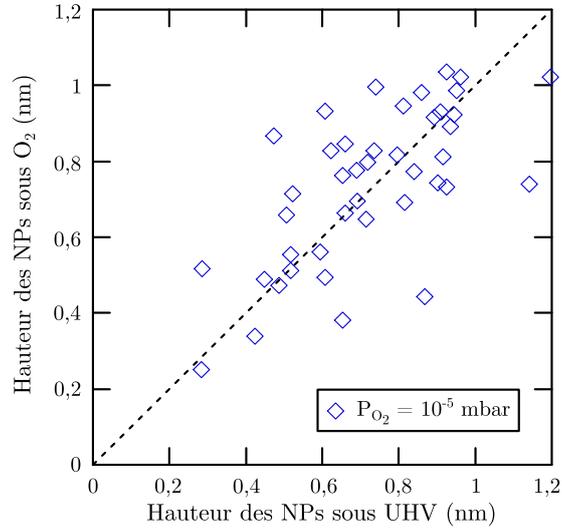


Figure 23 – mesure individuelle de l'évolution de la hauteur des NPs d'*Au* sous vide après dépôt et après une exposition à 10^{-5} mbar d' O_2 (losanges bleus) pendant 2 heures.

3.2.5 NPs d'*Au-Cu* sous O_2

3.2.5.1 Evolution à température ambiante

Nous avons réalisé l'étude de l'évolution de NPs *Au-Cu* en présence d'oxygène à température ambiante (planches 29, 32 et 33), à 370 K (planche 30) et à 455 K (planche 31). Pour le système à température ambiante nous avons réalisé un suivi particule par particule puis une étude statistique sur un ensemble de NPs. Nous avons ensuite comparé ce suivi réalisé à température ambiante avec un suivi de NPs *Au-Cu* à 370 K.

Nous avons représenté figure 24 les images STM des NPs après dépôt d'*Au* 24(a), après dépôt de *Cu* 24(b) et après exposition à 10^{-6} mbar d' O_2 24(c) correspondant à un agrandissement de la zone 4 des planches 32 et 33 (images tournées de 90°). En dessous des images STM se trouvent des représentations schématiques donnant la position des NPs. Nous avons dessiné en jaune, figure 24(d), la position des NPs d'*Au*. Le suivi de la surface tout au long de la synthèse nous permet d'identifier sur la figure 24(e) les NPs qui ont nucléé lors du dépôts de *Cu* et donc d'identifier les NPs composées de *Cu* (en rouge) pur ou *Au-Cu* (en orange). Enfin, est représenté en bleu sur la figure 24(f) la position des NPs après oxydation (indifféremment de leur composition).

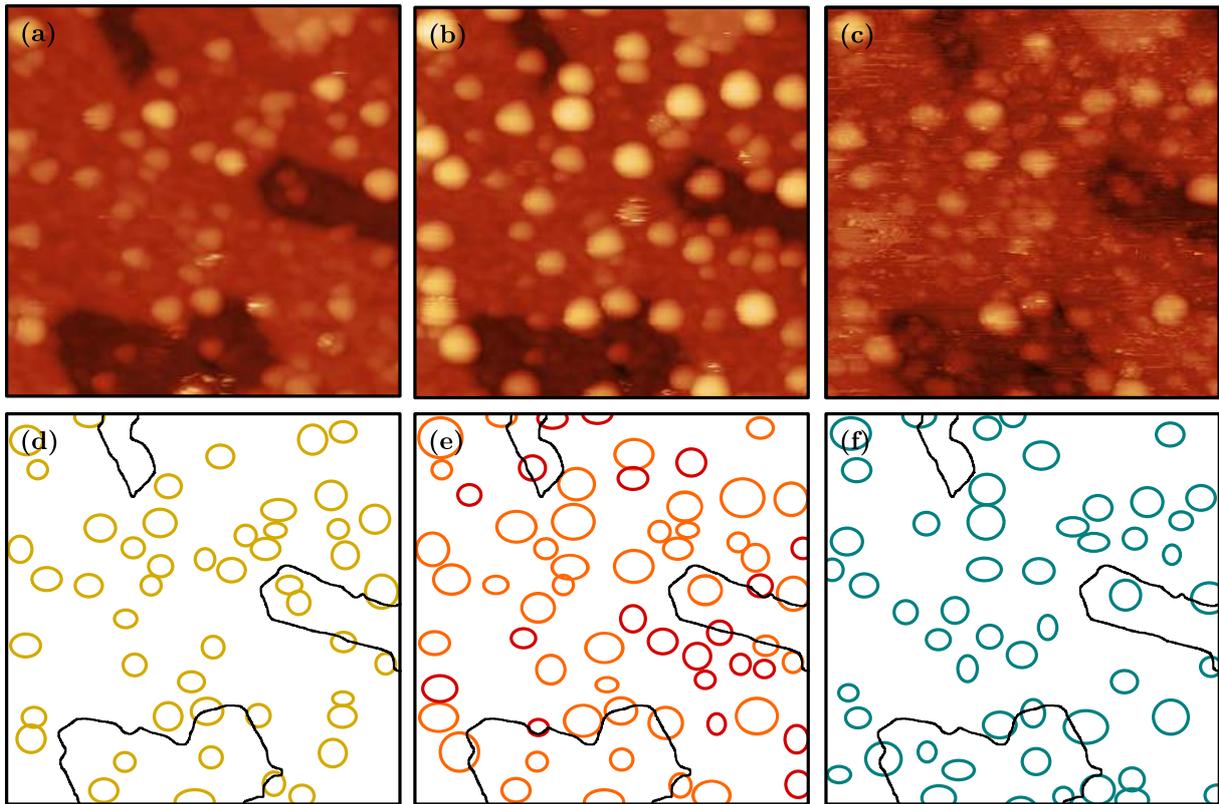


Figure 24 – Images STM $40 \times 40 \text{ nm}^2$ réalisées sur un échantillon à température ambiante : (a) après évaporation d’Au, (b) après évaporation de Cu et (c) après introduction de 10^{-6} mbar d’ O_2 . Les schémas (d), (e) et (f) représentent la position des NPs présentes sur les images (a), (b) et (c) respectivement. Les cercles jaunes représentent les NPs d’Au, les cercles orange les NPs Au-Cu et les cercles rouge les NPs qui proviennent de renucléations pendant le dépôt de Cu et qui sont considérées comme étant de Cu pur. La position des NPs après introduction d’ O_2 est représentée en bleu.

La figure 25(a) est une superposition des représentations schématiques après dépôt de Cu et exposition à l’ O_2 (24(e) et 24(f) respectivement). Les cercles rouges et orange correspondent donc à l’état du système sous UHV après croissance et les cercles bleus à l’état du système après 1 heure environ sous 10^{-6} mbar d’ O_2 . On remarque, conformément à ce que nous avons observé section 3.2.3.1, que peu de NPs composées de Cu pur subsistent après l’exposition (peu d’ellipses bleues sur des ellipses rouges \rightarrow disparition de ces NPs). En revanche il est difficile de conclure sur l’évolution des NPs contenant de l’Au et du Cu. Les histogrammes de hauteurs représentés figures 25(b) et 25(c) ont été réalisés à partir des images obtenues après dépôt de Cu et après exposition à l’ O_2 respectivement. Les barres rouges représentent les NPs identifiées comme composées de Cu pur, et les barres orange les NPs Au-Cu. On constate effectivement que la hauteur des NPs de Cu diminue de façon importante après exposition à l’ O_2 . Pour les NPs Au-Cu on constate une légère diminution du centre de la distribution qui passe de $0,7 \text{ nm}$ avant exposition à l’oxygène à $0,5 \text{ nm}$ après. On constate également que certaines de ces NPs Au-Cu semblent s’être dissociées par l’apparition de NPs Au-Cu d’environ $0,3 \text{ nm}$ de haut après exposition à l’ O_2 (Figure 25(c)). Pour comprendre quel est le rôle de l’Au dans

la stabilité des NPs il est impératif de connaître les compositions individuelles des NPs afin de déterminer s'il existe une proportion d'*Au* limite qui permet de stabiliser une NP contenant du *Cu*.

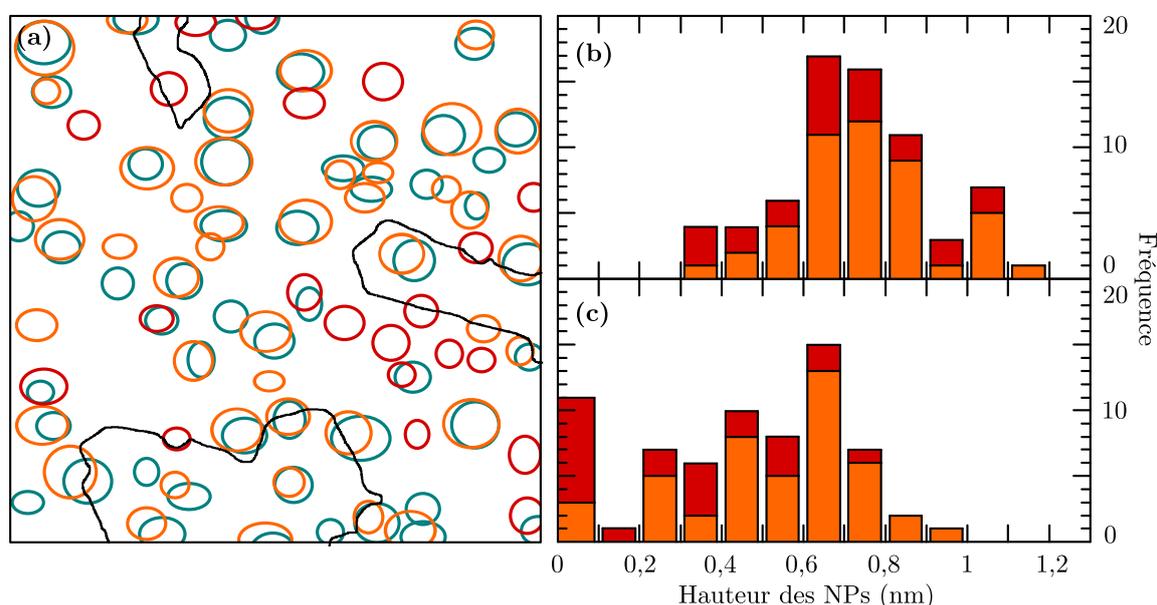


Figure 25 – (a) Superposition des représentations schématiques 24(e) et 24(f). Les cercles rouges et orange représentent la position des NPs de *Cu* pur et *Au-Cu* respectivement après la croissance. Les cercles bleus représentent la position des NPs qui subsistent après l'introduction d' O_2 . L'introduction d'oxygène induit des disparitions de NPs et la coalescence d'autres NPs. (b) Histogramme de hauteur des NPs après dépôt de *Cu* (2^{ème} étape de la synthèse). (c) Histogramme après introduction de 10^{-6} mbar d' O_2 . Les barres orange correspondent aux NPs *Au-Cu* et les barres rouges aux NPs de *Cu* pur.

Afin de répondre à cette question, nous avons utilisé la méthode d'ombrage présentée section 2.3.5.3 pour réaliser un gradient de quantité d'*Au* sur la surface d'un échantillon à température ambiante, présenté sur les planches 32 et 33. Nous avons ensuite déposé une quantité uniforme (sans gradient ni ombrage) de *Cu*. Nous obtenons ainsi, sur une surface de l'ordre de $200 \times 300 \text{ nm}^2$, un gradient de composition qui s'étend en moyenne de Cu_{100} à $Cu_{80}Au_{20}$. Nous avons mis en œuvre la méthode présentée section 2.3.4.2 pour déterminer les compositions individuelles des NPs ainsi que la perte de hauteur des NPs après introduction de 10^{-6} mbar d' O_2 . Nous présentons figure 26 les corrélations entre la taille, la composition, et la perte relative de hauteur pour les NPs présentes sur les terrasses des zones 1 à 6 de la planche 32 que nous avons suivies lors des étapes de dépôt d'*Au*, de *Cu* et sous 10^{-6} mbar d' O_2 . La figure 26(a) représente l'évolution de la hauteur des NPs entre la fin de la croissance des NPs *Au-Cu* et la phase d'exposition à l' O_2 (environ 1h40 à 10^{-6} mbar). Nous avons représenté en vert l'évolution de NPs riches en *Au* ($\%Au > 90\%$), en rouge les NPs de composition intermédiaires ($10 < \%Au < 90\%$), et en bleu les NPs riches en *Cu* ($\%Au < 10\%$). Nous constatons que les NPs riches en *Au* sont les NPs les plus stables et que les NPs riches en *Cu* se dissolvent conformément à ce que nous avons observé dans les sections 3.2.3.1 et 3.2.4. Les ajustements linéaires représentés par des droites vertes, rouges et bleues correspondent respectivement aux NPs riches en

Au, de compositions intermédiaires, et riches en *Cu*. Compte tenu de la dispersion des points on peut considérer que les trois ajustements sont parallèles entre eux ainsi qu'à la première diagonale du graphe (ligne noire pointillée) ce qui signifie que la perte de hauteur des NPs est peu dépendante de leur taille pour une composition donnée.

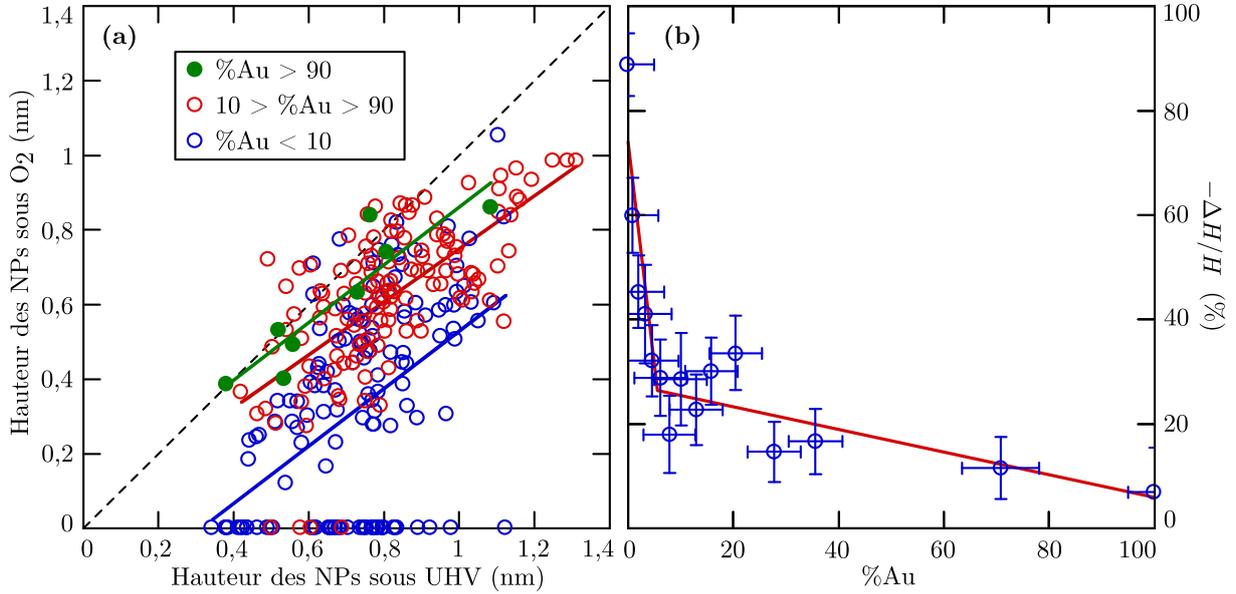


Figure 26 – (a) Mesure NP par NP de l'évolution de la hauteur des NPs situées sur les terrasses avec en abscisse la hauteur après synthèse, et en ordonnée la hauteur après exposition à 10^{-6} mbar d' O_2 . Nous avons représenté en vert les NPs dont la composition en *Au* est supérieure à 90%, en rouge les NPs dont la composition en *Au* est comprise entre 10 et 90%*Au*, et en bleu les NPs composées de moins de 10%*Au*. (b) Chaque point représente la moyenne sur 20 NPs regroupées par plage de composition. $\Delta H/H$ représente la perte relative de hauteur des NPs avec 100% \rightarrow la NP est complètement dissociée et 0% \rightarrow la hauteur de la NP n'a pas évolué.

Nous avons représenté figure 26(b) la perte relative de hauteur des NPs $\Delta H/H$ en fonction de la composition des NPs. Les NPs ont été regroupées autour de compositions moyennes dont tiennent compte les barres d'erreur en abscisse. Les valeurs de $\Delta H/H$ correspondent à la moyenne des points sur les plages de composition. Les compositions moyennes sur l'échantillon de part et d'autre du gradient que nous avons réalisé avec la pointe sont Cu_{100} et $Au_{20}Cu_{80}$. Il est donc normal de mesurer majoritairement sur ces images des NPs donc la composition en *Au* est inférieure à 20 %*Au*. De ce fait, le «binning» n'est pas le même pour chaque point de la gamme de composition de la figure 26(b). Dans la gamme $Au_0 - Au_{20}$ les points représentent une moyenne sur 20 mesures environ et dans la gamme $Au_{20} - Au_{100}$ les points sont une moyenne sur 5 mesures environ. Les barres d'erreur en ordonnée tiennent compte de la variance entre les points et du nombre de mesures. Nous constatons une nette inflexion dans l'évolution de $\Delta H/H$ en fonction de la composition aux alentours de 5 %*Au*, ce que nous avons représenté par deux droites. Cette cassure indique la capacité de l'*Au* à stabiliser une NP même riche en cuivre : une perte de 30 % de leur hauteur avec seulement 5% d'*Au* dans la composition, que l'on peut comparer avec la disparition totale des NPs de *Cu* pur dans les mêmes conditions

expérimentales. Ce résultat permet de mieux comprendre l'évolution des histogrammes de la figure 25(b) et (c) avec la quasi disparition après exposition à l' O_2 de NPs *Au-Cu*. Selon les observations faites figure 26(b) ces NPs contiennent moins de 5% d'*Au*.

3.2.5.2 Evolution à $T = 370$ K

Nous avons vu que l'introduction d'oxygène induit un phénomène de diffusion du Cu qui se manifeste différemment en fonction de la température (dissociation/mûrissement). Comme à température ambiante, nous avons représenté figure 27 le suivi de la morphologie des NPs *Au* et *Au-Cu* au cours de la croissance, et pendant l'introduction d' O_2 pour un échantillon à 370 K. L'image 27(a) a été effectuée après le dépôt d'*Au*, l'image 27(b) après le dépôt de *Cu* et l'image 27(c) après introduction de 10^{-6} mbar d' O_2 . Les représentations schématiques des images 27(a), (b) et (c) sont représentées figure 27(d), (e) et (f) respectivement, avec en jaune les NPs d'*Au*, en rouge les NPs de *Cu* pur, en orange les NPs composées d'*Au* et de *Cu* et en bleu la position des NPs après introduction de l' O_2 (ces zones correspondent à l'échantillon présenté planche 30 mais n'y apparaissent pas).

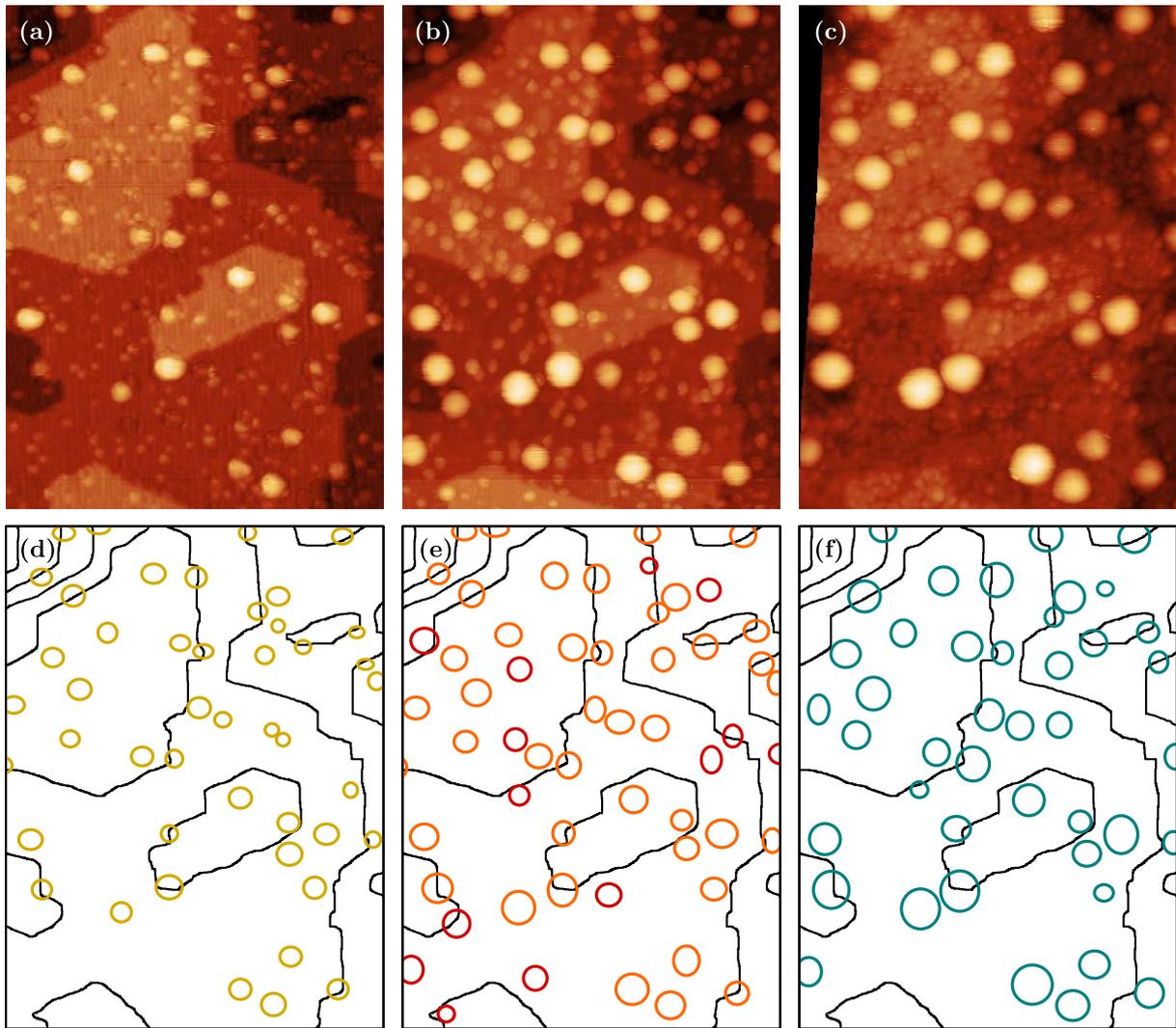


Figure 27 – Images STM $60 \times 78 \text{ nm}^2$ réalisées sur un échantillon à 370 K : (a) après évaporation d’Au, (b) après évaporation de Cu et (c) après introduction de 10^{-6} mbar d’ O_2 . Les images ont été corrigées des distorsions dues à la dérive thermique. Les schémas (d), (e) et (f) représentent la position des NPs présentes sur les images (a), (b) et (c) respectivement. Les cercles jaunes représentent les NPs d’Au, les cercles orange les NPs Au-Cu et les cercles rouges les NPs qui proviennent de renucléations pendant le dépôt de Cu et qui sont considérées comme étant de Cu pur. La position des NPs après introduction d’ O_2 est représentée en bleu.

Sur la figure 28(a) nous avons superposé les représentations schématiques des surfaces après dépôt de Cu (figure 27(e)) et après exposition à l’ O_2 (figure 27(f)). Cette représentation permet de visualiser la position et le type (Cu ou Au-Cu) des NPs disparues. Nous avons représenté les histogrammes de hauteur des NPs figure 28(b), (c) et (d) correspondant respectivement aux NPs d’Au, aux NPs après dépôt de Cu et aux NPs après exposition à l’ O_2 . Nous avons représenté en orange les NPs Au-Cu et en rouge les NPs de Cu pur sur les figures 28(c) et 28(d). Après le dépôts d’Au nous obtenons une densité de $1,9 \cdot 10^{12} \text{ NP.cm}^{-2}$ de NPs de $0,7 \text{ nm}$ de hauteur en moyenne. Le dépôt de Cu se

caractérisé par la croissance des NPs dont la hauteur augmente de 0,7 nm à 1,1 nm et par la renucléation de 15% de NPs de *Cu* pur dont la hauteur est comprise entre 0,6 et 1,3 nm. La composition moyenne obtenue à partir des volumes des NPs est $Au_{0,15}Cu_{0,85}$ mais peut varier beaucoup d'une NP à l'autre. Après introduction de 10^{-6} mbar d' O_2 65% des NPs de *Cu* se sont dissociées, contre 9% des NPs *Au-Cu*. A la différence de ce que nous avons observé figure 25, à température ambiante, le centre de la distribution des hauteurs de NPs ne se décale pas vers une valeur plus petite après introduction d' O_2 . On constate en revanche un élargissement de cette distribution et l'apparition de NPs plus grandes, ce qui peut être dû à un phénomène de mûrissement. Notre interprétation est que le *Cu* provenant des NPs qui se dissocient (celle composées très majoritairement de *Cu*) diffuse à la surface et se condense avec des NPs *Au-Cu* stables. Au contraire, à température ambiante le coefficient de diffusion du *Cu* après dissociation n'est pas suffisant pour qu'une partie significative de ces atomes s'agrège à des NPs plus stables.

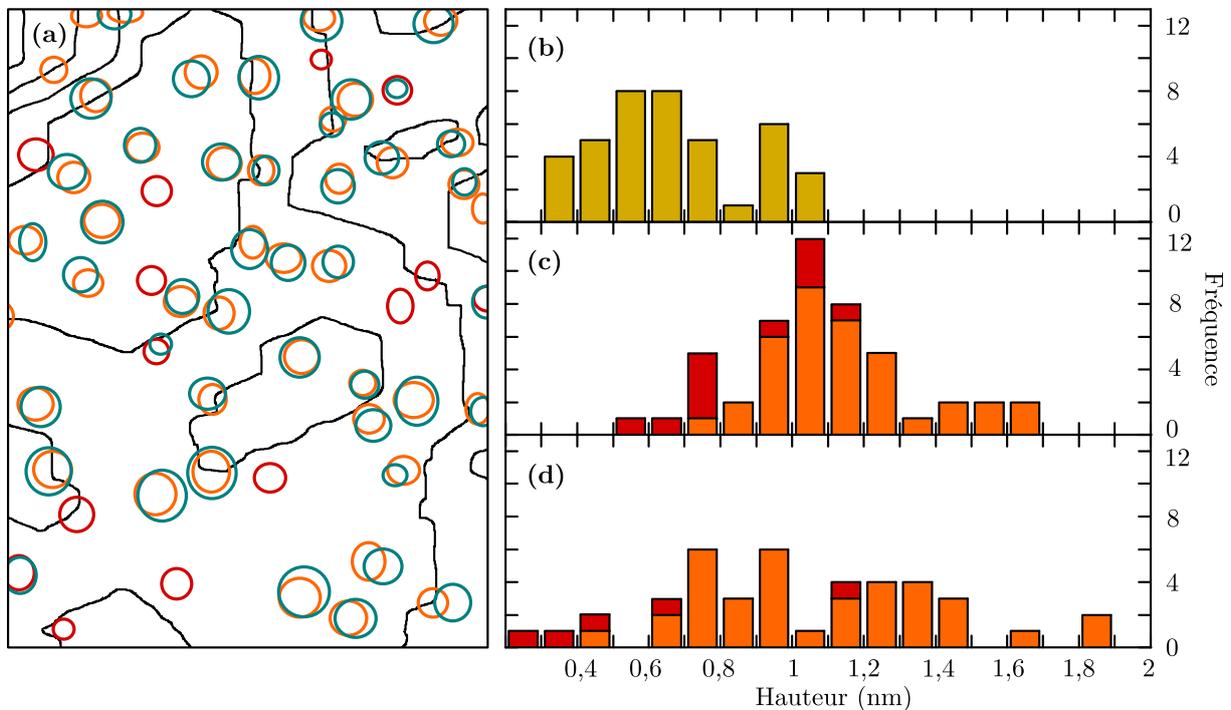


Figure 28 – (a) Superposition des représentations schématiques présentées figure 27(e) et (f). Les histogrammes (b), (c) et (d) ont été obtenus en mesurant la hauteur de NPs présentes sur les images (a), (b) et (c) de la figure 25 après dépôt d'au, de *Cu* et après introduction d' O_2 respectivement. Les barres jaunes représentent les NPs d'au, les barres rouges celles de *Cu* et les barres orange les NPs *Au-Cu*.

3.2.6 Conclusions intermédiaires sur l'évolution des NPs sous O_2

Le $TiO_2(110)$ est altéré par la présence d' O_2 :

- L' O_2 a pour effet de faire remonter en surface une partie des Ti^{n+} interstitiels des plans terminaux de la surface.
- Cet effet s'amplifie avec l'augmentation de la température, et à 455 K, la corrugation de la surface est de l'ordre de la hauteur des terrasses. A cette température la position des marches devient difficile à repérer

Les NPs de Cu évoluent à partir de 10^{-7} mbar d' O_2 :

- L'évolution se manifeste par une diminution de la taille des NPs jusqu'à leur disparition pour des températures $< 370K$ et un mûrissement des NPs à 455 K.
- Quand la taille des NPs diminue, la perte de hauteur en un temps donné est indépendante de la hauteur initiale des NPs.
- Les effets observés ne sont pas liés à des effets électroniques qui rendraient les NPs progressivement invisibles en STM.

Les NPs d' Au sont stables en présence d' O_2 :

- Les NPs ne sont pas significativement altérées par la présence d'oxygène pour des températures inférieures à 455 K. Cependant, à 455 K, les faibles modifications de la morphologie des NPs sont difficiles à observer en raison de l'altération du substrat sous O_2 .

Stabilisation des NPs de Cu par une faible proportion d' Au :

- A température ambiante une proportion de 5% d' Au dans des NPs $Au-Cu$ permet de stabiliser les NPs. Cet effet ne varie pas linéairement avec la composition et provient d'une interaction spécifique entre l' Au et le Cu qui permet de prévenir la diffusion du Cu en présence d' O_2 menant à la disparition des NPs.
- A température ambiante les NPs ayant moins de 5% d' Au se dissocient mais ne cèdent pas leurs atomes aux particules avoisinantes. A 370 K certaines NPs stables sous oxygène grandissent, ce qui peut signifier qu'elles captent une partie des atomes qui diffusent sur la surface.

3.3 Planche des expériences avec ombrage

Nous présentons figures 29, 30 et 31 une vue d'ensemble des expériences réalisées avec la méthode d'ombrage par la pointe présentée section 2.3.5.2 pour trois températures 293, 370 et 455 K . Sur chacune de ces planches nous avons représenté en haut à gauche une image STM $300 \times 300 \text{ nm}^2$ réalisée à l'intersection des zones ombrées pendant les dépôts d' Au et de Cu . Les quatre types de zone sont donc présents sur ces images : zone propres, zone comportant de NPs de Cu , zone comportant majoritairement des NPs $Au-Cu$ et zone comportant des NPs d' Au . Nous avons représenté en haut à droite une image STM $300 \times 300 \text{ nm}^2$ réalisée à la même position après introduction de 10^{-6} mbar d' O_2 .

Pour chacun des types de zones et à chaque étape de l'expérimentation, nous avons réalisé des images $80 \times 80 \text{ nm}^2$ afin d'avoir une meilleure résolution permettant de réaliser des mesures des NPs à l'aide de profils ou d'histogrammes. La méthode utilisée pour réaliser ces mesures est détaillée section 2.3.4.2. Les lignes correspondent au suivi d'une même position de la surface, et les colonnes à des traitements spécifiques des différentes surfaces. La première colonne correspond à l'état des différentes zones après le dépôt d' Au , la deuxième colonne correspond aux mêmes zones après le dépôt de Cu et les troisième et quatrième colonnes correspondent à l'état de la surface après introduction d'oxygène avec un facteur 10 entre les pressions des colonnes 3 et 4.

Les planches 32 et 33 résument une expérience que nous avons réalisée à température ambiante en utilisant la méthode d'ombrage par la pointe avec gradient détaillée section 2.3.5.3. L'objectif de cette expérience est d'obtenir une variation sur la composition des NPs sur une distance prédéterminée de l'échantillon. Nous avons représenté sur la planche 32 des images $150 \times 300 \text{ nm}^2$ après le dépôt d' Au , après de dépôt de Cu , et après introduction de 10^{-6} mbar d' O_2 . La zone d'ombrage pendant le dépôt d' Au s'étend du centre de la zone 6 (sur l'image du haut de la planche 32) au centre de la zone 1. L'image du centre représente la même position de la surface après un dépôt uniforme de Cu , l'image du bas représente cette surface après introduction de 10^{-6} mbar d' O_2 .

La planche 33 regroupe les images STM des 6 zones que nous avons repéré planche 32 par des numéros. La proportion moyenne d' Au sur les images croît avec le numéro de la zone : pas d' Au sur l'image 1 \rightarrow NPs Cu pur et maximum d' Au sur l'image 6 (4 % MC c'est à dire NPs $Au_{20}Cu_{80}$ en moyenne). Comme pour les planches 30 et 31 nous avons représenté pour chaque zone des images après dépôt d' Au (1^{ère} colonne), après dépôt de Cu (2^{ème} colonne) et après introduction de 10^{-7} et 10^{-6} mbar d'oxygène (3^{ème} et 4^{ème} colonnes respectivement).

3.3 Planche des expériences avec ombrage

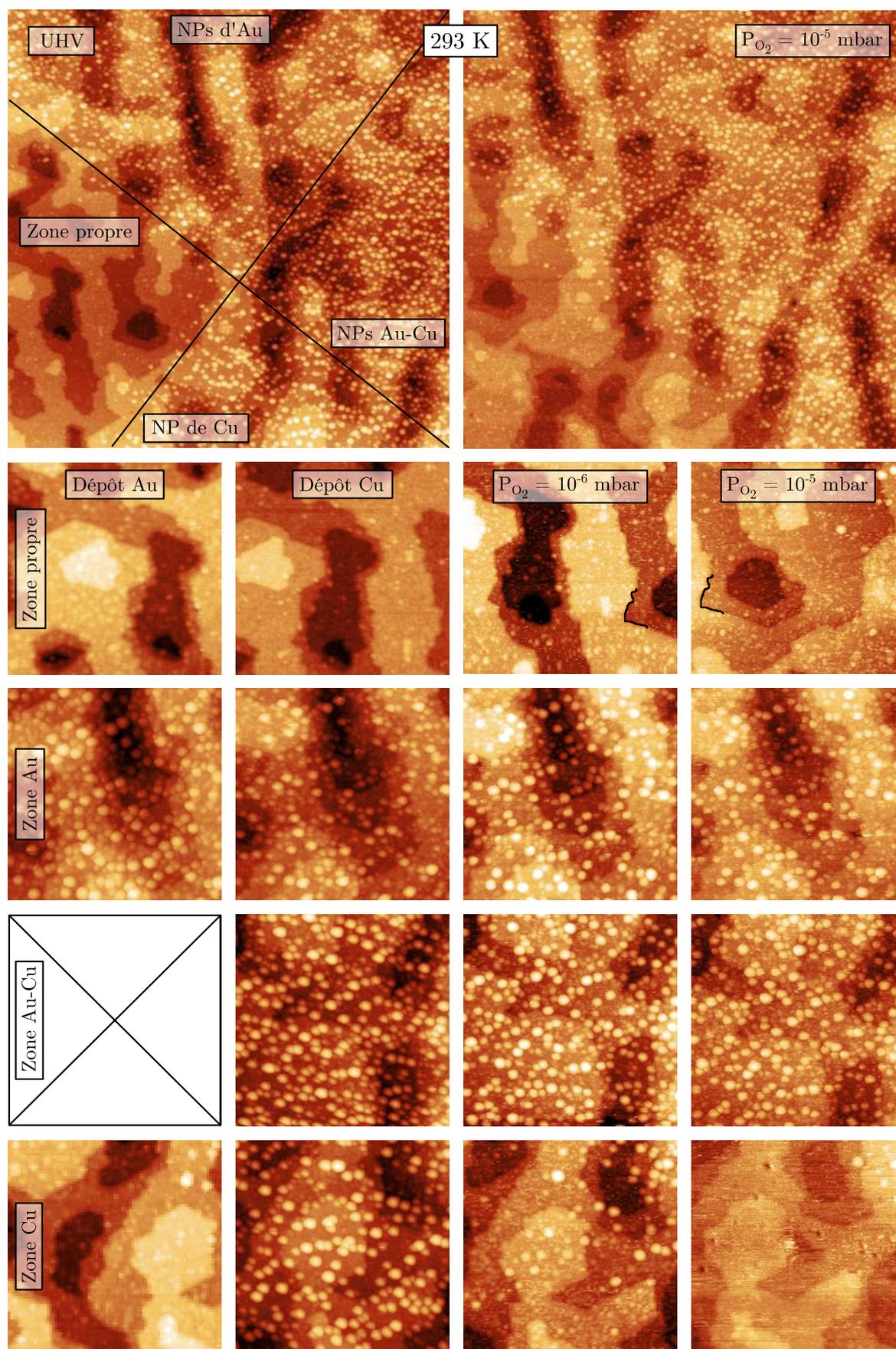


Figure 29 – *Expérience réalisée à 297 K avec la méthode d'ombrage.*

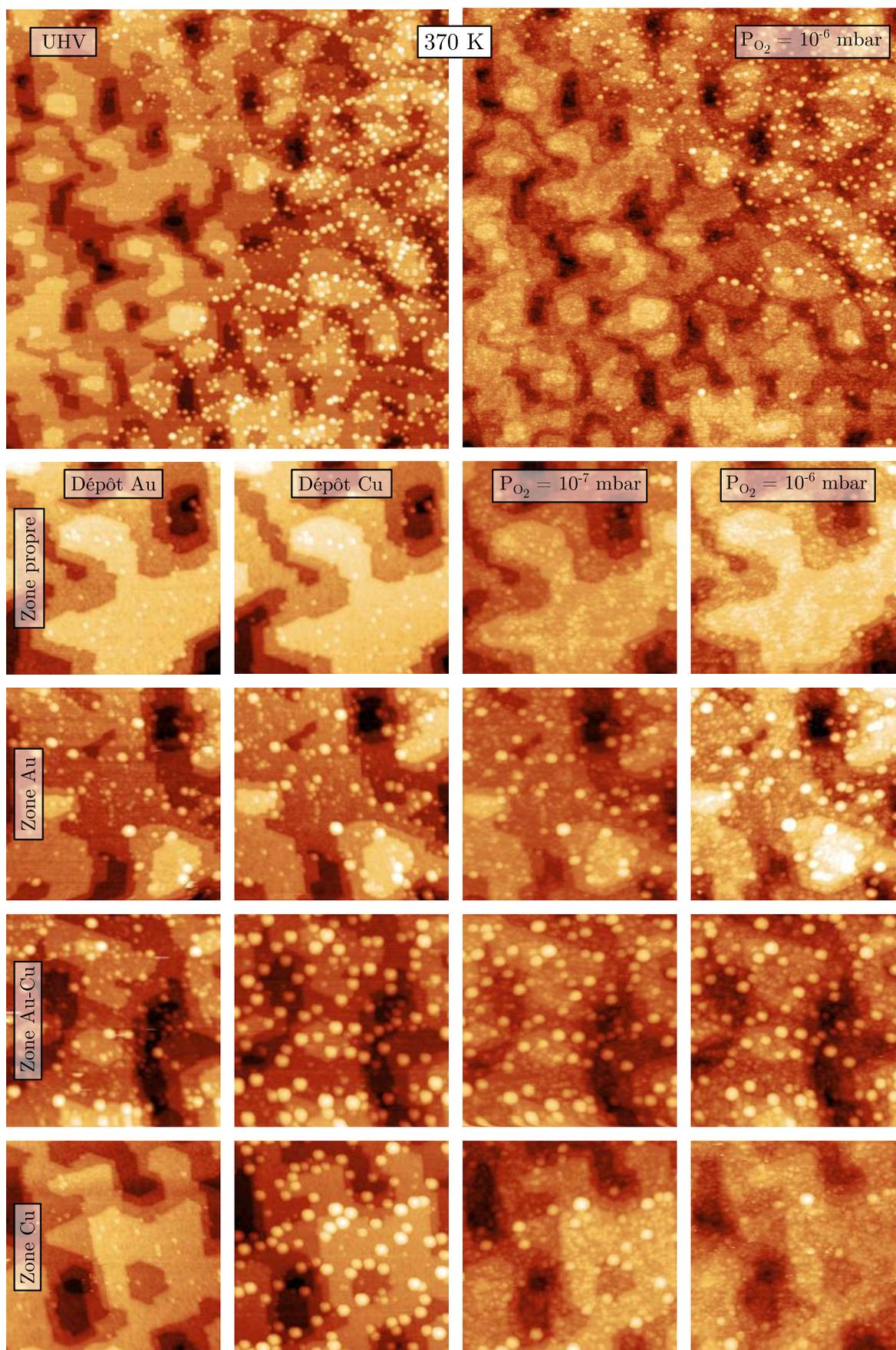


Figure 30 – *Expérience réalisée à 370 K avec la méthode d'ombrage.*

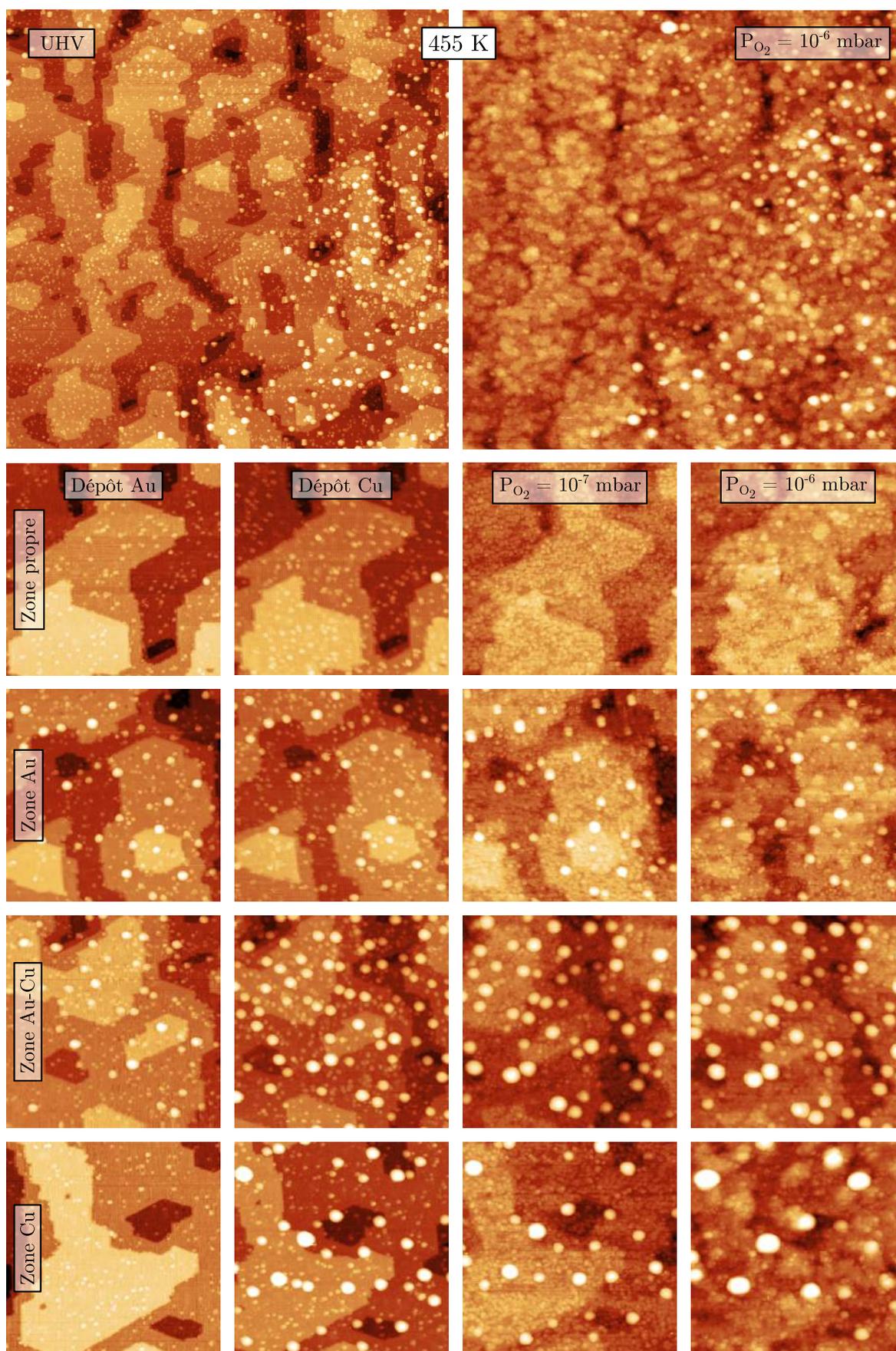


Figure 31 – *Expérience réalisée à 455 K avec la méthode d'ombrage.*

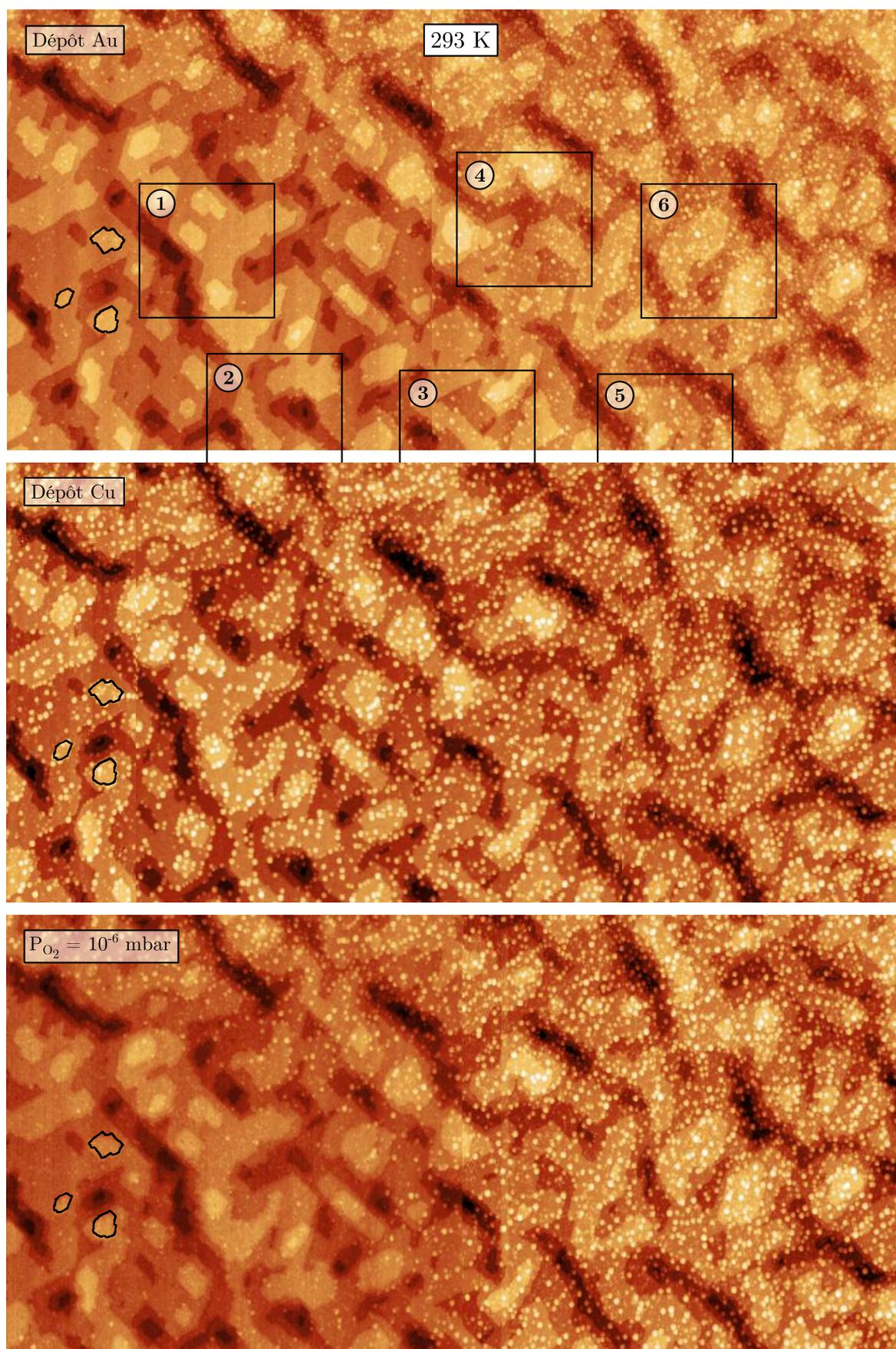


Figure 32 – *Expérience réalisée à 297 K avec la méthode d'ombrage avec gradient.*

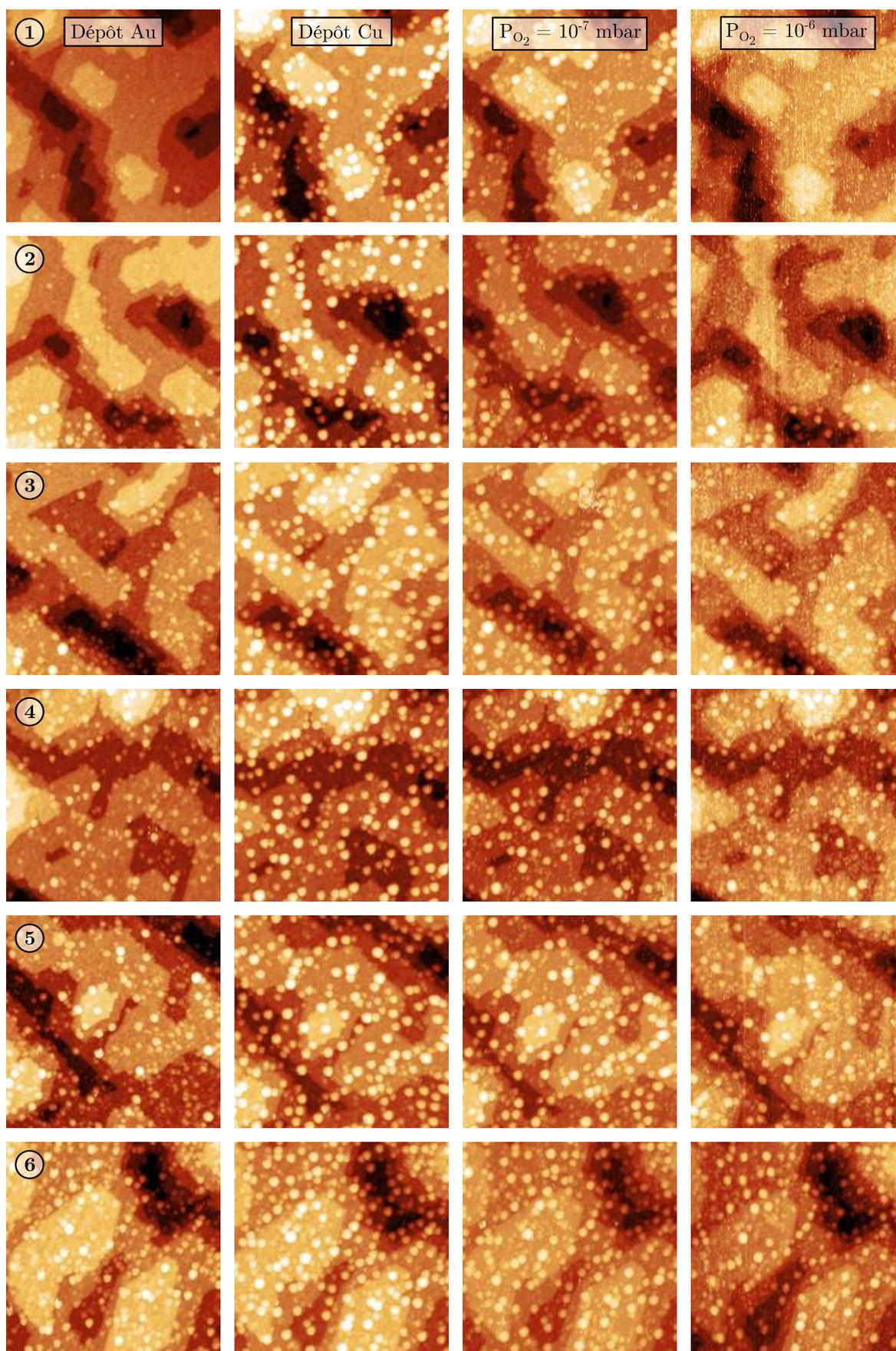


Figure 33 – Détails de la planche précédente

Chapitre 4

Etude GIXD

Sommaire

4.1	Dépôts successifs d’Au puis de Cu	128
4.1.1	Croissance de NPs d’Au	129
4.1.2	Dépôt de Cu sur Au/TiO ₂ (110)	134
4.2	Dépôts successifs Cu et Au	141
4.2.1	Croissance de NPs de Cu	141
4.2.2	Dépôt d’Au sur Cu/TiO ₂ (110)	143
4.3	Conclusions intermédiaires sur l’étude de la croissance des NPs par GIXD	149
4.4	Etude des NPs Cu sous O₂	150
4.5	Etude des NPs Au-Cu en environnement réactif	151
4.5.1	Introduction CO puis CO + O ₂	151
4.5.2	Introduction d’O ₂ puis CO	157
4.5.3	Etude quantitative de la ségrégation de Cu	159
4.6	Conclusions intermédiaires sur l’exposition à CO et O₂ de NPs de Cu et Au-Cu	162

Dans ce chapitre nous présentons les résultats que nous avons obtenus en diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXD). Comme dans la partie précédente nous nous sommes dans un premier temps intéressés à la structure des NPs d’*Au* et de *Cu*. Nous avons ensuite étudié les propriétés des NPs *Au-Cu* en reprenant la méthode de croissance présentée en STM. Nous avons enfin étudié l’évolution du système en environnement réactif, dans la même gamme de pression que les expériences présentées précédemment ($P_{tot} < 10^{-6}$ mbars).

La quasi totalité des résultats expérimentaux décrits dans ce chapitre est tirée des mesures de l’intensité diffusée par l’échantillon en fonction du vecteur de diffusion \mathbf{q} que l’on exprime dans le repère orthogonal de la maille réciproque de surface de *TiO*₂(110) :

$$\mathbf{a}'^* = \frac{2\pi}{0,295} = 21,3 \text{ nm}^{-1} \quad (4.1)$$

$$\mathbf{b}'^* = \mathbf{c}'^* = \frac{2\pi}{0,648} = 9,69 \text{ nm}^{-1} \quad (4.2)$$

$$\alpha'^* = \beta'^* = \gamma'^* = 90^\circ \quad (4.3)$$

Afin de simplifier la lecture de ce chapitre, un tableau synthétisant les conditions de croissance des échantillons étudiés est proposé au début de chaque sous section. Par exemple le tableau 4.1 récapitule les différents stades de préparation de l'échantillon *S1E2*. Ce tableau se lit de la façon suivante :

– a, : croissance de NPs 100 % *Au* par le dépôt de 0,72 *MC* d'*Au* sur un substrat à 573 *K*, sans recuit à la fin du dépôt.

– b, c : croissance de NPs *Au*₇₃*Cu*₂₇ par le dépôt de 0,20 *MC* de *Cu* sur l'échantillon décrit par la ligne précédente à température ambiante, suivi d'un recuit à 587 *K*.

– d, e : second dépôt de 0,49 *MC* de *Cu* sur l'échantillon à température ambiante pour aboutir à une composition de *Au*₅₂*Cu*₄₈ et suivi d'un recuit à 673 *K*.

Dans le tableau figurent également la ou les température(s) auxquelles les principales mesures ont été réalisées, ainsi que les figures se rattachant à cet échantillon. La méthode par laquelle nous déterminons les compositions est présentée dans la partie expérimentale section 2.2.

Echantillon	T _{dépôt} (K)	Dépôt	Composition	T _{recuit} (K)	P(mbar)	T _{mesure} (K)	Fig
<i>S1E2</i>	a	573	0,72 <i>MC</i> _{<i>Au</i>}	<i>Au</i> ₁₀₀		UHV	573
	b	RT	0,20 <i>MC</i> _{<i>Cu</i>}	<i>Au</i> ₇₃ <i>Cu</i> ₂₇		UHV	RT
	c			<i>Au</i> ₇₃ <i>Cu</i> ₂₇	587	UHV	RT
	d	RT	0,49 <i>MC</i> _{<i>Cu</i>}	<i>Au</i> ₅₂ <i>Cu</i> ₄₈		UHV	RT
	e			<i>Au</i> ₅₂ <i>Cu</i> ₄₈	673	UHV	RT

Table 4.1 – Récapitulatif des traitements effectués sur l'échantillon *S1E2* pour obtenir des NPs *AuCu*.

4.1 Dépôts successifs d' Au puis de Cu

Nous avons montré dans la partie STM qu'il est possible de faire croître des NPs *Au-Cu* bimétalliques (très majoritairement) avec des dépôts successifs en évaporant d'abord l'*Au* puis le *Cu*. Dans cette partie nous mettons en pratique cette méthode pour étudier la structure de NPs *Au-Cu*. Nous procédons par étape en étudiant la structure des NPs d'*Au* dans un premier temps, puis en observant l'évolution de cette structure pendant le dépôt de *Cu*.

4.1.1 Croissance de NPs d’Au

4.1.1.1 Bilan des synthèses

Echantillon		$T_{dépôt}$ (K)	Dépôt	Composition	T_{recuit} (K)	P(mbar)	T_{mesure} (K)	Fig
<i>S1E2</i>	a	573	0,72 MCAu	Au ₁₀₀		UHV	573	3
<i>S5E1</i>	a	388	0,87 MCAu	Au ₁₀₀		UHV	388	1,3
<i>S6E2</i>	a	415	0,62 MCAu	Au ₁₀₀		UHV	415	3
<i>S7E1</i>	a	373	0,79 MCAu	Au ₁₀₀		UHV	373	3
<i>S2E1</i>	a	566	0,35 MCAu	Au ₁₀₀		UHV	RT	3
<i>S2E2</i>	a	384	0,78 MCAu	Au ₁₀₀		UHV	RT	3

Table 4.2 – Récapitulatif des différents échantillons composés de NPs d’Au que nous avons synthétisé sous UHV et que nous avons mesuré en diffraction

Durant nos expériences sur la ligne de diffraction SixS, nous avons réalisé et étudié six échantillons de NPs d’Au sur $TiO_2(110)$. Nous avons fait varier les principaux paramètres de croissance pour obtenir différentes morphologies (différentes tailles notamment) de NPs d’Au. Ces paramètres à partir desquels nous influons sur la croissance sont principalement la température du substrat et la quantité de matière déposée. Nous avons regroupé dans le tableau 4.2 les paramètres de croissance des échantillons d’Au que nous avons réalisés, ainsi que les informations que nous avons extraites des ajustements par des courbes gaussiennes (représentées sur la figure 1) opérés sur les différents pics de réflexion $(111)_{anneau}$ et $(111)_{112}$. D’après la position de la gaussienne (q_{\parallel}) nous calculons le paramètre de maille moyen de la NP (a) et de sa largeur à mi-hauteur (w_{\parallel}) nous estimons la taille des NPs (\varnothing). La méthode avec laquelle nous avons obtenu ces grandeurs est détaillée dans le paragraphe suivant.

4.1 Dépôts successifs d' Au puis de Cu

<i>Ech</i>	$T_{dép}$ (K)	<i>Dépôt</i>	<i>Orientation</i>	q (nm ⁻¹)	a (nm)	w (nm ⁻¹)	<i>Taille</i> (nm)
<i>S2E1a</i>	566	0,35MC _{Au}	<i>Épitaxiées</i>	27,4	0,397	3,64	1,86
			<i>Non – épitaxiées</i>	27,8	0,391	5,5	1,23
<i>S6E2a</i>	373	0,37MC _{Au}	<i>Épitaxiées</i>	27,4	0,397	4,19	1,62
			<i>Épitaxiées</i>	27,7	0,393	4,23	1,6
		0,62MC _{Au}	<i>Non – épitaxiées</i>	27,7	0,392	4,43	1,53
<i>S1E2a</i>	573	0,69MC _{Au}	<i>Épitaxiées</i>	27,1	0,402	2,88	2,35
			<i>Non – épitaxiées</i>	27,7	0,392	3,55	1,91
<i>S2E2a</i>	384	0,78MC _{Au}	<i>Épitaxiées</i>	27,5	0,396	3,39	2
			<i>Non – épitaxiées</i>	27,6	0,395	3,84	1,77
<i>S7E1a</i>	367	0,78MC _{Au}	<i>Épitaxiées</i>	27,4	0,397	3,42	1,98
			<i>Non – épitaxiées</i>	27,6	0,395	3,78	1,8
<i>S5E1a</i>	447	0,63MC _{Au}	<i>Épitaxiées</i>	27	0,404	2,9	2,34
			<i>Épitaxiées</i>	27,3	0,399	3,57	1,9
		0,87MC _{Au}	<i>Non – épitaxiées</i>	27,4	0,398	3,33	2,03

Table 4.3 – Récapitulatif des échantillons de NPs d' Au synthétisés lors des expériences sur SixS. Pour chaque échantillon nous avons déterminé les caractéristiques de NPs épitaxiées et de NPs non orientées (voir dans le texte). Pour les échantillons *S6E2* et *S5E1* une mesure intermédiaire a été réalisée pendant le dépôt.

On peut déterminer, à partir des deux balayages de l'espace réciproque présentés sur la figure 1, les informations structurales – taille et paramètre de maille – pour un système composé de NPs orientées (112) et de NPs non orientées (comme c'est le cas pour les NPs d' Au).

4.1.1.2 Relations d'épitaxie

La composante dans le plan du signal diffusé dans la direction h par les NPs d' Au est généralement difficile à mesurer en raison de la proximité qui existe dans l'espace réciproque entre la réflexion (220) commune à toutes les épitaxies et la tache de Bragg (002) du substrat à $h = 2$ ($(\mathbf{q}_{220})_{Au}/(\mathbf{q}_{002})_{TiO_2} \approx 0,98$). Un problème identique se pose pour d'autres taches de certaines épitaxies. Dans la direction k , la tache (220)₀₀₁ est voisine de la tache de Bragg du substrat en $k = 4$ ($(\mathbf{q}_{220})_{Au}/(\mathbf{q}_{2\bar{2}0})_{TiO_2} \approx 0,89$). De même, les taches (220)₁₁₁ et (200)₀₀₁ sont respectivement voisines des taches de Bragg à $h = 1$, $k = 4$ et $h = 1$, $k = 2$ (la figure 17 page 68 permet de bien visualiser la position des taches dans le plan : avec la maille de l' Au la position des taches provenant des NPs coïncide avec les pics du substrat). Pour de faibles quantités d' Au évaporé, la mesure précise des positions, largeur et intensité de ces taches n'est pas possible.

On observe essentiellement des particules épitaxiées (111) et (112). Pour des dépôts à température ambiante, l'épitaxie (111) est majoritaire. Pour des dépôts effectués à des températures supérieures à 570 K l'épitaxie (112) est majoritaire. Ceci est en bon accord avec les observations faites par Lazzari et coll. [91] ainsi que Cosandey et coll. [77, 175].

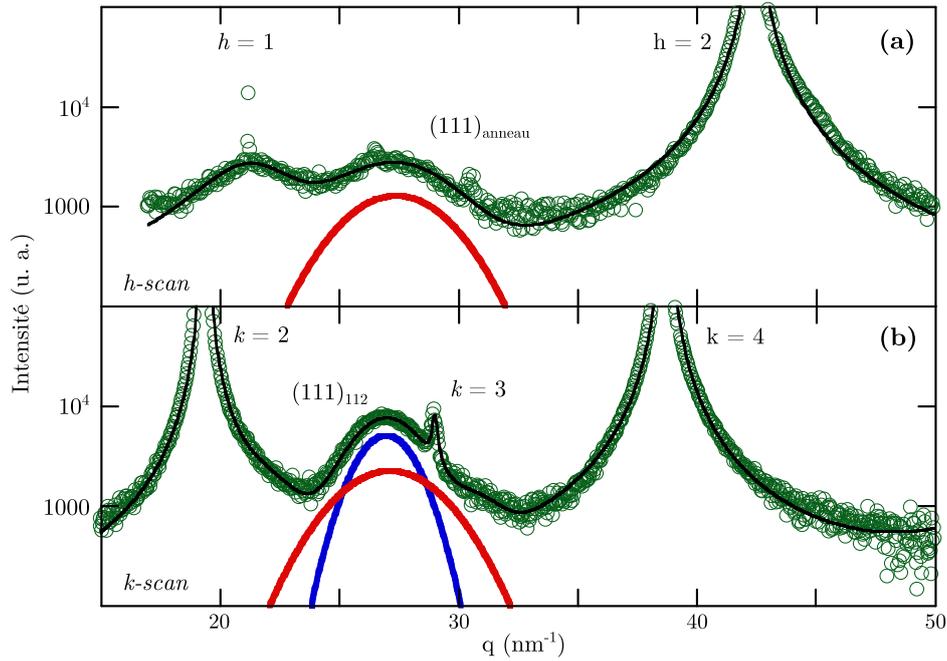


Figure 1 – Intensité diffusée radialement par l'échantillon S5E1 composé de NPs d'Au obtenues par le dépôt de $1,2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ sur un substrat à 447 K. Sur les deux courbes les points vert correspondent aux données expérimentales et la ligne noire, au résultat de l'ajustement incluant toutes les composantes (NPs et substrat). (a) Intensité diffusée dans la direction h pour $k = 0$ et $l = 0,05$: « h -scan». L'intensité diffusée par les plans $(111)_{\text{anneau}}$ de NPs non épitaxiées a été ajustée par une gaussienne dont la contribution est représentée en rouge. (b) Intensité diffusée dans la direction k pour $h = 0$ et $l = 0,05$: « k -scan». L'intensité diffusée par des plans $(111)_{112}$ de NPs épitaxiées (112) a été ajustée par deux gaussiennes : une représentant la contribution de l'anneau (rouge) et l'autre l'intensité diffusée par des NPs orientées (112) (bleue).

S'il ne fait aucun doute que les NPs épitaxiées sont de structure *cf*c, il n'en va pas de même pour les NPs non épitaxiées. En effet, des mesures de TEM sur des petites NPs ont montré qu'elles pouvaient avoir une structure icosaoédrique [192, 193]. Cette structure consiste en nanocristaux présentant des macles selon (111).

Pour déterminer s'il existe une différence structurale entre les NPs épitaxiées et non épitaxiées nous avons représenté le diagramme de diffraction de poudre des petites NPs non épitaxiées (en orange figure 2). Cette courbe a été obtenue en intégrant l'intensité diffusée dans un secteur angulaire de 15° du plan (hk) pour $l = 0,05$ ne contenant pas de pics de diffraction de NPs épitaxiées ou de TiO_2 . Les simulations pour trois NPs de tailles identiques mais de structures différentes [193, 194] de NPs ont été représentées sur la même figure. L'intensité diffractée par une assemblée de NPs dodécaédriques est présentée en rouge, par des NPs icosaoédriques en bleu, et par des NPs *cf*c de forme octaédrique tronquée en vert. Dans le cas l'octaèdre tronqué, la structure est cristalline et les positions des pics de diffraction décrivent bien les réflexions d'un réseau *cf*c telles qu'elles sont indexées sur la figure 4. L'icosaoèdre et le dodécaèdre présentent quant à eux des structures non-cristallines, constituées de petits domaines fortement déformés assemblés entre eux. La

longueur de cohérence pour ces NPs contenant plusieurs macles est par conséquent plus petite que celle d'une NP de même taille ayant une structure *fcc* (octaèdre tronqué). Cet effet est clairement visible sur les simulations du fait de l'élargissement des pics de diffraction dans le cas des structures icosaoédriques et dodécaédriques. Par ailleurs, l'absence de pic de diffusion au voisinage de la raie (200) est une caractéristique du diagramme de diffraction de ces NPs non-cristallines. Dans le cas de l'icosaèdre, la petite structure à 33 nm^{-1} ne s'observe pas expérimentalement en raison la présence d'une dispersion de tailles dans les populations étudiées.

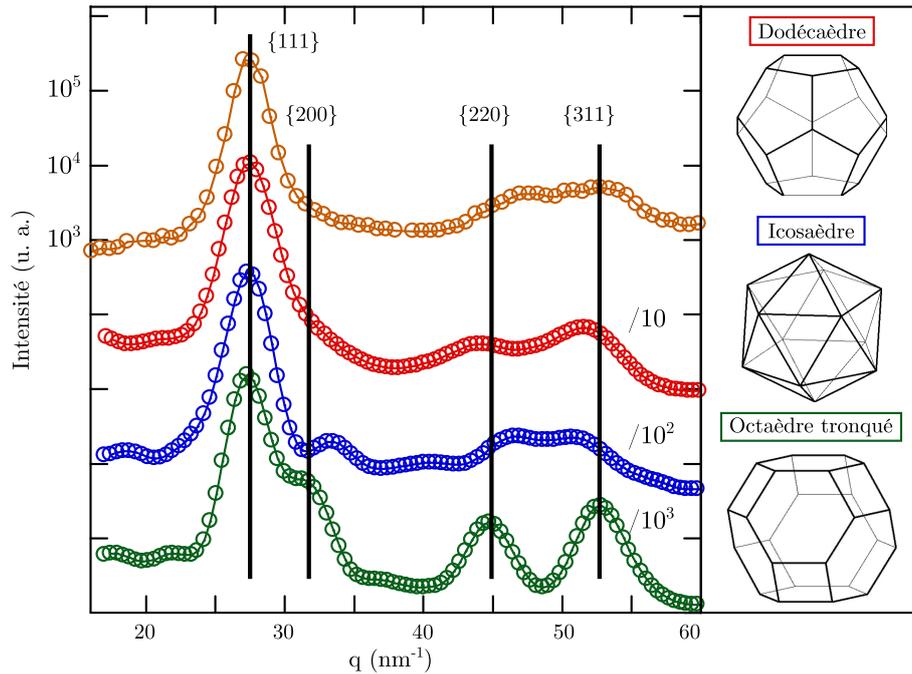


Figure 2 – Diagrammes de diffraction de poudre des NPs non-épitaxiées. La courbe expérimentale en orange a été obtenue en intégrant l'intensité diffusée dans un secteur angulaire de 15° du plan (hk) pour $l = 0,05$ ne contenant pas de pics de diffraction de NPs épitaxiées ou de TiO_2 . Les courbes rouge, verte et bleue sont des simulations des diagrammes de diffraction de poudre pour des NPs dodécaédriques, icosaédriques et octaédriques tronquées (maille *fcc*) respectivement. Les segments de droite noirs verticaux représentent la norme des moments transmis par les familles de plan 111, 200, 220, et 311 d'une maille *fcc* relaxée à partir de la valeur mesurée pour le pic (111).

Le diagramme expérimental des NPs non épitaxiées (représenté en orange sur la figure) indique clairement que les NPs ne sont pas *fcc* (absence de la raie 200). De plus, les intensités attendues pour les pics correspondant aux familles de plans 220 et 311 d'une maille *fcc* sont nettement plus intenses (la simulation courbe verte) que les contributions que nous avons mesurées. Ces observations nous laissent présager une transition NPs icosaédriques non-épitaxiées – NPs *fcc* épitaxiées en fonction la taille des NPs. Cependant une étude plus approfondie de cette transition serait nécessaire pour confirmer ce phénomène.

4.1.1.3 Evolution de la taille des NPs

Nous avons représenté figure 3(a) l'évolution du diamètre des NPs à la fin des dépôts en fonction de la quantité d'*Au*, et avons indiqué la température du substrat pendant la croissance au moyen de cercles dont le rayon augmente avec la température. On observe bien que la taille des NPs augmente avec la quantité déposée. A quantité déposée équivalente, on obtient également des tailles plus grandes lorsque la température du substrat est plus élevée. Néanmoins, la grande dispersion des points sur cette figure ne permet pas d'établir une analyse plus fine de la nucléation. Il faut noter que les paramètres que nous contrôlons et que nous avons représentés ne sont pas les seuls à avoir une influence importante sur la morphologie des NPs. Nous avons vu, en effet, que l'état de réduction du volume de *TiO₂*, ainsi que l'état de surface du substrat jouent un rôle majeur dans les phénomènes de nucléation croissance. Le rapport d'aspect *H/D* des NPs est à peu près de 0,7 conformément à ce qui a été observé par Lazzari et coll. [91].

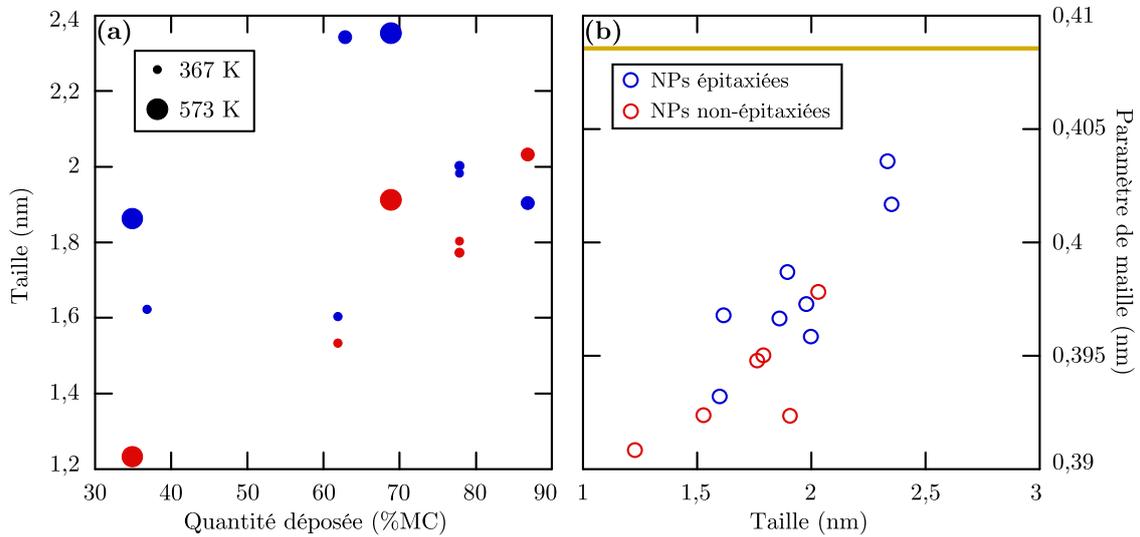


Figure 3 – (a) Représentation de la relation diamètre des NPs – quantité déposée. Le diamètre des cercles fait référence à la température du substrat pendant le dépôt comme indiqué dans le cartouche. (b) Représentation de la relation paramètre de maille – diamètre de NPs. Les points rouges représentent les mesures réalisées dans la direction *h* pour des NPs non épitaxiales (figure 1(a)). Les points bleus représentent les mesures réalisées dans la direction *k* pour des NPs épitaxiales (112) (voir figure 1(b)).

La corrélation entre la diminution du paramètre de maille des NPs et la diminution de leur taille peut s'expliquer par les effets de contraintes de surface et/ou d'interface plus importants pour les NPs de petites tailles. En effet, pour des NPs sphériques libres, la loi de Laplace relie directement la pression *P* à l'intérieur de la NP à la contrainte de surface σ et au rayon *R* de la particule :

$$P = \frac{2\sigma}{R} \quad (4.4)$$

Le module de compressibilité permet ensuite de relier la variation de paramètre de maille à P :

$$P = -3K \frac{\Delta a}{a} \quad (4.5)$$

On en déduit que

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{2}{3K} \frac{\sigma}{R} \quad (4.6)$$

Pour l'Au, $K = 0,22 \cdot 10^{12} \text{ N.m}^{-2}$. L'ajustement des points expérimentaux par l'équation 4.6 permet d'obtenir $\sigma = 7 \text{ J.m}^{-2}$. Nous obtenons un résultat très différent de celui obtenu par Mays et al. [195]. En effet, pour des NPs d'Au déposées sur carbone amorphe, la contraction du paramètre de maille mesurée pour des NPs de taille similaire aux nôtres est bien plus faible, de l'ordre de 0,3 %. Aussi, en appliquant les formules écrites au-dessus, la valeur de la contrainte de surface obtenue est beaucoup plus faible : $1,2 \text{ J.m}^{-2}$. Cette valeur est d'ailleurs plus faible que celle de $3,1 \text{ J.m}^{-2}$ obtenue plus tard par Solliard and Flueli [196] ou de celle de $2,4 \text{ J.m}^{-2}$ estimée à partir de la mesure des relaxations de surfaces vicinales [197]. Ces dernières valeurs expérimentales sont elles-même en bon accord avec les valeurs théoriques calculées pour les surfaces d'Au : $3,3 \text{ J.m}^{-2}$ [198], $2,6 \text{ J.m}^{-2}$ [199], ou $2,8 \text{ J.m}^{-2}$ [200]. Nos résultats montrent sans doute que le substrat apporte une contribution non négligeable à la variation du paramètre de maille des NPs via la contrainte interfaciale. Il est toutefois surprenant de ne pas mesurer de différences significatives entre particules épitaxiées ou non sur la mesure du paramètre de maille en fonction de la taille.

4.1.2 Dépôt de Cu sur Au/TiO₂(110)

4.1.2.1 Incorporation du Cu par les NPs d'Au

Echantillon		T _{dépôt} (K)	Dépôt	Composition	T _{recuit} (K)	P(mbar)	T _{mesure} (K)	Fig
S1E2	a	573	0,72 MCAu	Au ₁₀₀		UHV	573	10
	b	RT	0,20 MCCu	Au ₇₃ Cu ₂₇		UHV	RT	10
S6E2	a	415	0,62 MCAu	Au ₁₀₀		UHV	415	10
	b	415	0,79 MCCu	Au ₃₈ Cu ₆₂		UHV	415	10
S7E1	a	373	0,79 MCAu	Au ₁₀₀		UHV	373	9,10
	b	373	2,0 MCCu	Au ₂₃ Cu ₇₇		UHV	373	9,10

Table 4.4 – Récapitulatif des traitements effectués sur les échantillons S1E2, S6E2 et S7E1 dans l'étude de l'évolution de la structure de NPs d'Au pendant le dépôt de Cu.

Dans ces expériences, nous avons analysé par GIXD l'effet de l'ajout de Cu sur un dépôt initial d'Au/TiO₂(110), pour différentes conditions expérimentales. La structure des

NPs d'*Au* (taille, paramètre de maille et épitaxies) a été déterminée avant de procéder à l'évaporation de *Cu* (voir partie précédente). Nous avons mesuré l'intensité diffusée par l'échantillon au cours du dépôt de *Cu* en fonction de k pour $h = 0$ et $l = 0,05$. La figure 4 représente l'évolution de la réflexion $(111)_{112}$ pour l'échantillon S7E1 présenté dans le tableau 4.4. La courbe du bas représente le signal diffusé par des NPs d'*Au* pur. Les pics intenses pour $k = 2$ et $k = 4$ proviennent du substrat. Le pic en $k \approx 2,8$ provient de plans $(111)_{112}$ des NPs d'*Au*. La série de courbes de bas en haut correspond à des mesures répétées au cours du dépôt de *Cu*, à intervalle régulier de 10 minutes environ. A partir de ces mesures, on peut obtenir l'évolution du paramètre de maille moyen des NPs en supposant que leur structure est conservée. Nous discuterons ultérieurement la validité de cette hypothèse.

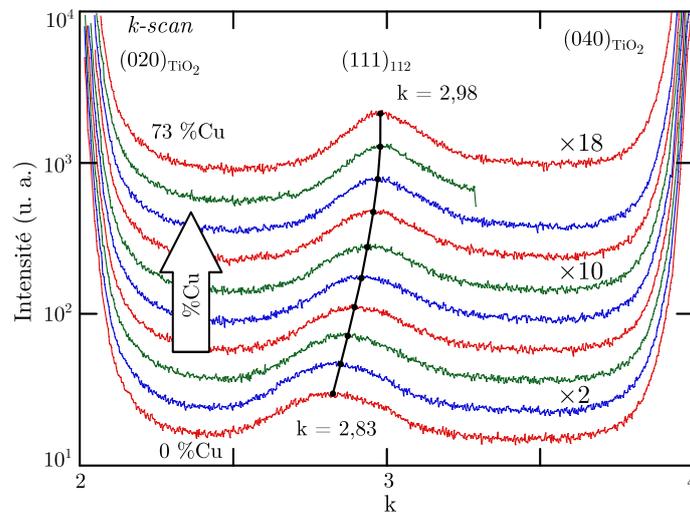


Figure 4 – Mesure de l'intensité diffusée dans la direction k pendant le dépôt de *Cu* sur des NPs d'*Au*. La courbe rouge en bas correspond au signal mesuré pour des NPs d'*Au* et le signal rouge en haut à des NPs $Au_{27}Cu_{73}$. Les segments de droite noirs représentent l'évolution du centre du pic $(111)_{112}$ de NPs bimétalliques. Le décalage progressif mesuré correspond à une diminution du paramètre de maille des NPs.

La figure 5 représente l'évolution du paramètre de maille moyen des NPs épitaxiées (112) (a) et non-épitaxiées (b) en fonction de la fraction atomique de *Cu* pendant le dépôt. Nous avons représenté en noir le paramètre de maille de volume de l'alliage *Au-Cu* en fonction de la fraction atomique de *Cu*. Nous constatons dès le début du dépôt une évolution du paramètre de maille vers des valeurs plus faibles. Cela démontre que le *Cu* interagit rapidement avec les NPs d'*Au*, puis qu'une évolution est visible dans l'intervalle de temps qui sépare deux mesures. Nous avons déjà observé par STM que les atomes de *Cu* diffusent à la surface du TiO_2 pour s'incorporer aux NPs d'*Au* existantes. Deux hypothèses peuvent expliquer la variation de paramètre de maille observée. Soit le *Cu*, en surface induit des contraintes de compression sur l'*Au*, soit le *Cu* s'incorpore dans la NPs et s'allie. Les effets observés sont bien plus importants que ceux discutés précédemment. On ne s'attend pas à obtenir de telles variations de contraintes de surface lors de la croissance d'un métal sur un autre. A l'inverse, les effets observés sont compatibles avec la formation d'un alliage à l'intérieur de la NP. Ce type de formation de nanoalliage *Au-Cu* a déjà été

observé en TEM pour des NPs initialement d' Au déposées sur carbone amorphe [201,202]. Que ce soit pour des NPs épitaxiées ou non, nous mesurons un paramètre de maille plus faible que celui du volume en début d'incorporation du Cu. Ceci peut être expliqué par la contribution supplémentaire des contraintes de surface que nous avons évoquées dans la sous-section précédente. Cette tendance s'atténue à mesure que la fraction atomique de Cu augmente notamment en raison de la croissance des NPs. Cet effet d'atténuation peut aussi être dû à une contraction moindre du paramètre de maille pour l'alliage que pour l' Au pur, mais nous ne disposons pas de suffisamment de données expérimentales pour déterminer le paramètre de maille relatif en fonction de la taille des NPs Au-Cu pour plusieurs compositions.

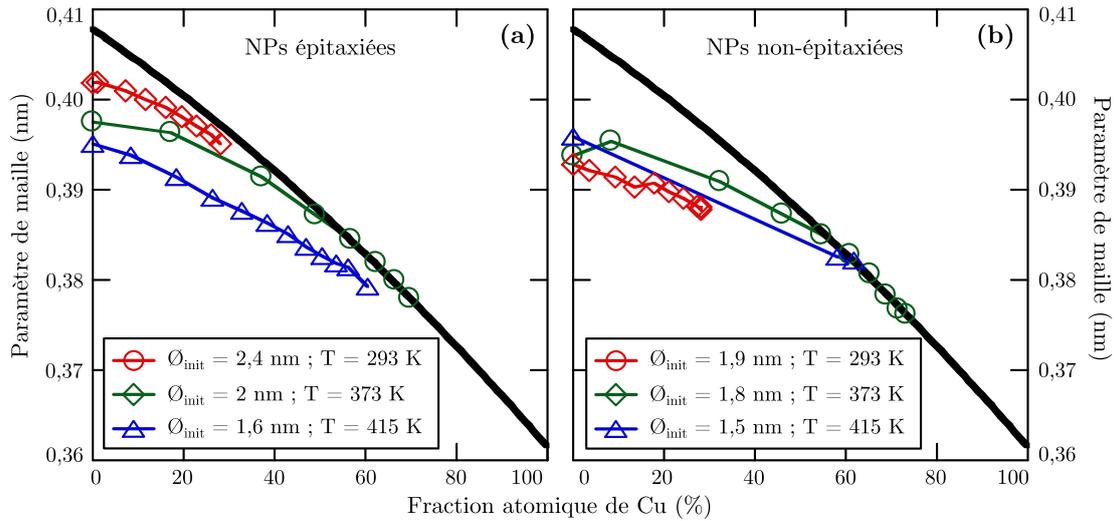


Figure 5 – Evolution du paramètre de maille des NPs pendant le dépôt de Cu sur des NPs d' Au correspondant au passage de l'étape a à l'étape b des échantillons S1E2, S6E2 et S7E1 respectivement en rouge, bleu et vert. Le paramètre de maille des NPs épitaxiées (a) a été mesuré à partir de la réflexion $(111)_{112}$ mesurée sur le k-scan (voir figure 4). Le paramètre de maille des NPs non épitaxiées (b) a été déterminé à partir de la réflexion $(111)_{\text{anneau}}$ présente sur le h-scan. La courbe noire représente l'évolution de la maille de volume de l'alliage Au-Cu avec la fraction atomique déterminée expérimentalement [201]. Les tailles de NPs données dans le cartouche correspondent à la taille des NPs d' Au avant dépôt de Cu et les températures correspondent à celles du substrat pendant le dépôt.

Sur la figure 5(b), les trois courbes correspondant à trois échantillons différents sont semblables. Cela est dû au fait que les diamètres de particules non épitaxiées sont toujours du même ordre de grandeur, indépendamment des conditions de synthèse. Les NPs non épitaxiées ne sont initialement pas cristallisées selon une structure *cfc*. Nous constatons cependant qu'elles incorporent du Cu au même taux approximativement que les NPs épitaxiées. Cette incorporation ne permet cependant pas d'orienter majoritairement les NPs : le signal de l'anneau ne diminue pas au cours du dépôt. Le dépôt ne permet pas non plus aux NPs de cristalliser en structure *cfc* car nous n'observons pas d'anneaux pour des moments transmis par des plans 200, 220 et 311 dont le ratio d'intensité (entre 111 et 200 par exemple) correspondrait à un diagramme de poudre *cfc*. Nous conservons donc une certaine proportion de NPs non cristallines. Ces NPs sont susceptibles de s'allier et de

grossir avec le dépôt de *Cu* sans cristalliser ni s'orienter. Nous avons émis l'hypothèse à la fin de la section 4.1.1.2 qu'il existe une transition NPs icosaédriques non orientées – NPs *cfc* épitaxiées qui s'opère pendant la croissance des NPs pur *Au* avec l'augmentation de la taille des NPs. Il semble ici que l'ajout de *Cu* ne permette pas d'orienter davantage les NPs car l'anneau conserve son intensité au cours du dépôt de *Cu*. On remarque par exemple sur la représentation isométrique de la figure 16 page 65 que l'anneau de diffraction de NPs non-orientées est relativement homogène et intense par rapport aux autres taches de diffraction. Cela signifie que la proportion des NPs non-orientées est importante. Il est cependant difficile de donner une estimation quantitative de cette proportion.

4.1.2.2 Effet d'un recuit - ordre chimique

Echantillon		T _{dépôt} (K)	Dépôt	Composition	T _{recuit} (K)	P(mbar)	T _{mesure} (K)	Fig	
S1E2	a	573	0,72 MCAu	Au ₁₀₀	587	UHV	573		
	b	RT	0,20 MCCu	Au ₇₃ Cu ₂₇		UHV	RT		6(a)
	c			Au ₇₃ Cu ₂₇		UHV	RT		6(a)
	d	RT	0,49 MCCu	Au ₅₂ Cu ₄₈	UHV	RT	6(b)		
	e			Au ₅₂ Cu ₄₈	673	UHV	RT		6(b)
S6E2	a	415	0,62 MCAu	Au ₁₀₀	623	UHV	415		
	b	415	0,79 MCCu	Au ₃₈ Cu ₆₂		UHV	415		6(c)
	c			Au ₃₈ Cu ₆₂		UHV	RT		6(c)

Table 4.5 – Présentation des différents traitements réalisés sur les échantillons S1E2 et S6E2 afin d'étudier l'effet d'un recuit sur la structure des NPs. L'échantillon S1E2 a fait l'objet de deux recuits successifs entre lesquels un dépôt de Cu a été réalisé. L'échantillon S6E2 a été obtenu par dépôts successifs d'Au et de Cu puis recuit.

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'effet d'un recuit sur les populations de NPs. L'objectif des mesures est d'étudier les phénomènes de mûrissement et de mise en ordre chimique à l'intérieur des NPs.

Nous présentons figure 6 les *h-scans* avant et après recuit pour trois compositions : Au_3Cu , $AuCu$ et une autre s'approchant de Cu_3Au . Nous avons constaté l'apparition du pic d'ordre chimique $(110)_{commun}$ après recuit, uniquement pour l'échantillon présenté figure 6(b) (courbe bleue pour $\mathbf{q} \approx 22 \text{ nm}^{-1}$).

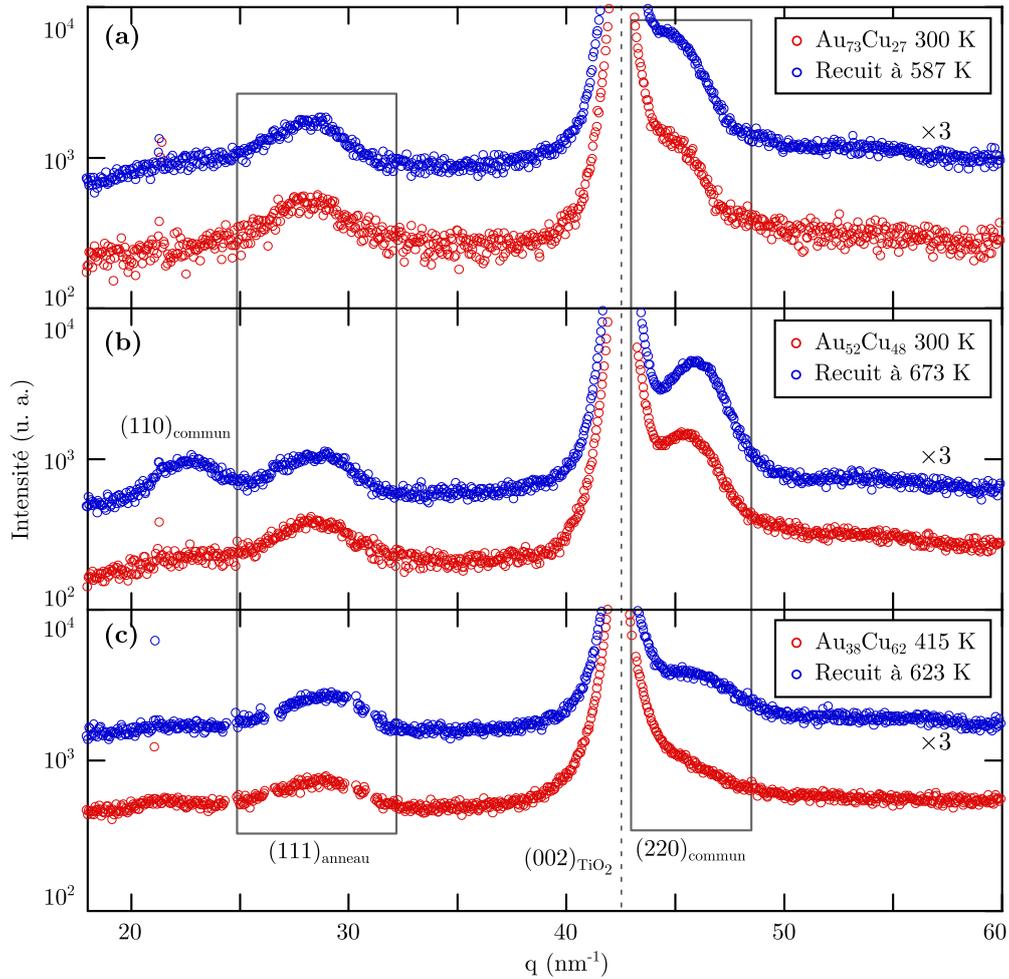


Figure 6 – Intensité mesurée radialement dans la direction h pour les échantillons S1E2 et S6E2 avant recuit (rouge) et après recuit (bleu). La figure (a) représente l'échantillon S1E2 aux stades b et c. La figure (b) représente l'échantillon S1E2 aux stades d et e. La figure (c) représente l'échantillon S6E2 aux stades c et d. Les compositions des échantillons pour les figures (a), (b) et (c) sont respectivement de $Au_{73}Cu_{27}$, $Au_{52}Cu_{48}$ et $Au_{38}Cu_{62}$. Nous mesurons sur chaque scan les réflexions $(111)_{anneau}$ provenant de NPs non épitaxiées et $(220)_{commun}$ communes à toutes les épitaxies.

Nous présentons tableau 4.6 l'évolution des paramètres déduits des réflexions $(111)_{anneau}$ et $(220)_{commun}$ liés au recuit. Pour chaque pic, les paramètres mesurés sont le paramètre de maille, la taille et l'intensité intégrée, respectivement déduits de la position, de la largeur à mi-hauteur et de l'aire de l'ajustement gaussien. Nous avons reporté dans le tableau 4.6 pour chaque paramètre de chaque pic le rapport après/avant recuit. L'intensité intégrée (dans une direction) de chaque réflexion augmente après le recuit température ambiante. L'échantillon pour lequel la variation est la plus grande est celui contenant le plus d' Au . Il s'agit également de celui pour lequel le dépôt d' Au a été réalisé à température ambiante, les deux autres dépôts d' Au ayant été soit été réalisés à 415 K, soit ayant subi un recuit intermédiaire. En l'absence de mesures plus complètes, il est difficile de déterminer avec certitude l'origine de l'augmentation d'intensité observée.

De façon cohérente, la largeur mesurée décroît avec le recuit. Il est cependant difficile de différencier par des mesures de diffraction si l'évolution de la largeur d'un pic de diffraction est due à une évolution de la taille réelle des NPs (par mûrissement ou coalescence par exemple) ou à une amélioration de l'ordre cristallin dans les NPs. Les deux phénomènes peuvent aussi se produire simultanément. La seule diminution de taille visible après recuit a été observée pour le pic $(220)_{commun}$ de l'échantillon $Au_{38}Cu_{62}$ (tableau 4.6, 5^{ème} ligne 6^{ème} colonne). Il faut considérer ici que le rapport signal/bruit du pic $(220)_{commun}$ avant recuit (courbe rouge figure 6(c)) est très faible et que le pic se trouve à proximité d'un pic de Bragg du substrat. Il est difficile de quantifier l'incertitude sur la largeur à mi-hauteur dans ces conditions et nous ne pouvons pas conclure que les NPs ont réellement diminué en taille et/ou en ordre cristallin avec le recuit.

Nous constatons pour la plupart des échantillons une diminution du paramètre de maille avec le recuit (tableau 4.6 colonnes 2 et 5). Ceci peut être attribué au fait que la composition des NPs n'est pas parfaitement homogène dans toute la NP après la phase de croissance et que la concentration de Cu peut être légèrement plus importante dans la coquille de la NP que dans le cœur. Le recuit tend à homogénéiser la composition dans toute la NP par l'incorporation de l'excédent de Cu de la surface en comparaisons de la composition moyenne de l'échantillon. Une autre explication possible est que de petites NPs de Cu qui nucléent pendant le dépôt disparaissent au profit des NPs $Au-Cu$ lors du recuit. La quantité de Cu incorporée pendant le recuit peut être relativement importante. En effet, pour du pic $(220)_{commun}$ de l'échantillon $Au_{52}Cu_{48}$ ($a_{220}^{recuit}/a_{220}^{RT} = 0,989$), la valeur du paramètre de maille passe de $0,391\text{ nm}$ à $0,389\text{ nm}$. Cette diminution de paramètre de maille correspond au passage d'une composition $Au_{58}Cu_{42}$ à une composition $Au_{48}Cu_{52}$ (compositions déterminées à partir des valeurs de paramètre de maille volume pour l'alliage $Au-Cu$ [111], la composition réelle, donnée dans le tableau 4.5, a elle été déterminée par RBS).

Composition	$(111)_{anneau}$			$(220)_{commun}$		
	Rapport maille	Rapport taille	Rapport intensité	Rapport maille	Rapport taille	Rapport intensité
$Au_{73}Cu_{27}$	1,00	1,04	3,64	0,986	1,21	4,74
$Au_{52}Cu_{48}$	0,995	1,01	1,46	0,989	1,21	1,53
$Au_{38}Cu_{62}$	0,988	1,17	1,06	0,987	0,898	1,36

Table 4.6 – *Rapports après/avant recuit des paramètres (paramètre de maille, taille et intensité intégrée) mesurés pour les réflexions $(111)_{anneau}$ et $(220)_{commun}$ à partir des scans représentés figure 6.*

L'apparition de l'ordre chimique après un recuit n'a été observée que pour un seul échantillon (pic $(110)_{commun}$ courbe bleue figure 6(b)) de composition proche de $AuCu$. Il est étonnant d'observer un ordre chimique pour des NPs de si petite taille. Des mesures de TEM sur des NPs $Au-Cu$ de tailles similaires déposées sur carbone amorphe ou MgO montrent que celles-ci ne sont pas ordonnées [120]. Des mesures similaires sur carbone amorphe pour la composition $AuCu_3$ permettent de constater que les NPs s'ordonnent pour des tailles supérieures à 10 nm [202]. La mise en ordre observée sur $TiO_2(110)$ pour-

rait être reliée à l'interaction entre les NPs et le substrat. Il n'est pas possible d'affirmer que seul l'alliage $AuCu$ $L1_0$ peut être obtenu avec un recuit dans le cas de NPs de taille inférieur à 2 nm , compte tenu du nombre limité de données dont nous disposons. Des expériences complémentaires peuvent être faites pour déterminer s'il est possible d'obtenir l'ordre $L1_2$ pour les compositions Au_3Cu et $AuCu_3$ pour des NPs de taille comparables aux nôtres, en optimisant notamment la phase de redescende en température.

4.2 Dépôts successifs Cu et Au

Echantillon		$T_{\text{dépôt}}$ (K)	Dépôt	Composition	T_{recuit} (K)	P (mbar)	T_{mesure} (K)	Fig
S6E1	a	460	0,14 MCCu	Cu_{100}		UHV	RT	^{11bis,12}
	b	RT	1,1 MCAu	$Au_{86}Cu_{14}$		UHV	RT	12,13
	c			$Au_{86}Cu_{14}$	680	UHV	680	12,13

Table 4.7 – Récapitulatif des traitements effectués sur l'échantillon S6E1 pour obtenir un système composé de grosses NPs de Au-Cu faiblement alliées et de petites NPs d'Au. L'ensemble a été recuit à 680 K après la croissance.

De façon symétrique aux expériences de microscopie tunnel, nous avons réalisé l'étude de NPs $Au-Cu$ obtenues par des dépôts successifs de Cu puis d' Au (menant à la renucléation de NPs pur Au pendant le second dépôt voir chapitre 3 section 3.1.3). afin d'accentuer l'effet attendu, nous avons déposé le Cu sur un substrat à 460 K pour faire croître des NPs de Cu de plus grande taille (en comparaison des NPs d' Au étudiées précédemment), espacées les unes des autres. Nous avons ensuite déposé l' Au à une température inférieure afin de faire nucléer un nombre important de petites NPs d' Au pur pendant la seconde phase du dépôt. Cette méthode permet d'obtenir un échantillon dont les deux types de NPs ($Au-Cu$ et Au pur) diffusent suffisamment d'intensité pour être mesurée en GIXD. Enfin, nous avons chauffé le système pour étudier les phénomènes de diffusion des différents métaux à la surface de l'échantillon et dans les NPs. Cette expérience est la seule qui nous a amenés à étudier en GIXD la croissance de NPs de Cu (notre but étant de synthétiser des NPs $Au-Cu$ nous nous sommes focalisés sur les dépôts Au puis Cu). C'est pour quoi l'étude structurale de la croissance du Cu sur $TiO_2(110)$ n'est pas aussi complète que celle réalisée l' Au .

4.2.1 Croissance de NPs de Cu

Nous avons mesuré l'intensité diffusée par l'échantillon S6E1a dans les directions de référence (figure 7), après le dépôt de $0,14\text{ MC}$ ($2,4 \cdot 10^{14}\text{ at.cm}^{-2}$) de Cu sur un substrat à 460 K .

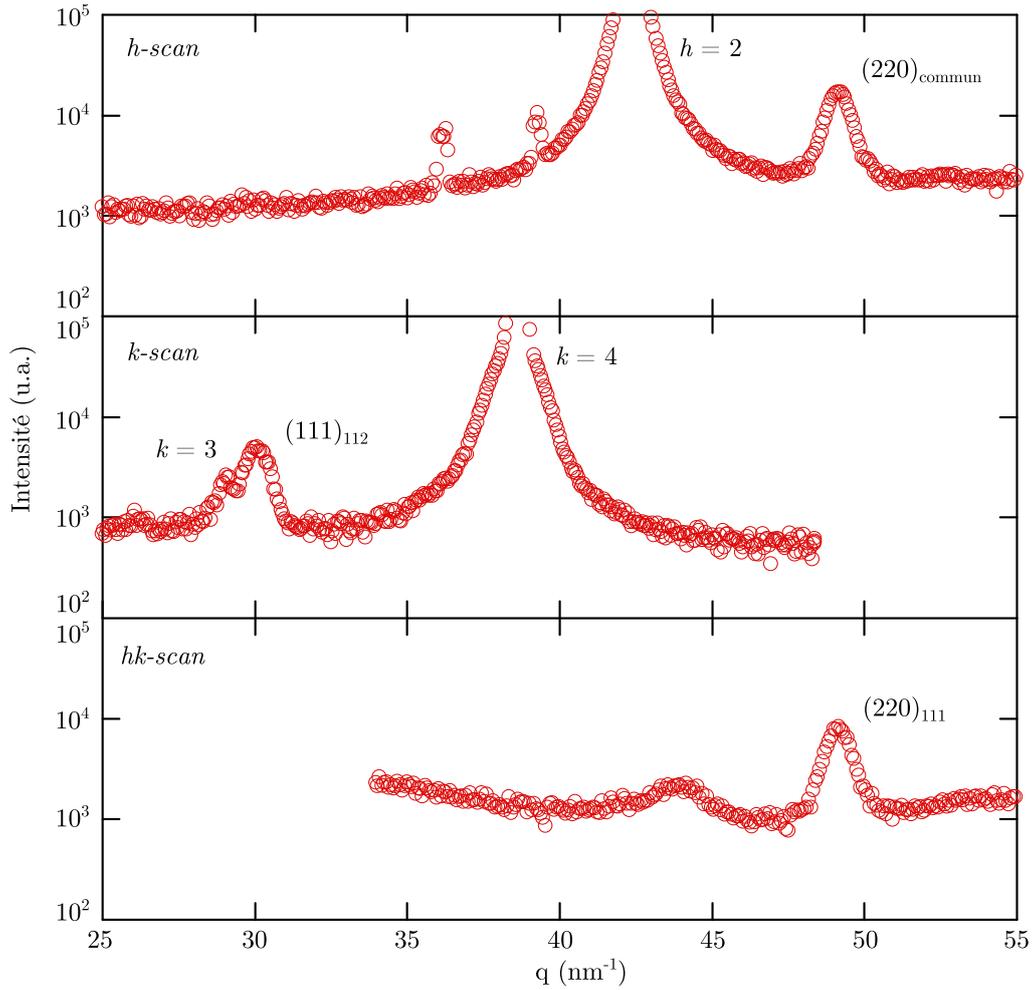


Figure 7 – Scans de référence radiaux d'un échantillon comportant des NPs de *Cu* dans les directions de référence *h* (a), *k* (b) et *hk* (c).

Les NPs de *Cu* ont comme les NPs d'*Au*, la direction $[\bar{1}\bar{1}0]_{fcc}$ de maille cubique face centrée parallèle avec la direction $[001]_{TiO_2}$ du substrat. Comme pour l'*Au*, le pic présent sur le *h-scan* est indexé $(220)_{commun}$ (voir figure 7(a)). L'épitaxie (111) correspond à l'épitaxie principale, elle est mise en évidence par la présence de la réflexion $(220)_{111}$ présente sur le *hk-scan* (figure 7(c)), conformément à d'autres mesures qui ont été faites en LEIS [75, 203]. Un scan azimutal (en ω) à la valeur de q_{\parallel} correspondant (figure 8) permet de voir également que l'intensité des taches $(220)_{111}$ est équivalente à celle de la tache $(220)_{commun}$, ce qui indique que les autres contributions à $(220)_{commun}$ sont plus faibles. On remarque cependant la présence d'une épitaxie (112) sur le *k-scan* présenté figure 7(b). Nous constatons également que les NPs de *Cu* sont très majoritairement épitaxiés. En effet, il n'y a pas de pic pour une valeur de 30 nm^{-1} sur la figure 7(a) qui correspondrait au pic $(111)_{anneau}$ de NPs de *Cu* orientées aléatoirement. La grande mobilité du *Cu* (en comparaison de celle de l'*Au*) à la température élevée du substrat choisie mène à la croissance de NPs plus grande que les NPs d'*Au* que nous avons présentées jusqu'ici. Les NPs sont bien cristallisées et manifestement bien orientées avec le substrat.

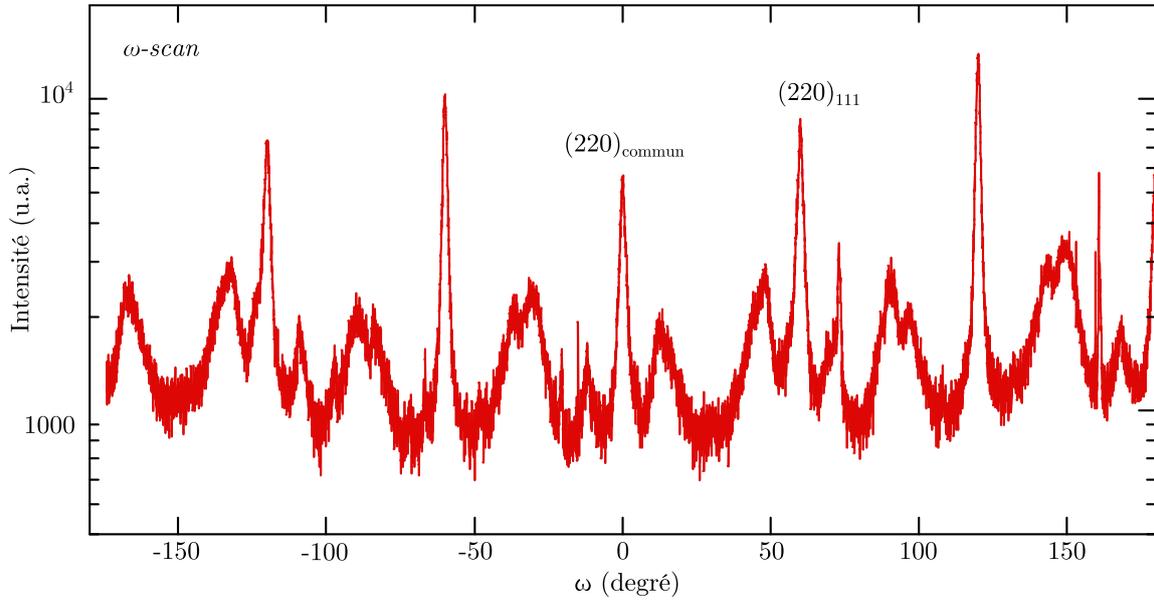


Figure 8 – Balayage azimutal dans le plan de la surface composée de NPs de *Cu* (S6E1a) pour une valeur de vecteur de diffusion $\mathbf{q} = 49,2 \text{ nm}^{-1}$ correspondant à la distance inter-réticulaire d_{220} d'une maille de *Cu*. Les pics intenses proviennent tous des réflexions (220) de NPs de *Cu* épitaxiées (111).

La taille moyenne des NPs obtenues est de $8,6 \text{ nm}$. Elles sont grandes en comparaison de la taille moyenne des NPs d'*Au* dont nous avons étudié la croissance section 3.1.1.4 ($\approx 2 \text{ nm}$). Le paramètre de maille mesuré à partir de la position des pics est celui du *Cu* en volume ($0,361 \text{ nm}$ à température ambiante). Il n'y a donc pas de différences mesurables entre les paramètres de maille des différentes épitaxies.

Les mesures de la tache (111) hors plan permettent de déterminer un rapport d'aspect H/D des NPs de $0,5$. Ce rapport est plus faible que celui mesuré pour les NPs d'*Au*, et indique un angle de contact plus petit à l'interface NP-substrat. Dans l'hypothèse où les NPs ont une forme d'équilibre, cela indique par ailleurs une énergie d'adhésion plus forte du *Cu* avec le TiO_2 que dans le cas de l'*Au*. Cette mesure conduit également à valider le choix de rapport H/D que nous avons fait afin de pouvoir estimer le volume des NPs en STM mais uniquement pour de très grosses particules ($8,4 \text{ nm}$ de diamètre). La taille caractéristique des NPs de *Cu* que nous avons synthétisées en STM est de $1,2 \text{ nm}$, très éloignée des NPs que nous obtenons ici.

4.2.2 Dépôt d'*Au* sur *Cu/TiO*₂(110)

4.2.2.1 Croissance d'un système bi-disperse

La courbe bleue figure 9 correspond à l'intensité diffusée dans la direction k , déjà représentée figure 7(b) pour l'échantillon S6E1a. La courbe rouge correspond à l'intensité diffusée dans la même direction après dépôt de $1,1 \text{ MC}$ ($1,5 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$) d'*Au* à température ambiante (échantillon S6E1b). Un nouveau pic plus large est visible sur cette

courbe pour $q \approx 27 \text{ nm}^{-1}$. Le pic $(111)_{112}^{Au}$ correspond à de petites NPs riches en *Au* dont le paramètre de maille moyen est de $0,394 \text{ nm}$. Le pic $(111)_{112}^{Cu}$ correspondant aux NPs de cuivre se décale très légèrement pendant le dépôt d'*Au* vers une valeur plus faible indiquant l'incorporation d'une petite quantité d'*Au*. Le paramètre de maille moyen de ces NPs passe de $0,361$ à $0,363 \text{ nm}$, l'estimation de la composition à partir du nouveau paramètre de maille donne $Au_{0,025}Cu_{0,975}$ alors que la composition moyenne de la surface est $Au_{0,86}Cu_{0,14}$.

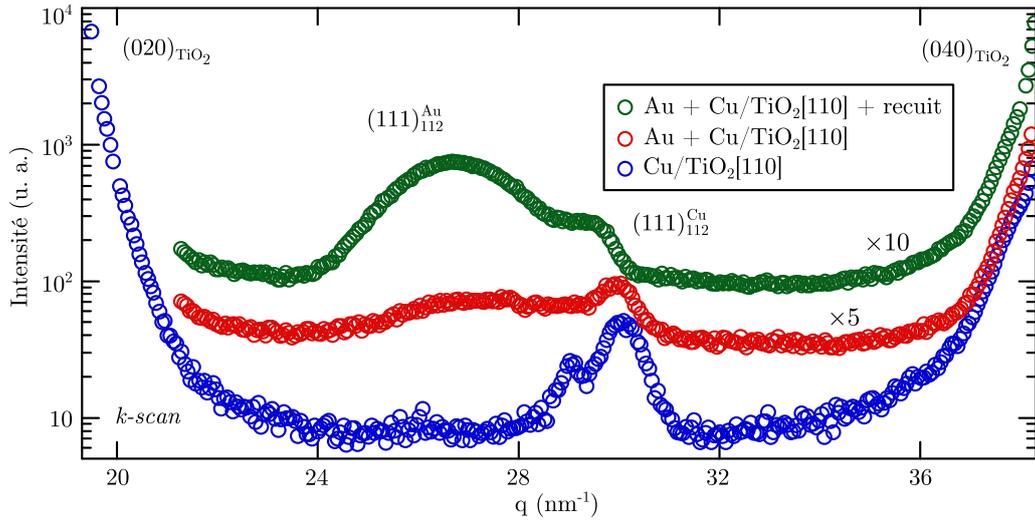


Figure 9 – Intensité diffusée dans la direction k pour $h = 0$ et $l = 0,05$ pendant les trois étapes de la croissance d'un échantillon constitué de NPs de *Cu* de $8,6 \text{ nm}$ de diamètre et de NPs d'*Au* de $2,1 \text{ nm}$ de diamètre environ. Les points bleus représentent l'intensité diffusée après dépôt de *Cu* à 460 K . La courbe rouge représente l'intensité diffusée après le dépôt d'*Au* réalisé à 293 K . La courbe verte représente l'intensité diffusée après un recuit à 680 K . Les pics visibles pour $q \approx 26$ et $q \approx 31 \text{ nm}^{-1}$ correspondent aux pics $(111)_{112}$ des NPs riches en *Au* et riches en *Cu* respectivement.

Les mesures de diffraction que nous avons réalisées hors plan dans la direction l permettent de déterminer la hauteur des NPs de *Cu* et d'*Au* et donne un ratio H/D de ces NPs $0,5$ ($D = 8,6 \text{ nm} \rightarrow H = 4,3 \text{ nm}$ pour le *Cu* par exemple). Nous pouvons alors estimer le nombre moyen d'atomes par NP :

$$N_{Cu} = \frac{2\pi 4,3^3}{3} d_{at}^{Cu} = 14100 \text{ at.NP}^{-1} \quad (4.7)$$

et

$$N_{Au} = \frac{2\pi 1,3^3}{3} d_{at}^{Au} = 142 \text{ at.NP}^{-1} \quad (4.8)$$

Avec d_{at}^{Cu} la densité du *Cu* en at.nm^{-3} . Nous avons mesuré une évolution de paramètre de maille pendant l'évaporation d'*Au* qui débouche sur une proportion de $2,5 \% Au$ dans les NPs. Si l'on considère que le coefficient de collage d'un atome d'*Au* sur une NP depuis

la phase vapeur est égal à un, et, compte tenu de la concentration d'atome en surface $c_{Au} = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$, nous pouvons calculer l'aire de capture effective des NPs de *Cu* pendant l'évaporation d'*Au* : $0,025 N_{Cu}/c_{Au} = 23 \text{ nm}^2$. Or, nous avons déterminé un diamètre pour les NPs de $8,6 \text{ nm}$ qui, projeté sur la surface donne une aire de 58 nm^2 . Cela signifie qu'une partie seulement des atomes d'*Au* adsorbés par la NP s'incorpore pour former un alliage. Soit les NPs riches en *Cu* sont dans une configuration Janus avec une partie riche en *Au* et une autre riche en *Cu* soit elles adoptent, plus probablement, une configuration cœur coquille avec des atomes d'*Au* en surface. Ce résultat est attendu puisque l'énergie libre de surface de l'*Au* ($1,5 \text{ J.m}^{-2}$) est plus faible que celle du *Cu* ($1,8 \text{ J.m}^{-2}$). Ce phénomène peut être également de nature cinétique. L'hétérodifusion d'*Au* et *Cu* n'est pas un phénomène symétrique. Ainsi, à 700°C le coefficient de diffusion de traces d'*Au* dans *Cu* est de $10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ tandis qu'il est dix fois plus élevé pour des traces de *Cu* dans *Au* [204]. Cela tient probablement au rayon atomique de ces différents éléments.

A partir des concentrations de surface en *Cu* et en *Au* ($2,4 \cdot 10^{14}$ et $1,5 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ respectivement) et du nombre moyen d'atomes par NP (14100 et 142 respectivement pour le *Cu* et l'*Au*), nous pouvons donner une estimation des densités de NPs de *Cu* et d'*Au* : $1,8 \cdot 10^{10} \text{ NP.cm}^{-2}$ et $1,1 \cdot 10^{13} \text{ NP.cm}^{-2}$ respectivement. La grande majorité des NPs sont donc riches en *Au*. Nous avons estimé la distance interparticule moyenne entre ces NPs d'*Au* en supposant qu'elles se répartissent sur la surface selon un réseau hexagonal. La surface de chaque hexagone ($1/1,1 \cdot 10^{13} = 9,1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$) est de $9,1 \text{ nm}^2$ ce qui nous donne une estimation haute de la distance interparticule d_{IP}^{Au} de $3,2 \text{ nm}$ menant à un rayon de capture pour les NPs d'*Au* de $1,6 \text{ nm}$. Si l'on suppose que la capture par les NPs de *Cu* est similaire, celles-ci capturent des atomes à une distance de $1,6 \text{ nm}$ (voir figure 10). Il faut cependant tenir compte de la taille initiale des NPs de cuivre pour calculer leur aire de capture qui est : $\pi(8,6/2 + 1,6)^2 \approx 110 \text{ nm}^2$ ce qui correspond à approximativement à cinq fois l'aire de capture «effective» calculée plus haut (23 nm^2). Quatre cinquième des atomes d'*Au* capturés par les NPs riches en *Cu* ne s'incorporent pas dans le volume des NPs. Cette proportion d'*Au* qui reste dans la coquille est équivalente à $4 \times 1,1/5 = 0,9 \text{ MC}$.

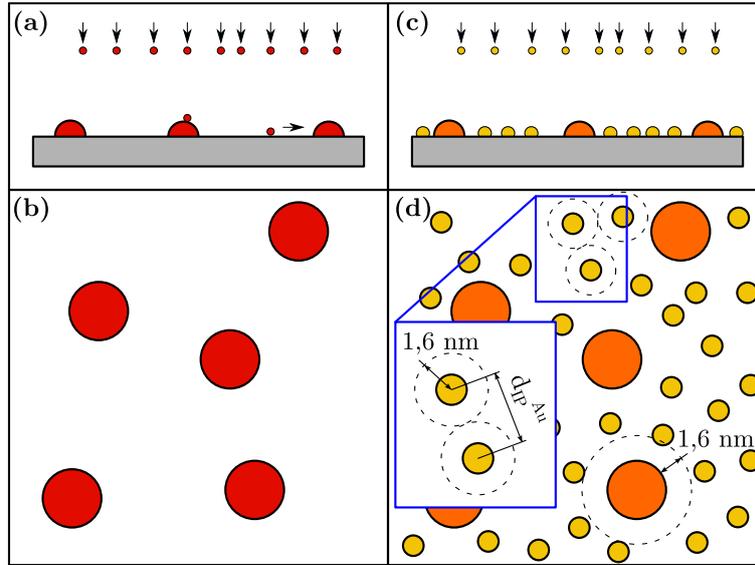


Figure 10 – (a), (b) : Dépôt de $2,4 \cdot 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$ de *Cu* sur un substrat à 460 K menant à la croissance de NPs de 8,6 nm environ (cercles rouges). (c), (d) : Dépôt de $1,510^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ d’*Au* sur l’échantillon à température ambiante menant à (i) la croissance de NPs d’*Au* de 2,1 nm (cercles jaunes), et (ii) à l’alliage des NPs de *Cu* avec l’*Au* (cercles orange). Le rayon de la surface de capture pour les NPs d’*Au* est déterminé par la distance interparticule (d_{IP}^{Au} des NPs d’*Au*). La même distance de capture (cercle pointillé) est appliquée au NPs contenant du *Cu* pour déterminer leur composition réelle en *Au*.

4.2.2.2 Effet d’un recuit

Nous avons également suivi le système décrit précédemment dans la même direction (*k-scan*) pendant un recuit par pallier jusqu’à 680 K.

L’ajustement de ces courbes montre que les positions des pics pour les NPs riches en *Au* et riches en *Cu* évoluent. Nous avons représenté les évolutions, en fonction de la température de recuit, du paramètre de maille pour les deux type de NPs (figure 11(a)) ainsi que les largeurs des NPs de *Cu* (figure 11(b)) et d’*Au* (figure 11(c)).

L’intensité du signal diffracté par la réflexion $(111)_{112}^{Au}$ des NPs riches en *Au* (courbe verte figure 9) augmente de façon importante. Ceci peut être le signe que la proportion relative des NPs épitaxiées (112) augmente (par une réorientation des NPs non épitaxiées par exemple), mais aussi du fait que les NPs d’*Au* grandissent. On remarque en effet que la taille des NPs d’*Au* augmente lors du recuit, ce qui s’explique par des phénomènes de coalescence ou de mûrissement d’Ostwald. Nous avons déterminé section 4.1.1.3 que le paramètre de maille mesuré pour des NPs d’*Au* dont la taille est comprise entre 1 et 4 nm augmente rapidement avec la taille des NPs, et converge vers celui de l’*Au* en volume. Ce phénomène est clairement visible ici. Les valeurs de paramètres de maille déterminées ici sont cohérentes avec celles obtenues pour des NPs d’*Au* (voir la figure 3), ce qui confirme la très faible teneur en *Cu* de ces NPs même après recuit (une incorporation de *Cu* mènerait ici à surestimer l’écart de paramètre de maille relatif à la valeur de volume).

Une augmentation du paramètre de maille des NPs riches en *Cu* est visible également. Le paramètre de maille de ces NPs, mesuré après recuit, est $0,369 \text{ nm}$. Il correspond à une composition de $Au_{0,1}Cu_{0,9}$. Une évaluation de la quantité d'*Au* contenue dans la coquille peut être réalisée par la même méthode que précédemment et donne, dans les barres d'erreurs de nos estimations, $1/3 \text{ MC}$ ($0,9 \text{ MC}$ avant recuit). On peut constater une légère diminution de la taille des NPs de *Cu* (inférieure à celle de l'*Au* en pourcentage). On ne peut toutefois pas relier cette évolution à un changement effectif de la taille des NPs riches en *Cu* à cause des processus de diffusion qui s'y produisent. En effet, dans le cas de ces NPs de grande taille, la largeur initiale du pic est faible, ce qui la rend plus sensible aux différents phénomènes pouvant contribuer à son élargissement, comme l'élargissement de la distribution des compositions dans l'assemblée de NPs.

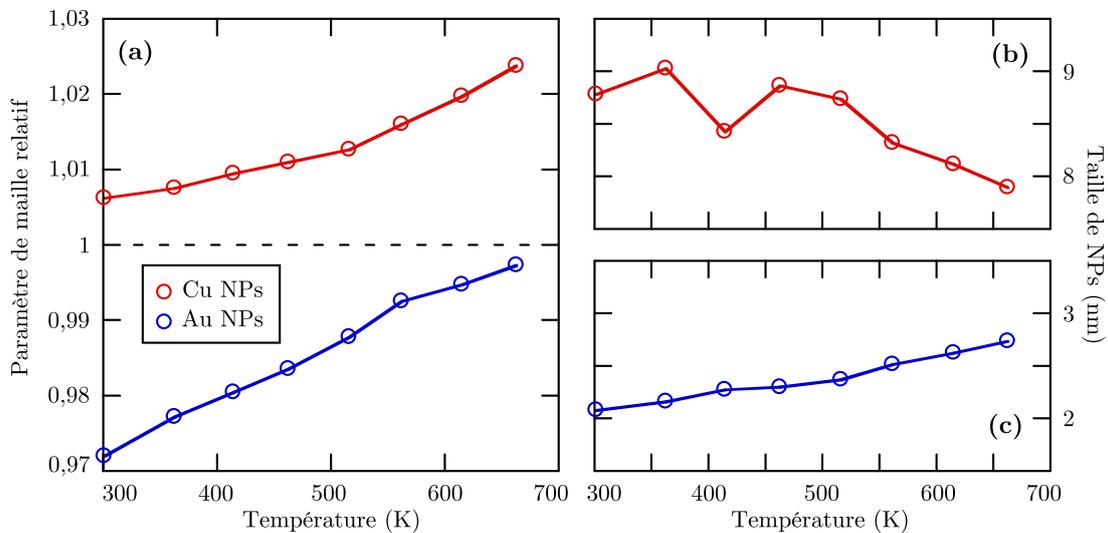


Figure 11 – (a) Paramètres de maille relatifs à la maille de volume de l'*Au* pour les NPs riches en *Au* (points bleus) et à celle du *Cu* pour les NPs riches en *Cu* (points rouges) en fonction de la température. La valeur du paramètre de la maille de volume tient compte de la dilatation thermique. (b) Evolution de la taille des NPs riches en *Cu* pendant le recuit. (c) Evolution de la taille des NPs riches en *Au* pendant le recuit. Tous les paramètres ont été déterminés à partir des pics $(111)_{112}$ des NPs riches en *Au* et riches en *Cu* (voir figure 12).

La figure 12(a) représente un schéma du dépôt d'*Au* sur ces grosses NPs de *Cu*. Les dépôts successifs mènent à la croissance de NPs d'*Au* pur d'une taille de $2,1 \text{ nm}$ environ et de NPs *Au-Cu* d'une taille de $8,6 \text{ nm}$ environ, avec l'*Au* principalement contenu dans la coquille à température ambiante. Le recuit du substrat à 680 K produit des résultats relativement indépendants pour les NPs d'*Au* et les NPs riches en *Cu* (figure 12(b)). Les premières grandissent pour atteindre une taille de $2,8 \text{ nm}$ environ, sans incorporer d'atomes de *Cu* comme nous pourrions l'observer pour un système de NPs d'*Au* isolées (sans *Cu* à proximité). Les NPs riches en *Cu* incorporent une partie de l'*Au* contenu dans la coquille pour former des NPs dont le paramètre de maille s'écarte de celui du *Cu* en volume. La diminution de la quantité d'*Au* en surface après recuit indique que la formation d'alliage est limitée par la diffusion de l'*Au* dans le volume du *Cu*. Néanmoins,

la forte quantité d'*Au* présente en surface, même après recuit, est peut-être d'origine thermodynamique.

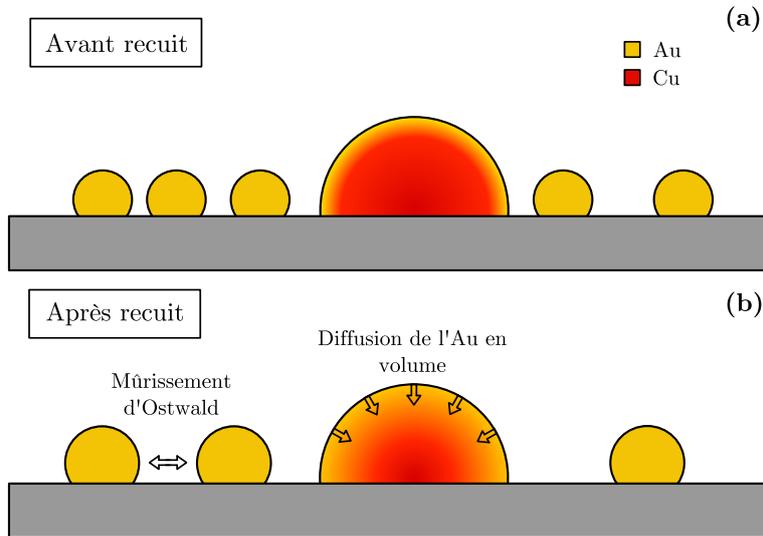


Figure 12 – Représentation schématique des phénomènes induits par le recuit d'un système composé de NPs d'*Au* et NPs *Au-Cu* plus grosses dont l'*Au* est surtout présent en surface. (a) Système avant recuit, le paramètre de maille mesuré pour les NPs *Au-Cu* est proche de celui du *Cu*. (b) Système après recuit, le paramètre de maille mesuré pour les NPs *Au-Cu* évolue avec l'incorporation d'*Au* depuis la surface (Cf figure 11(a)).

4.3 Conclusions intermédiaires sur l'étude de la croissance des NPs par GIXD

Etude de la croissance de NPs d'*Au* en GIXD :

- Quelle que soit la température, une partie seulement des NPs sont épitaxiées.
- Les NPs épitaxiées sont orientées (111) ou (112). Nous n'avons pas étudié en détail la répartition de l'intensité diffusée par ces différentes épitaxies en fonction de la température, mais qualitativement, nous observons que l'orientation (111) est majoritaire à température ambiante et que l'orientation (112) devient majoritaire pour $T > 450 K$ conformément aux autres études réalisées sur ce système.
- Nous mesurons un paramètre de maille fortement contraint variant en fonction de la taille des NPs. Les contraintes de surface seules ne suffisent pas à expliquer cette valeur. Nous en déduisons que le substrat apporte une contribution non négligeable à la contraction du paramètre de maille.
- Les NPs épitaxiées sont plus grosses en moyenne que les NPs non-épitaxiées et leur structure est *cfc*.
- Les NPs non-épitaxiées ne sont pas cristallisées selon une maille *cfc*. Il est possible qu'elles soient icosaédriques ou dodécaédriques et une étude approfondie de ce type de NPs permettrait de l'affirmer. Nous ne disposons pas des informations nécessaires permettant d'arriver à une conclusion au sujet d'une transition *non-épitaxiée/épitaxiée* autour d'une taille critique.

Etude de la croissance de NPs de *Cu* en GIXD :

- Nous avons étudié la structure d'un échantillon composé de grosses NPs de *Cu* (8,4 nm) déposées à 460 K. Dans cette configuration les NPs sont très majoritairement épitaxiées selon une orientation (111). La relation dans le plan entre le *Cu* et le *TiO₂* est la même que pour l'*Au* ($[1\bar{1}0]_{cfc} \parallel [001]_{TiO_2}$). Nous avons constaté la présence d'un épitaxie (112) minoritaire. Nous ne mesurons quasiment pas d'intensité diffusée par des NPs non-épitaxiées.

Etude de la croissance de NPs *Au-Cu* par dépôt d'*Au* puis de *Cu* en GIXD :

- Le Cu diffuse à température ambiante dans les NPs épitaxiées et non-épitaxiées.
- L'écart entre les paramètres de maille mesurés pour l'alliage et celui de volume se réduit pendant le dépôt, donc à mesure que les NPs grandissent.
- Moyennant un recuit à 673 K il est possible d'obtenir la structure ordonnée $L1_0$ de l'alliage *AuCu*. Des recuits à 587 K et 623 K ne permettent pas d'obtenir les alliages ordonnés $L1_2$ pour les compositions $Au_{73}Cu_{27}$ et $Au_{38}Cu_{62}$ respectivement.

Etude de la croissance de NPs *Au-Cu* par dépôt de *Cu* puis d'*Au* en GIXD :

- Nous mesurons peu d'interdiffusion pour des dépôts d'*Au* sur des grosse NPs de *Cu* (8,4 nm)
- Comme observé en STM, il est possible de faire croître un système bimodale de NPs (ici *Au* pur et *Au-Cu* riches en *Cu*).

4.4 Etude des NPs Cu sous O₂

Nous avons vu dans la partie STM que des NPs de *Cu* étaient instables sous environnement d'oxygène. Nous avons cherché à étudier cette évolution par GIXD. Les expériences ont été réalisées sur la ligne BM32 de l'ESRF.

Nous avons réalisé un dépôt d'environ 1 MC de *Cu* à température ambiante. Les particules obtenues ont un diamètre moyen de 3,5 nm et un paramètre de maille de 0,361 nm, très proche de la valeur de volume. Nous avons suivi le signal diffracté par les NPs pour la tache (220)_{commun} au cours d'une exposition à l'oxygène jusqu'à 10⁻⁵ mbar (figure 13). Aux erreurs expérimentales près, nous n'observons pas d'évolution de la largeur des NPs. Le paramètre de maille sous O₂ est plus grand que celui mesuré sous UHV, mais la différence est très faible (en moyenne 0,4%) et l'évolution en fonction de l'exposition n'est pas significative.

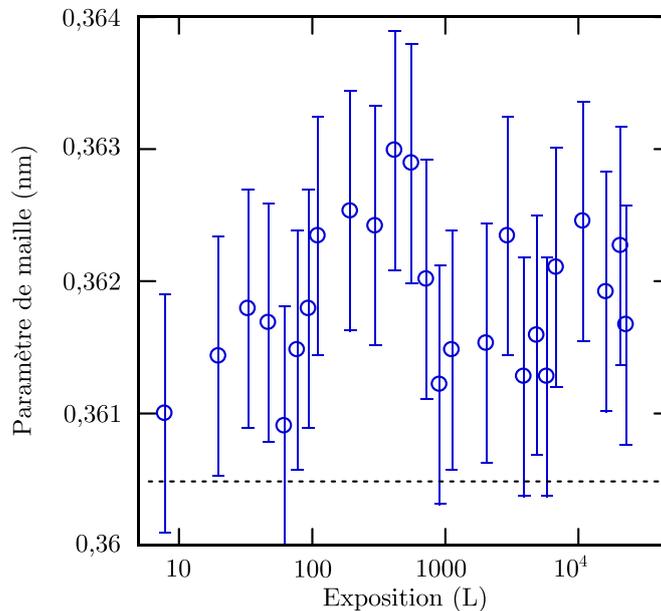


Figure 13 – Evolution du paramètre de maille de NPs de *Cu* sous oxygène en fonction de l'exposition. Le trait pointillé correspond au paramètre de maille mesuré sous UHV.

Contrairement aux mesures de microscopie tunnel, nous n'observons pas d'évolutions significatives des NPs. Cela peut s'expliquer par la taille plus grande des NPs, et la plus grande quantité de *Cu* déposée. Il est en effet possible que pour la distribution de NP étudiée en GIXD, la surface de *TiO*₂ soit rapidement saturée en *Cu* oxydé ce qui

bloquerait la dissociation des NPs. Pour tester cette hypothèse, il faudrait étudier de plus faibles quantités de matière, mais le signal diffracté serait alors difficilement mesurable.

4.5 Etude des NPs Au-Cu en environnement réactif

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'évolution de la structure en environnement réactif pour des NPs *Au-Cu* synthétisées par dépôts successifs d'*Au* puis de *Cu* comme dans les sections 3.1.3 (STM) et 4.2 (GIXD). Nous avons réalisé plusieurs séquences d'introduction de gaz avec des pressions de réactifs P_{CO} et P_{O_2} inférieures à 10^{-5} mbar. A ces faibles pressions de gaz, on ne s'attend pas à pouvoir mesurer un signal de CO_2 spécifique des NPs en raison du trop grand volume de l'enceinte de diffraction. L'objectif de ces expériences est d'observer les modifications structurales des NPs en présence d'un gaz ou d'un mélange de gaz réactifs. Nous nous sommes ainsi attachés à suivre l'évolution des paramètres mentionnés précédemment tels que la taille, le paramètre de maille et les relations d'épitaxie.

4.5.1 Introduction CO puis CO + O₂

Echantillon	$T_{dép}$ (K)	Dépôt	Compo (K)	T_{rec}	P (mbar)	T_{mes} (K)	Fig.
S6E2	<i>a</i>	0,62 MC_{Au}	Au_{100}	623	UHV	415	14,15
	<i>b</i>	0,79 MC_{Cu}	$Au_{38}Cu_{62}$		UHV	415	
	<i>c</i>		$Au_{38}Cu_{62}$		UHV	RT	
	<i>d</i>		$Au_{38}Cu_{62}$	$P_{CO} : 10^{-6}$	RT	14,15	
	<i>e</i>		$Au_{38}Cu_{62}$	$P_{CO,O_2}^{1:1} : 2.10^{-6}$	RT	14,15	
	<i>f</i>			$Au_{38}Cu_{62}$	UHV	466	

Table 4.8 – Echantillon d' $Au_{38}Cu_{62}$ recuit à 623 K sous UHV. L'échantillon a été exposé au CO puis à un mélange CO + O₂ dans des proportions égales. Pour finir l'échantillon a été recuit à 466 K.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet du CO et d'un mélange CO + O₂ sur une assemblée de NPs. Cette première étude concerne l'échantillon S6E2 à partir du stade c, c'est-à-dire après recuit à 623 K. La composition moyenne des NPs est $Au_{38}Cu_{62}$ et leur taille après recuit est de 1,8 nm. Nous avons représenté sur la figure 14 l'intensité diffusée suivant les trois azimuts de référence (*h*, *k*, et *hk-scan*) à température ambiante après recuit sous UHV (courbes vertes, stade c, 1 L = 10^{-6} torr pendant 1 seconde), après exposition à 250 L de CO environ (courbes rouges, stade d) et après une exposition supplémentaire de 750 L de CO + 400 L d'O₂ (courbes bleues, stade e).

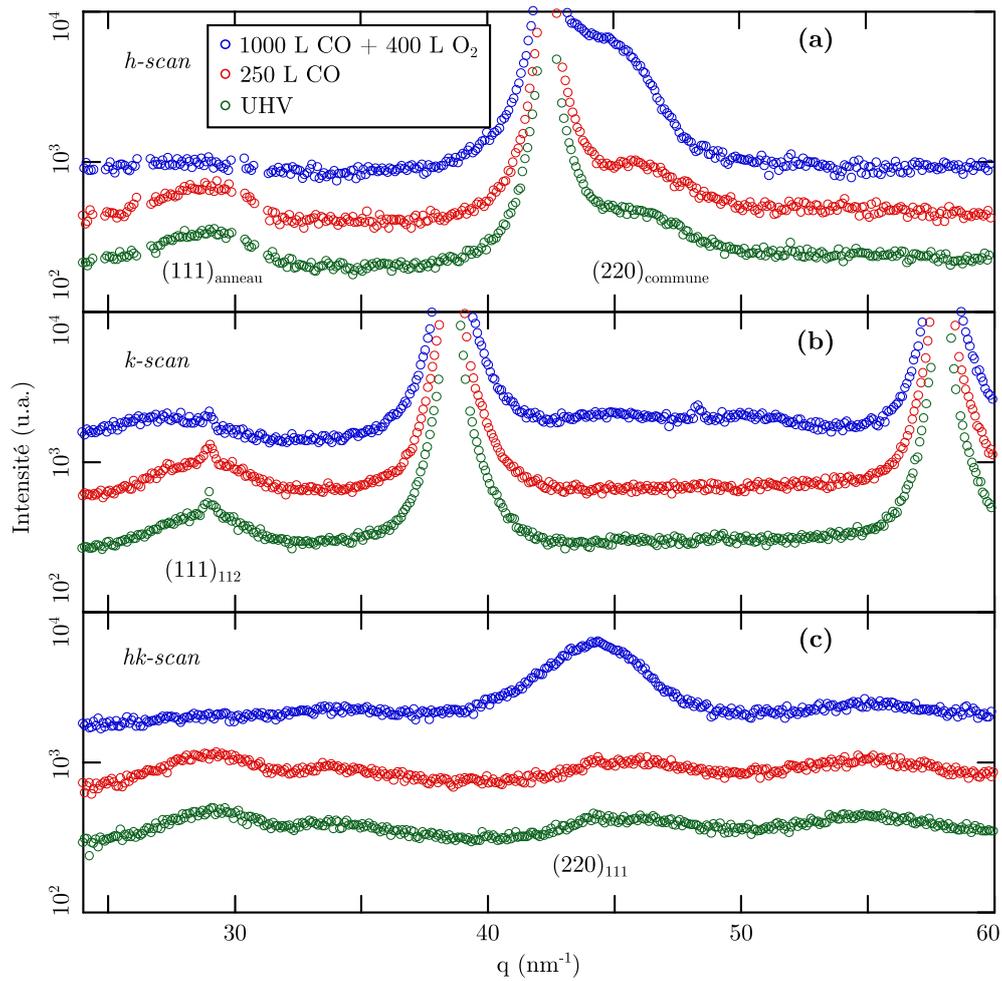


Figure 14 – Intensité diffusée suivant les trois azimuts de référence. Les courbes vertes correspondent à l'intensité diffusée avant l'introduction de CO, les courbes rouges avant l'introduction d'O₂ et les courbes bleues après introduction de CO + O₂.

Nous avons suivi à partir des pics indexés figure 14(a), (b) et (c) les caractéristiques des NPs non épitaxiées et épitaxiées selon les directions (111) et (112) tout au long des phases successives d'introduction de gaz. Les évolutions des différents paramètres (paramètres de maille, taille des NPs et intensité intégrée) déduits des ajustements gaussiens effectués sur ces pics sont présentées figure 15(a), (b) et (c) respectivement.

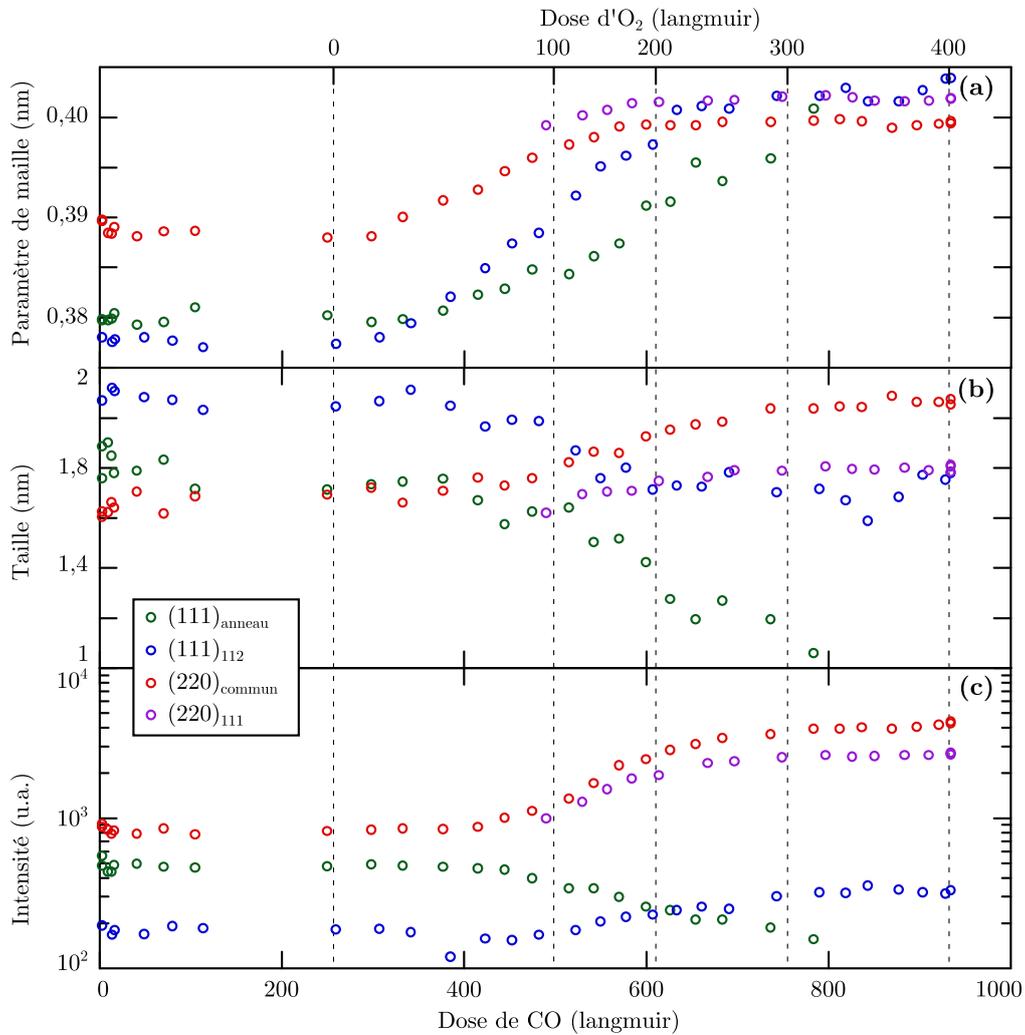


Figure 15 – Evolution des différents paramètres de la structure des NPs Au-Cu mesurée pour différentes réflexions visibles sur les scans de référence. Le premier gaz introduit est le CO et la figure est graduée linéairement avec la dose de CO (abscisse du bas). L'abscisse du haut représente la dose d'O₂ qui n'est pas proportionnelle dans le temps avec la dose de CO. Les lignes verticales pointillées marquent les centaines de Langmuirs introduits. L'intensité du pic (111)_{anneau} a été retranchée à l'intensité mesurée pour le pic (111)₁₁₂ afin de ne prendre en compte que la contribution de l'épitaxie (112).

4.5.1.1 Introduction de CO

Durant la première phase d'exposition nous avons introduit 10^{-6} mbar de CO environ (S6E2d). Nous n'observons aucune évolution sur les paramètres que nous avons suivis.

Nous reviendrons sur le rôle du CO dans la section suivante où nous réalisons l'introduction des gaz dans l'ordre inverse.

4.5.1.2 Introduction $CO + O_2$

Dès l'introduction d' O_2 (S6E2e : 10^{-6} mbar) nous mesurons un déplacement de tous les pics de diffraction des NPs particules $Au-Cu$ vers les vecteurs de diffusion plus faibles, c'est-à-dire vers de plus grandes valeurs de paramètre de maille (figure 15(a)). Le paramètre de maille évolue ensuite quasi linéairement avec la dose d' O_2 , pour se stabiliser autour d'une valeur moyenne de $0,40$ nm. Ceci s'accompagne d'une augmentation de l'intensité intégrée mesurée pour le pic commun aux NPs épitaxiées, ainsi que pour le pic correspondant à des NPs épitaxiées (111). L'intensité intégrée ainsi que la taille des NPs non épitaxiées diminuent jusqu'à ce que le rapport signal sur bruit ne soit pas suffisant pour réaliser un ajustement gaussien du pic (voir courbe bleue figure 14(a) autour de 30 nm⁻¹). Les tailles des NPs épitaxiées augmentent très légèrement (figure 15(b)) à partir d'une dose de 100 L d' O_2 . Après une exposition de la surface à 300 L d' O_2 (et environ 800 L de CO), le système n'évolue plus. Les paramètres de maille de tous les pics ont atteint un palier et l'intensité des pics est stable avec l'introduction de réactifs.

- **Origine des variations de paramètre de maille**

Nous avons déterminé que l'adsorption d'oxygène sur des NPs de Cu pur n'entraînait que de faibles variations du paramètre de maille. Nous pouvons attribuer l'augmentation du paramètre de maille mesurée pour les NPs $Au-Cu$ sous oxygène, et sa stabilisation autour d'une valeur proche de celle des NPs d' Au , à la diminution de la proportion de Cu dans le cœur des NP. Il est difficile de dire, en se basant uniquement sur les résultats de diffraction, si le Cu a ségrégué à la surface des NPs. Une diffusion du Cu en sous-surface du TiO_2 ou un étalement du Cu à la surface de l'échantillon comme nous l'avons observé pour des NPs pur Cu sous oxygène en STM 3.2.3.1 page 106 est également envisageable, même si les expériences de GIXD réalisées avec des des NPs de Cu pur ne montrent pas un tel effet. Il paraît en revanche clair que le cœur des NPs est enrichi en Au avec un paramètre de maille proche de celui de l' Au pur (compte tenu des effets de contraintes observés dans le cas de petites NPs). La valeur obtenue est cohérente avec les mesures effectuées pour l' Au pur (voir la figure 6) et confirme une démixtion totale du Cu .

Dans une étude récente [205] Volker combine des mesures réalisées en ARXPS (angle resolved XPS) et des calculs de DFT pour des échantillons polycristallins riches en Au et met en évidence un phénomène de ségrégation induit par l'introduction d' O_2 . Le transfert d'un atome de Cu à la surface du cristal représente un gain de $-1,8$ eV/atome par rapport à l'atome d' O adsorbé sur un atome d' Au .

- **Orientation des NPs induite par la présence de réactif**

Le phénomène de ségrégation de surface du Cu s'accompagne d'une évolution de l'intensité intégrée de certains pics de diffraction. La diminution de l'intensité de l'anneau (points verts figure 15(c)), ainsi que la diminution de la taille des NPs correspondantes (points verts figure 15(b)), montrent que les NPs non orientées disparaissent en présence des réactifs. La ségrégation des atomes de Cu entraîne un enrichissement en Au du cœur des NPs non épitaxiées (augmentation du paramètre de maille pour les points verts fi-

figure 15(a)) mais diminue drastiquement la population de ces NPs. Dans le même temps l'intensité du pic de diffraction commun à toutes les épitaxies ($(220)_{commun}$: points rouges figure 15(c)) est multiplié par un facteur 5 environ. Nous mesurons une augmentation de l'intensité comparable pour les NPs épitaxiées (112) (points bleues figure 15(c)) et (111) (points violets figure 15(c)). Cette dernière épitaxie, dont la contribution dans le plan hk n'est pas suffisamment intense pour réaliser un ajustement avant introduction de $CO + O_2$ (figure 14(c)), devient le pic le plus intense à l'exception de la réflexion commune après introduction des réactifs.

Deux phénomènes permettent d'expliquer cette réorientation des NPs et le gain d'intensité. Soit des modifications structurales se produisent et conduisent une réorganisation au sein des NPs, soit il se produit un phénomène par transport atomique d'une NP à l'autre. Dans la première hypothèse, le phénomène de ségrégation est à l'origine de la réorientation des NPs. Nous avons précédemment émis l'hypothèse que les NPs non épitaxiées, plus petites en moyenne et non cristallines, s'organisent selon une structure cfc à partir d'une taille critique et, ce faisant, s'orientent avec le substrat. Le mélange $CO + O_2$ introduit de la mobilité atomique dans la NP avec la formation d'un cœur riche en Au et d'une coquille riche en Cu . Ce réarrangement atomique induirait également une cristallisation selon une maille cfc ainsi qu'une orientation de ces NPs sans nécessairement impliquer de transport de métal d'une NP à l'autre.

Dans la seconde hypothèse le gain d'intensité serait induit par le désagrégement des NPs non épitaxiées en présence de $CO + O_2$ (clairement visible en vert figure 15(c)), suivi de l'incorporation de ces atomes dans les NPs orientées. La chaleur induite par la réaction ($2,93 eV$ par CO_2 formé) est en effet suffisamment élevée pour induire une telle mobilité atomique, et l'on s'attend à ce que les plus petites NPs soient les moins stables. Nous pourrions déterminer si ce phénomène de mûrissement induit par le mélange se produit en réalisant l'expérience en STM.

Il est difficile de trancher entre ces deux hypothèses qui peuvent avoir lieu simultanément.

- **Stabilité du système**

Nous avons conservé l'échantillon S6E2 sous UHV puis l'avons recuit par pallier afin d'étudier la stabilité des NPs (stade f). La figure 16 regroupe les mêmes paramètres que la figure 15 pendant cette étape de recuit. Dans l'intervalle $0 s - 2,4 \cdot 10^4 s$ (6 heures et demi environ), la température est constante à une valeur de $300 K$. Nous n'observons aucun changement des différents paramètres. Les effets induits par l'introduction de $CO + O_2$ ne sont donc pas réversibles sous UHV, à température ambiante. Ces observations sont cohérentes avec celles réalisées par STM sous UHV après exposition sous O_2 de NPs.

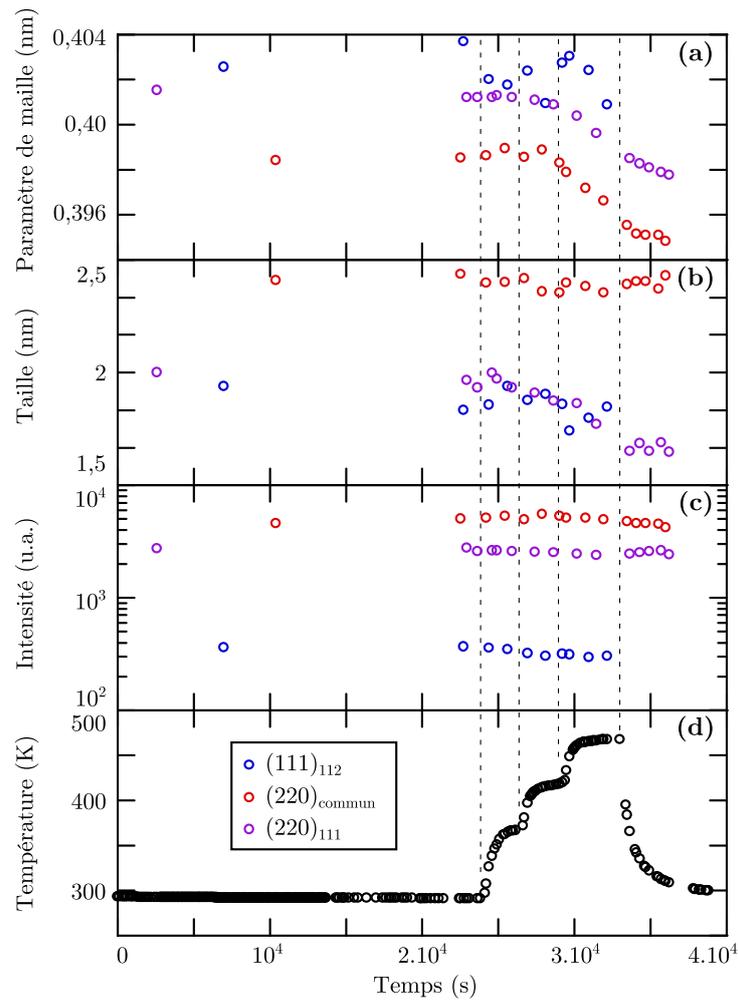


Figure 16 – Evolutions du paramètre de maille (a), de la taille des NPs (b) ainsi que de l'intensité intégrée (c) mesurés pour les pics $(111)_{112}$ (bleu), $(220)_{\text{commun}}$ (rouge) et $(220)_{111}$ (violet) en fonction du temps. La température du substrat est représentée figure (d).

Nous avons élevé progressivement la température du substrat par paliers à des valeurs de 366 K, 415 K et 466 K (S6E2f). Nous ne mesurons pas d'évolution notable sur les deux premiers paliers (366 et 415 K). Nous constatons cependant une diminution du paramètre de maille pour le pic $(220)_{commun}$ ainsi que pour le pic $(220)_{111}$ à partir de 466 K, indiquant la réincorporation du Cu en volume. Ces observations peuvent être mises en parallèle avec celles réalisées par STM à 370 K et 455 K. Pour des NPs en moyenne plus petites, une reformation sous UHV des NPs de Cu a été observée à $T = 370K$ sur des temps de l'ordre de quelques heures.

4.5.2 Introduction d'O₂ puis CO

Echantillon	T _{dépôt} (K)	Dépôt	Composition	T _{recuit} (K)	P (mbar)	T _{mes} (K)	Fig
S4E1	a	RT	0,5 MC _{Au}	Au ₁₀₀		UHV	RT
	b	RT	0,6 MC _{Cu}	Au ₅₁ Cu ₄₉		UHV	RT
	c			Au ₅₁ Cu ₄₉		O ₂ :10 ⁻⁶	RT 17
	d			Au ₅₁ Cu ₄₉		CO :10 ⁻⁶	RT 17
	e			Au ₅₁ Cu ₄₉	520	UHV	520 17
	f			Au ₅₁ Cu ₄₉		O ₂ :10 ⁻⁶	RT 17

Table 4.9 – Tableau récapitulatif des traitements appliqués à l'échantillon S4E1, synthétisé et analysé sur la ligne BM32 de l'ESRF. L'échantillon a été préparé et oxydé à température ambiante. Deux traitements ont ensuite été réalisés pour réduire la couche d'oxyde : introduction de CO à température ambiante et chauffage sous UHV.

4.5.2.1 Introduction d'O₂

Nous avons étudié spécifiquement le rôle de l'oxygène avec un échantillon de composition proche de celle étudiée précédemment. L'échantillon est constitué de NPs alliées Au₅₀Cu₅₀ de 1,9 nm de diamètre dont le paramètre de maille est de 0,385 nm (mesuré à partir du pic $(220)_{commun}$). Les expériences ont été réalisées sur la ligne BM32 de l'ESRF. Nous avons suivi l'évolution du paramètre de maille moyen des NPs à partir du pic $(220)_{commun}$ pendant introduction d'O₂ (la pression d'O₂ introduit dans l'enceinte est représentée en bleu figure 17(b)). Dès l'introduction de 3 10⁻⁷ mbar d'O₂ nous constatons un décalage du pic $(220)_{commun}$ vers de plus petites valeurs de q , indiquant une augmentation du paramètre de maille. Nous avons ensuite conservé le système sous UHV pendant 4 heures environ afin d'étudier la stabilité du système. L'évolution du paramètre de maille pendant cette procédure qui s'étend de 0 à 5 10⁴ secondes environ (S4E1c → d) est représentée figure 17(a).

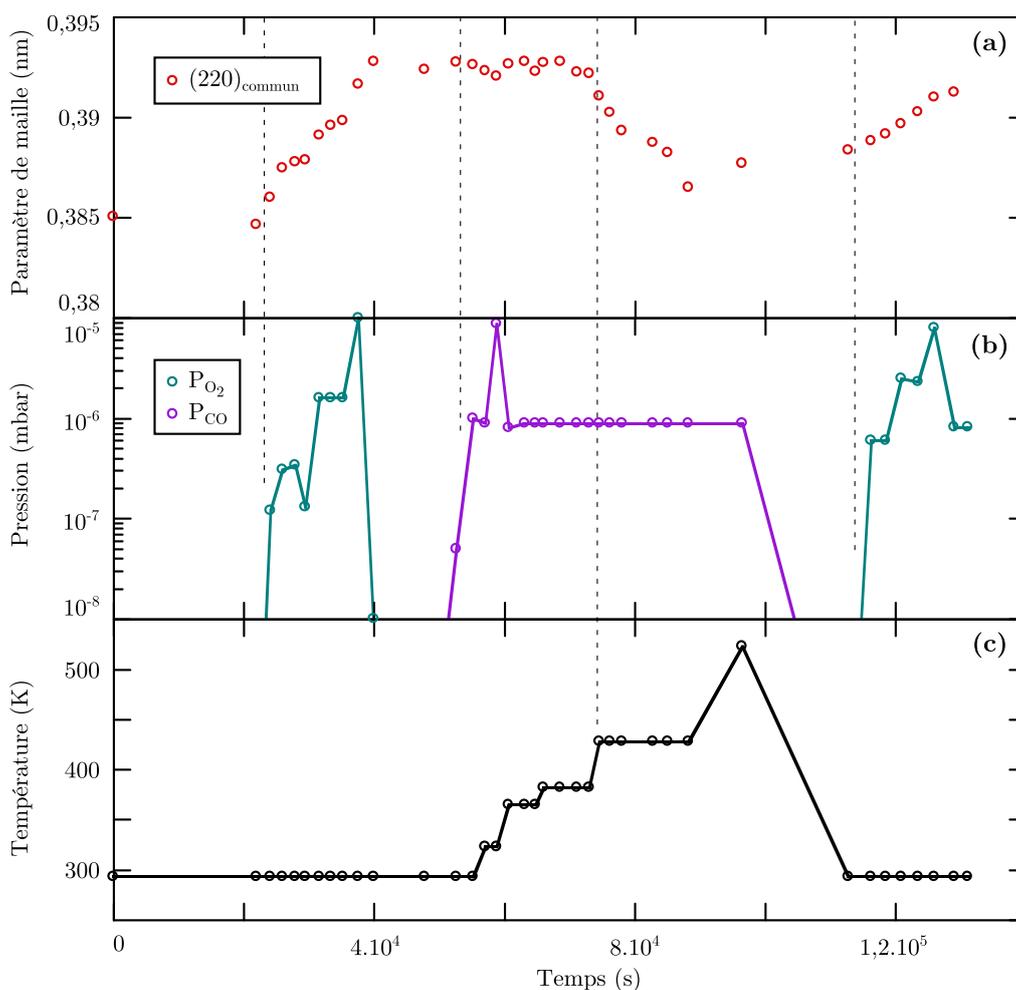


Figure 17 – (a) Evolution du paramètre de maille en fonction du temps pendant l'introduction de O_2 et CO et à différentes températures. (b) pression totale des réactif introduits (O_2 : bleu, CO : violet). (c) température du substrat. Nous ne disposons pas d'informations suffisamment précises quant à l'exposition des gaz pour représenter les doses respectives d' O_2 et de CO en Langmuir comme dans la figure 15. Ici nous commentons les évolutions induites par l'introduction des réactifs.

Le paramètre de maille se stabilise autour de $0,392 \text{ nm}$ après l'introduction d' O_2 et reste stable sous UHV. Ce paramètre de maille correspond d'après la figure 3 à celui de NPs d' Au d'une taille de $1,5 \text{ nm}$, ce qui peut correspondre à la taille du cœur des NPs de l'échantillon S4E1 dans la phase c. Nous considérons que la ségrégation du Cu en surface est quasiment totale. Ce comportement est proche de celui observé précédemment avec un mélange $\text{CO} + \text{O}_2$ qui induit une diffusion des atomes de Cu , et la formation d'un cœur riche en Au . Il semble donc que la présence de CO et d'une éventuelle réaction d'oxydation du CO ne soient pas nécessaire pour initier le phénomène de ségrégation du Cu en surface des NPs.

Après le pompage de l' O_2 le système est conservé sous UHV pendant une durée de 3 heures environ et aucune évolution du paramètre de maille n'est observée. Conformément à ce qui a été observé par STM concernant la reformation des NPs de Cu sous UHV

3.2.3.2 page 109 les liaisons $Cu-O$ qui maintiennent le Cu dans la coquille des NPs ne peut pas être rompue à température ambiante.

4.5.2.2 Introduction de CO et recuit

Nous avons ensuite tenté d'initier le phénomène de reformation de l'alliage que nous avons observé après recuit pour l'échantillon précédent en plaçant cet échantillon dans un environnement réducteur à température ambiante. L'échantillon est exposé à une pression de 10^{-6} mbar de CO (points violets figure 17(b)) pendant 1 heure environ (S4E1d). Nous n'observons pas d'évolution du paramètre de maille qui permette de conclure que le CO réagisse avec l'oxygène lié aux atomes de Cu en surface des NPs à température ambiante.

L'élévation de la température du substrat a permis de mettre en évidence une diminution significative du paramètre de maille à partir d'une température de 430 ± 30 K (S4E1e). Le paramètre de maille diminue linéairement avec le temps pour atteindre 0,388 nm. En chauffant l'échantillon à 520 K nous avons obtenu un paramètre de 0,387 nm proche de celui que nous avons avant l'exposition à l' O_2 (0,385 nm).

Cette température à partir de laquelle le Cu se réduit et se met à diffuser dans le volume des NPs est proche de celle que nous avons déterminée sous UHV pour l'échantillon S6E2f (466 ± 30 K). Compte-tenu des incertitudes sur les mesures de température, nous n'observons pas de différences significatives sur la température à laquelle la réduction de la couche d'oxyde de Cu se produit selon que l'échantillon soit sous UHV ou exposé à 10^{-6} mbar de CO .

4.5.3 Etude quantitative de la ségrégation de Cu

Echantillon	$T_{dépôt}$ (K)	Dépôt	Composition	P (mbar)	T_{mesure} (K)	Fig
S5E1	a	0,9 MC_{Au}	Au_{100}	UHV	RT	18
	b	2,0 MC_{Cu}	$Au_{19}Cu_{81}$	UHV	RT	
	c		$Au_{19}Cu_{81}$	$O_2 : 10^{-3}$	RT	

Table 4.10 – Tableau récapitulatif des traitements appliqués à l'échantillon S5E1.

Nous avons vu en STM que des NPs de Cu d'une taille inférieure à 1,4 nm se dissocient sous oxygène pour des températures de substrat inférieures à 370 K. Nous avons également montré qu'une faible proportion d' Au dans les NPs (à partir de 5 % environ) permet de stabiliser les NPs, c'est-à-dire de conserver ou de limiter la diminution du volume des NPs $Au-Cu$ mesurées en STM lors de l'introduction d'oxygène. Nous avons observé en diffraction de rayons X que pour des NPs $Au-Cu$ dont la composition est supérieure à 38 % d' Au (S4E1 et S6E2), il existe un phénomène de ségrégation qui tend à former une coquille riche en Cu , stable sous UHV à température ambiante. Nous avons également vu qu'en évaporant le Cu sur des NPs d' Au nous formions un alliage à température ambiante. Nous pouvons donc raisonnablement penser que la stabilité de la coquille de Cu est assurée par la formation d'un oxyde de Cu en surface des NPs. Nous tentons de

déterminer maintenant si il existe une épaisseur limite pour cette couche d'oxyde limitant la ségrégation du *Cu*.

Pour répondre à cette question nous avons synthétisé des NPs *Au-Cu* riches en *Cu* ($Au_{19}Cu_{81}$) et de plus grande taille ($4,5\text{ nm}$) de façon à disposer d'une quantité importante de *Cu* en volume susceptible de ségréger à la surface. Nous avons représenté sur la figure 18 les *k-scans* de NPs obtenues avec le dépôt de $0,9\text{ MC}$ d'*Au* puis $2,0\text{ MC}$ de *Cu*. La courbe bleue représente le pic $(111)_{112}$ des NPs épitaxiées mesurée dans la direction *k* après le dépôt de *Cu*. Nous avons estimé la composition des NPs à $Au_{19}Cu_{81}$ à partir du paramètre de maille en suivant la relation $a = f(\%Au)$ du volume [111] et la taille des NPs à partir de la largeur à mi-hauteur du pic à $4,5\text{ nm}$. La courbe rouge représente l'intensité diffusée dans la même direction après une introduction importante d'oxygène, comparée aux expositions présentées dans la section précédente (10^{-3} mbar pendant $1\text{ h} \approx 3 \cdot 10^6\text{ L}$). On constate que le pic $(111)_{112}$ s'est décalé vers des valeurs plus faibles de *q* signifiant un enrichissement en *Au* du cœur des NPs conformément à ce qui a été observé précédemment. Nous avons de nouveau estimé la composition des NPs à partir du paramètre de maille et obtenons $Au_{33}Cu_{67}$.

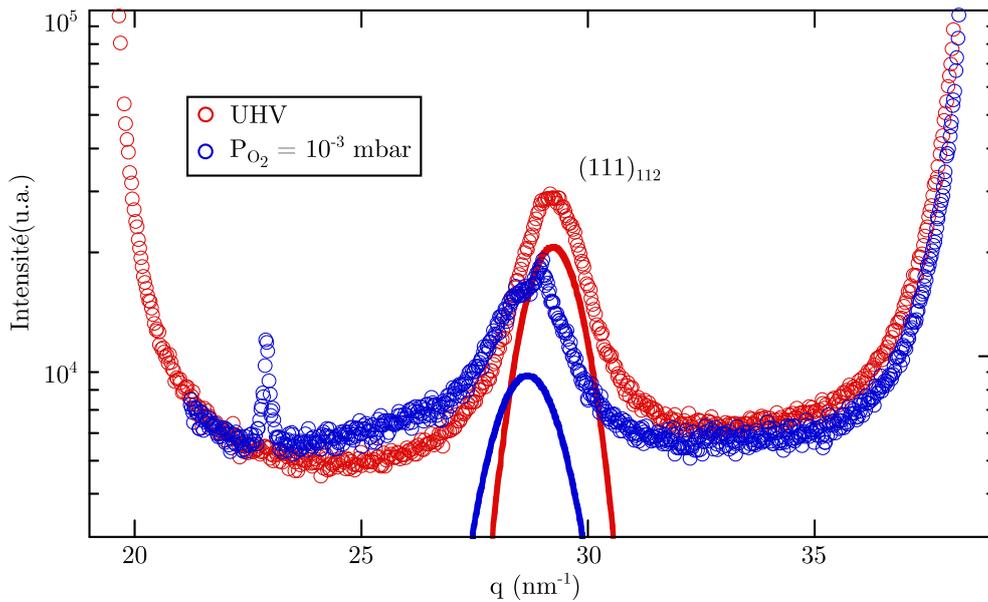


Figure 18 – Intensité diffusée dans la direction *k* pour un échantillon composé de NPs $Au_{19}Cu_{81}$ avant (rouge) et après exposition à 10^{-3} mbar d' O_2 pendant 1 h (bleu). Le paramètre de maille des NPs est mesuré à partir de la réflexion $(111)_{112}$.

Si l'on considère que les NPs sont stables, c'est à dire que le nombre d'atomes d'*Au* et de *Cu* est constant au cours de l'exposition à l'oxygène, cela signifie que l'on peut quantifier le nombre d'atomes de *Cu* ségrégués à la surface à partir de l'enrichissement en *Au* du cœur des NPs. A partir de la taille et de la composition des NPs avant exposition à l'oxygène on peut estimer le nombre moyen d'atomes d'*Au* et de *Cu* par NP. Nous avons estimé le volume moyen des NPs à $26,6\text{ nm}^3$ en prenant un ratio H/D de $0,54$ (déterminé linéairement à partir de la composition avec $H/D = 0,5$ pour Cu_{100} et $H/D = 0,7$ pour Au_{100}). Le nombre total d'atomes par NP est déterminé à partir de la densité atomique de

l'alliage $Au_{19}Cu_{81}$: $d_{Au_{19}Cu_{81}} = 77,5 \text{ at. nm}^{-3}$:

$$n_{tot} = d_{Au_{19}Cu_{81}} = 2060 \quad n_{Au} = (1 - \%Cu)n_{tot} = 390 \quad n_{Cu}^1 = \%Cun_{tot} = 1670 \quad (4.9)$$

avec n_{Au} le nombre d'atomes d'Au dans la NPs et $n_{Cu,i}$ le nombre d'atomes dans le cœur avant oxydation. Nous considérons que tous les atomes d'Au restent dans le cœur, et que le paramètre de maille mesuré après oxydation correspond à celui de l'alliage constitué : des atomes d'Au, et des atomes de Cu qui ne diffusent pas à la surface. A partir de la composition du cœur après exposition à l'oxygène et du nombre inchangé d'atomes d'Au dans le cœur nous estimons le nombre d'atomes de Cu dans le cœur des NPs :

$$n_{Cu}^f = \frac{n - Au(1 - \%Au)}{\%Au} = 780 \quad (4.10)$$

Par différence on peut obtenir une estimation du nombre d'atome de Cu que contient la coquille : $n_{Cu,coquille} = n_{Cu,i} - n_{Cu,f} = 890$. Si l'on considère que ces atomes se sont répartis à la surface des NPs que nous avons avant oxydation (31 nm^2 compte tenu de la troncature), on obtient une densité atomique surfacique de Cu de 29 at.nm^{-2} . On peut exprimer cette densité en terme de plans denses de Cu (111) : $d_{Cu}^S = 17,7 \text{ at.nm}^{-2}$. L'épaisseur de la couche d'oxyde (exprimé en nombre de plans de Cu) et de $29/17,7 = 1,6 \text{ MC}$ ce qui correspond à une épaisseur de Cu de $0,34 \text{ nm}$ ($0,21 \text{ nm}$ correspond à 1 MC de Cu).

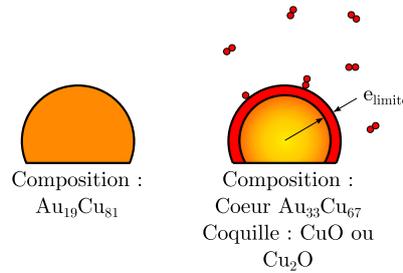


Figure 19 – Schéma de principe de la formation d'une couche d'oxyde d'épaisseur limite.

Nous avons déterminé pour les échantillons des section 4.5.1 (échantillon S6E2 : $Au_{48}Cu_{52}$; $\varnothing_{init} = 1,8 \text{ nm}$) et 4.5.2 (échantillon S4E1 : $Au_{50}Cu_{50}$; $\varnothing_{init} = 1,9 \text{ nm}$) que la ségrégation du Cu était totale. Le paramètre de maille du cœur mesuré après exposition à l'oxygène correspond approximativement à celui mesuré pour les NPs d'Au pur de la même taille, en tenant compte des contraintes de surface et d'interface induites par la taille réduite des NPs. Les densités surfaciques de Cu ségrégué en surface lors de l'exposition à l' O_2 des échantillons S6E2 et S4E1 sont de 13 at.nm^{-2} ($0,15 \text{ nm}$) et 16 at.nm^{-2} ($0,19 \text{ nm}$) respectivement si l'on considère que tout le Cu a ségrégué. Il semble donc qu'il y ait une épaisseur de coquille d'oxyde de Cu limite qui équivaut à 29 at.nm^{-2} ($0,34 \text{ nm}$). Il est difficile d'obtenir une épaisseur réelle pour cette coquille compte tenu du fait que

nous ne connaissons pas le degré d'oxydation du *Cu* lorsqu'il est maintenu en surface. Néanmoins, des expériences d'XPS réalisées sur des NPs de *Cu* oxydées à la surface de *TiO*₂(110) [188] n'ont pas mis en évidence de changement pour le pic de photoémission du niveau *2p* du *Cu*, ce qui indique qu'il n'y a pas de formation de *Cu*²⁺. On peut alors supposer que le *Cu* est plutôt sous une forme *Cu*₂*O*. A partir de la densité massique du *Cu*, de 63 g/mol, on peut donner une épaisseur équivalente à cette coquille, qui est de l'ordre de 0,6 nm.

4.6 Conclusions intermédiaires sur l'exposition à CO et O₂ de NPs de Cu et Au-Cu

Etude de l'évolution des NPs de *Cu* sous O₂ en GIXD :

- Nous n'avons pas pu observer la dissociation des NPs de *Cu* en diffraction de rayons X très probablement en raison de la taille des NPs (3,5 nm de diamètre, environ le double de celles observées en STM).

Etude de l'évolution des NPs *Au-Cu* sous O₂ en GIXD :

- Une pression de 10⁻⁶ mbar de *CO* n'a pas d'influence sur la structure ou la répartition des métaux au sein de NPs alliées *Au*₃₈*Cu*₆₂.
- Sous 10⁻⁶ mbar d'O₂ et 2 10⁻⁶ mbar de *CO* + O₂ (1 : 1) nous observons une très nette augmentation du paramètre de maille des NPs que nous attribuons à un enrichissement du cœur des NPs en *Au*.
- Nous avons observé un phénomène d'orientation de NPs *Au*₃₈*Cu*₆₂ sous 2 10⁻⁶ mbar de *CO* + O₂ (1 : 1) : le signal provenant de NPs non-orientées disparaît totalement au profit de NPs épitaxiées (111) riches en *Au*. Nous ne sommes pas en mesure d'affirmer que ce phénomène de réorientation nécessite d'avoir le mélange des gaz.
- Après la phase de réactivité, à température ambiante et sous UHV, les NPs cœur coquille (cœur riche en *Au*, coquille riche et *Cu*) sont stables. Comme le *Cu* est susceptible de diffuser dans l'*Au* cela signifie qu'il est maintenu à l'extérieur des NPs par la probable formation d'une couche oxyde.
- Il est possible de réduire la couche d'oxyde (phénomène mesuré par la réincorporation du *Cu* dans les NPs) en chauffant l'échantillon aux alentours de 400 K. L'introduction de 10⁻⁶ de *CO* à température ambiante préalablement au recuit ne permet pas de réduire la couche d'oxyde.
- Nous avons estimé l'épaisseur de la couche d'oxyde à partir d'un calcul quantitatif et avons déterminé une épaisseur maximale de 0,34 nm (exprimé en épaisseur de plans denses (111) du *Cu* : 0,21 nm = 1 MC de *Cu*).

Conclusion

Ce travail nous a permis d'avancer dans la compréhension des phénomènes intervenant dans la nucléation-croissance de NPs métalliques sur TiO_2 , et de leur évolution sous gaz réactif. Dans le corps de cette thèse, nous avons présenté les résultats expérimentaux essentiellement en fonction des deux techniques que nous avons utilisées, la microscopie tunnel et la diffraction de rayons X sous incidence rasante. Dans cette conclusion, nous souhaitons comparer les résultats de STM et de GIXD et ouvrir des perspectives quant à l'étude des NPs $Au-Cu$ sur $TiO_2(110)$.

- **Nanoparticules monométalliques**

Avant de nous intéresser aux NPs bimétalliques, nous avons étudié la croissance et l'évolution sous gaz des NPs monométalliques Au et Cu . Dans le cas de l' Au , nous nous sommes davantage focalisés sur les phénomènes de nucléation et sur la structure des NPs formées, tandis que pour Cu , nous avons principalement étudié les phénomènes d'évolution sous O_2 des NPs.

Ainsi, nous avons déterminé en STM qu'à température ambiante et jusqu'à 450 K, les NPs d' Au nucléent principalement sur les défauts de la surface de $TiO_2(110)$ du type *groupe TiO_x* et *bords de marche*. La diffraction de rayons X montre qu'une partie de ces NPs d' Au sont plutôt de structure icosaédrique et non épitaxiées (les plus petites en moyenne) et que les autres sont de structure cfc et se répartissent selon essentiellement deux épitaxies : (111) et (112), avec à chaque fois la direction $Au\langle 110 \rangle$ parallèle avec la direction [001] du TiO_2 . Le paramètre de maille des NPs d' Au est fortement contraint (2,5 % en moyenne) et dépend de la taille des NPs. Nous avons enfin observé en STM que les NPs d' Au sont stables dans la gamme de température et de pression d'oxygène étudiées (300 – 450 K et jusqu'à 10^{-5} mbar d' O_2).

Les atomes de Cu semblent diffuser plus facilement que l' Au sur la surface de TiO_2 . Les NPs de Cu d'une taille inférieure à 2 nm sont très instables sous oxygène. Cette instabilité se manifeste par une dissociation des NPs pour des températures de 300 K et 370 K et un mûrissement pour les NPs à 450 K. Nous avons pu également observer la reformation de NPs à 370 K lorsque le système est conservé sous UHV pendant plusieurs

heures après oxydation. Les NPs reformées présentent une distribution de taille différente avant oxydation et après reformation, ce qui signifie qu'un transport de *Cu* a eu lieu. L'introduction d'oxygène induit donc une mobilité pour le *Cu*. Le *Cu* diffuse quand $T \ll 370\text{ K}$ et se piège sur un type de sites de la surface que nous n'avons pas pu déterminer. Nous n'avons pas observé de structures spécifiques au *Cu* oxydé sur les zones où le *Cu* s'est dissocié. La surface paraît semblable à la surface de la zone de *TiO₂* propre voisine obtenue grâce aux effets d'ombrage. La première hypothèse émise est que le *Cu* s'étale sur la surface, mais n'est pas visible en raisons de l'augmentation de la rugosité du *TiO₂* induite par l'introduction d'oxygène. Une seconde hypothèse serait que le *Cu* diffuse vers des sites de sous-surface et occupe, par exemple, des sites interstitiels des couches terminales du *TiO₂*. On peut déterminer si une de ces deux hypothèse est la bonne en réalisant une expérience similaire d'oxydation de petites NPs de *Cu* en MEIS (Medium Energy Ion Scattering). La technique permet de connaître la composition des couches terminales de la surface et éventuellement d'avoir une information de la localisation des atomes de *Cu* par rapport à la surface.

- **Nanoparticules bimétalliques**

Des expériences complémentaires entres elles ont été réalisées en GIXD et STM concernant la croissance des NPs bimétalliques. Les expériences STM montrent qu'il est possible d'obtenir un système composé très majoritairement de NPs *Au-Cu* en déposant l'*Au* en premier et le *Cu* en second. L'inverse mène à la croissance d'une proportion non négligeable de NPs d'*Au* pur lors de la seconde évaporation. En diffraction de rayons X, nous avons déterminé que dans le cas où l'*Au* est déposé en premier, les métaux s'allient à température ambiante. Les questions qui restent en suspens concernent la mise en ordre de l'alliage pour des NPs *Au₃Cu*, *AuCu* et *Cu₃Au*. Nous n'avons observé de mise en ordre chimique que pour l'alliage *AuCu* après recuit à 680 K . Dans les cas *Au₃Cu* (*Au₇₃Cu₂₇* en réalité) et *Cu₃Au* (*Au₃₈Cu₆₂* en réalité), le protocole expérimental que nous avons suivi ne nous permet cependant pas d'affirmer que la mise en ordre chimique ne s'opère pas dans ces systèmes. Il pourrait être instructif d'étudier spécifiquement la mise en ordre des compositions *Au₃Cu* et *Cu₃Au* afin d'en tirer des conclusions quant au nanoalliage *Au-Cu*.

Des effets importants ont été observés pour les NPs *Au-Cu* en présence d'oxygène. Les expériences STM révèlent qu'une petite proportion d'*Au* dans la composition de NPs de *Au-Cu* (de l'ordre de 5 %) permet de stabiliser la morphologie de l'ensemble sous 10^{-5} mbar d'oxygène. En revanche, la structure des NPs change de manière importante pendant l'introduction d'oxygène. Les mesures en diffraction X du paramètre de maille des NPs montrent que le cœur des NPs s'enrichit en *Au* en présence d'*O₂*. Nous expliquons cette évolution par la formation d'une coquille d'oxyde de *Cu* en surface des NPs. Un recuit sous UHV à une température supérieure à 400 K permet d'observer une évolution du paramètre de maille allant dans le sens inverse, c'est-à-dire une réincorporation du *Cu* en volume permettant quasiment de retrouver le paramètre de maille avant oxydation. Cette température est très proche de celle pour laquelle nous avons observé la reformation des NPs de *Cu* en STM après oxydation (370 K).

Nous n'avons pas observé en GIXD de changements structuraux liés à l'introduction

de CO seul, que ce soit préalablement ou postérieurement à l'oxydation. Par contre, nous avons observé un phénomène très net de réorientation sélective des NPs non-orientées vers une épitaxie (111) en présence du mélange de gaz. Nous ne pouvons pas affirmer que l'introduction de monoxyde de carbone soit nécessaire pour que ce phénomène se produise car la mesure de l'orientation (111) n'a pas été réalisée lors des expériences d'oxydation en absence de CO . C'est un point important à éclaircir car la réaction exothermique de l'oxydation du CO pourrait expliquer un échauffement des NPs menant à leur réorientation. La mesure du produit de la réaction pendant l'expérience permettrait d'obtenir de précieuses informations pour conclure sur ce point.

- **Avantages et inconvénients des deux techniques**

Les deux techniques que nous avons utilisées se sont révélées très complémentaires. D'une part le STM permet de suivre l'évolution de NPs individuelles, pour lesquelles des informations quantitatives (sites de nucléation et taille des NPs principalement) peuvent être obtenues. D'autre part, le GIXD permet d'avoir des informations statistiques sur des assemblées de NPs. C'est un outil extrêmement performant pour l'étude de la structure et morphologie des NPs.

Ces deux techniques sont également complémentaires au regard de la taille des NPs étudiées. Il faut ainsi souligner que pour chaque système (Au , Cu et $Au-Cu$), les tailles moyennes des NPs étudiées en STM sont plus petites que celles étudiées en diffraction. En STM nous faisons face à une limite supérieure en terme de quantité déposée liée au fait qu'au delà d'une certaine valeur, le substrat n'est plus visible, en raison des phénomènes de convolution NP – pointe. Comme l'analyse repose essentiellement sur la mesure de la hauteur des NPs nous sommes contraint de travailler avec des NPs dont la taille est inférieure à $1,5\text{ nm}$, tous types de NPs confondus. A l'inverse, en GIXD nous privilégions des dépôts supérieurs à 1 MC pour le Cu et $0,4\text{ MC}$ pour l' Au afin d'avoir un signal suffisamment intense pour pouvoir exploiter les données. Ceci mène à la croissance de NPs dont la taille est supérieure à $1,5\text{ nm}$ pour l' Au et environ 3 nm pour le Cu .

- **Perspectives à court et à moyen terme**

La majeure partie des perspectives qui s'offrent à nous implique d'être capable de mesurer le produit de la réaction et donc l'activité des différents systèmes que nous avons étudiés. Une partie de ces travaux seront menés sur un « flow reactor » [100] en GIXD et GISAXS. C'est un dispositif expérimental permettant de contrôler précisément le flux d'un mélange de gaz traversant un petit volume dans lequel est placé le catalyseur (P_{tot} de l'ordre du bar). Nous souhaitons dans un premier temps déterminer si l'activité des NPs $Au-Cu$ est supérieure à celle des NPs d' Au , d'une part, et de Cu , d'autre part, pour quantifier d'éventuels effet de synergie entre l' Au et le Cu dans le cas de l'oxydation du CO . Nous souhaitons par ailleurs identifier quelle est la configuration la plus active entre : des NPs alliées au début de l'introduction du mélange des gaz, ou bien des NPs cœur d' Au – coquille d'oxyde de Cu une fois le système ségrégué et stabilisé. En d'autres termes, nous souhaitons déterminer si la ségrégation du Cu en surface constitue un phénomène de

désactivation. Nous avons vu qu'il est possible de réincorporer le *Cu* dans les NPs avec un recuit à une température de l'ordre de 400 *K*. Il pourrait être intéressant de comparer l'activité des NPs *Au-Cu* après recuit avec celle des NPs après synthèse. Dans le cas où l'activité est la même, et compte tenu du caractère exothermique de l'oxydation du *CO*, il se peut qu'un équilibre dynamique se produise entre la ségrégation en surface du *Cu* liée à l'oxydation, et la ségrégation en volume du *Cu* liée à l'effet de la température dans le cas où l'on se place à une température juste inférieure à 400 *K*.

Nous avons initié une importante collaboration avec David Loffreda et Mathilde Iachella du laboratoire de Chimie Théorique de l'ENS Lyon. Leur objectif est d'étudier, par des calculs *ab-initio*, l'adsorption de l'*Au* et du *Cu* sur la surface de *TiO*₂(110), la forme d'équilibre de NPs monométalliques et bimétalliques de différentes tailles, ainsi que l'adsorption des réactifs sur les différents systèmes. La comparaison entre expérience et théorie permettra de mieux comprendre les phénomènes que nous avons observés.

Annexe A

Nous présentons dans cette annexe des informations utiles pour comprendre le modèle de croissance très simplifié que nous avons utilisé dans le chapitre 3. Les différents modèles de croissance ont été étudiés en détails par Venables et coll. [178, 179, 206, 207] et Brune et coll. [180].

Pour modéliser la croissance des NPs à la surface du substrat, nous considérons que la surface de l'échantillon est un réseau 2D, sur lequel des atomes métalliques s'adsorbent depuis une phase gazeuse. Les principaux paramètres influant sur la croissance sont le flux d'atomes incidents sur la surface F et la température du substrat T . Plusieurs processus interviennent dans la croissance. Selon la nature du système, ils peuvent ou non être négligés. Ces processus sont les suivants :

- L'adsorption d'un atome sur la surface libre du substrat. La fréquence de ce processus est proportionnelle à $F(1 - \theta)$ où θ est la proportion des sites de la surface occupés par des atomes adsorbés (taux de couverture). Le facteur de proportionnalité doit tenir compte de la probabilité qu'à un atome à s'adsorber sur la surface lorsqu'il est déposé sur un site vacant (coefficient de collage).
- L'adsorption d'un atome sur un îlot déjà existant. Ce processus est proportionnel à $F\theta$. Le coefficient de collage sur un îlot peut être différent de celui sur la surface libre.
- La désorption d'un adatome de la surface. La désorption d'adatome est un processus thermiquement activé $\tau_{des} = \frac{1}{\nu_{des}} \exp\left(\frac{E_{des}}{kT}\right)$ avec τ_{des} le temps caractéristique de désorption, ν_{des} le facteur de fréquence correspondant et E_{des} l'énergie d'activation du processus ($E_{des} > 0$).
- La diffusion des adatoms sur la surface est associée à un coefficient D
- La nucléation d'un îlot par l'attachement de deux atomes. La probabilité de ce processus est proportionnelle à Dn_1n_1 où n_1 est la densité de sites de la surface occupés par un adatome.
- L'attachement d'un atome sur un îlot déjà existant. Si on suppose que les atomes diffusent et que les îlots sont immobiles, la probabilité qu'à un atome de s'attacher à un îlot de taille x dont la densité est n_x est proportionnelle à σDn_1n_x où σ est un paramètre géométrique sans dimension appelé section efficace de capture qui tient compte du fait qu'à densité égale, les gros îlots occupent une fraction plus importante de la surface que les petits.

-
- Le détachement d'un atome d'un îlot. C'est un processus thermiquement activé pour lequel le choix de l'énergie d'activation n'est pas clairement établi. On peut être amené à déterminer cette énergie à partir des énergies des atomes libres et liés ainsi qu'à partir du potentiel chimique de la NPs pour obtenir une énergie d'activation correspondant à une barrière de détachement.
 - Diffusion des îlots. Le déplacement du centre de gravité d'un îlot se produit sous l'effet de la diffusion des atomes situés à la périphérie de l'îlot. Ce phénomène diminue donc avec la taille de l'îlot comme le rapport du nombre d'atomes en périphérie sur le nombre total d'atome de l'îlot décroît quand la taille de l'îlot augmente.
 - Coalescence de deux îlots. La fréquence de ce processus augmente avec le taux de couverture. La probabilité de ce processus est proportionnelle à $\sigma' n_x \theta$ avec σ' une section efficace de capture compliquée à définir mais qui se comporte comme σ .

Suivant la nature du système on peut restreindre le nombre de processus en éliminant ceux dont la fréquence est faible ou qui ne se produisent pas du tout. L'objectif est d'écrire les équations cinétiques qui donnent l'évolution du système au cours du temps. Par exemple si on considère un cas où le dimère est stable, où le coefficient de collage est 1, où le nombre d'atomes déposés sur les îlots est négligeable ($\theta \ll 1$) et où les îlots ne coalescent pas, les équations cinétiques donnant la densité d'atomes sur la surface n_1 et la densité d'îlots sur la surface n_x s'écrivent :

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = F n_v - 2D n_1 n_1 - \sigma D n_1 n_x - D n_1 e^{\frac{E_{des}}{kT}} \quad (4.11)$$

$$\frac{\partial n_x}{\partial t} = D n_1 n_1 \quad (4.12)$$

Le seul processus conduisant à la formation de NPs est la condensation de deux atomes diffusant sur la surface $D n_1 n_1$. La densité de fréquence de dépôt des atomes sur les sites libre de la surface est donné par $F n_v$ (en l'absence d'atome déposés sur les îlots). Les processus conduisant à la disparition des adatoms sont : la nucléation d'un îlot, la condensation d'un atome à un îlot et la désorption d'un atome depuis la surface vers la phase gazeuse. Les densités de fréquence de ces processus sont respectivement $2D n_1 n_1$, $\sigma D n_1 n_x$ et $D n_1 \exp \frac{E_{des}}{kT}$.

Bibliographie

- [1] M. HARUTA, T. KOBAYASHI, H. SANO et N. YAMADA : Novel gold catalysts for the oxidation of carbon-monoxide at a temperature far below 0-degrees-c. *Chemistry Letters*, (2):405–408, 1987.
- [2] S. NAITO et M. TANIMOTO : Oxygen enhanced hydrogen-exchange and hydrogenation over supported gold catalysts. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, (12):832–833, 1988.
- [3] Joongoo LEE, Ji Chan PARK et Hyunjoon SONG : A nanoreactor framework of a au@tio2 yolk/shell structure for catalytic reduction of p-nitrophenol. *Advanced Materials*, 20(8):1523–+, 2008.
- [4] Jose A. RODRIGUEZ, Ping LIU, Jan HRBEK, Jaime EVANS et Manuel PEREZ : Water gas shift reaction on cu and au nanoparticles supported on ceo2(111) and zno(000(1)over-bar) : Intrinsic activity and importance of support interactions. *Angewandte Chemie-International Edition*, 46(8):1329–1332, 2007.
- [5] G. C. BOND et D. T. THOMPSON : Catalysis by gold. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 41(3-4):319–388, 1999.
- [6] R. IMBIHL, R. J. BEHM et R. SCHLOEGL : Bridging the pressure and material gap in heterogeneous catalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(27):3459–3459, 2007.
- [7] B. L. ZHU, Q. GUO, X. L. HUANG, S. R. WANG, S. M. ZHANG, S. H. WU et W. P. HUANG : Characterization and catalytic performance of tio2 nanotubes-supported gold and copper particles. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 249(1-2):211–217, 2006.
- [8] Xiaoyan LIU, Aiqin WANG, Tao ZHANG, Dang-Sheng SU et Chung-Yuan MOU : Au-cu alloy nanoparticles supported on silica gel as catalyst for co oxidation : Effects of au/cu ratios. *Catalysis Today*, 160(1):103–108, 2011.
- [9] J.F. Berzelius JAHRES : *Ber. Fortschr. Phys. Wiss.*, 15:237, 1936.
- [10] T. ENGEL et G. ERTL : Molecular-beam investigation of catalytic-oxidation of co on pd (111). *Journal of Chemical Physics*, 69(3):1267–1281, 1978.
- [11] H. H. ROTERMUND, W. ENGEL, M. KORDESCH et G. ERTL : Imaging of spatio-temporal pattern evolution during carbon-monoxide oxidation on platinum. *Nature*, 343(6256):355–357, 1990.
- [12] K. KRISCHER, M. EISWIRTH et G. ERTL : Periodic perturbations of the oscillatory co oxidation on pt(110) - model-calculations. *Journal of Chemical Physics*, 97(1):307–319, 1992.

- [13] M. SANDER, R. IMBIHL et G. ERTL : The mechanism of kinetic oscillations in catalytic-oxidation of co on pt(210). *Journal of Chemical Physics*, 95(8):6162–6170, 1991.
- [14] I. LANGMUIR : The mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions $2\text{co} + \text{o}_2 = 2\text{co}(2)$ and $2\text{h}(2) + \text{o}_2 = 2\text{h}(2)\text{o}$. *Transactions of the Faraday Society*, 17(2):0621–0654, 1922.
- [15] C. N. HINSELWOOD : *The kinetics of Chemical Change*. Clarendon Press, 1940.
- [16] D. D. ELEY : Structure of catalytic metal films. *Nature*, 158(4013):449–449, 1946.
- [17] D.W. Van Krevelen P. MARS : *pec. Suppl. Chem. Eng. Sci.*, 3:41, 1954.
- [18] N. LOPEZ, T. V. W. JANSSENS, B. S. CLAUSEN, Y. XU, M. MAVRIKAKIS, T. BLI-GAARD et J. K. NORSKOV : On the origin of the catalytic activity of gold nano-particles for low-temperature co oxidation. *Journal of Catalysis*, 223(1):232–235, 2004.
- [19] M. HARUTA : Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today*, 36(1):153–166, 1997.
- [20] J. D. GRUNWALDT, C. KIENER, C. WÖGERBAUER et A. BAIKER : Preparation of supported gold catalysts for low-temperature co oxidation via "size-controlled" gold colloids. *Journal of Catalysis*, 181(2):223–232, 1999.
- [21] J. D. GRUNWALDT et A. BAIKER : Gold/titania interfaces and their role in carbon monoxide oxidation. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(6):1002–1012, 1999.
- [22] M. A. SANCHEZ-CASTILLO, C. COUTO, W. B. KIM et J. A. DUMESIC : Gold-nanotube membranes for the oxidation of co at gas-water interfaces. *Angewandte Chemie-International Edition*, 43(9):1140–1142, 2004.
- [23] M. M. SCHUBERT, S. HACKENBERG, A. C. van VEEN, M. MUHLER, V. PLZAK et R. J. BEHM : Co oxidation over supported gold catalysts-"inert" and "active" support materials and their role for the oxygen supply during reaction. *Journal of Catalysis*, 197(1):113–122, 2001.
- [24] G. R. BAMWENDA, S. TSUBOTA, T. NAKAMURA et M. HARUTA : The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on tio₂ for co oxidation. *Catalysis Letters*, 44(1-2):83–87, 1997.
- [25] F. BOCCUZZI, A. CHIORINO, S. TSUBOTA et M. HARUTA : Ftir study of carbon monoxide oxidation and scrambling at room temperature over gold supported on zno and tio₂ .2. *Journal of Physical Chemistry*, 100(9):3625–3631, 1996.
- [26] S. MINICO, S. SCIRE, C. CRISAFULLI, A. M. VISCO et S. GALVAGNO : Ft-ir study of au/fe₂o₃ catalysts for co oxidation at low temperature. *Catalysis Letters*, 47(3-4):273–276, 1997.
- [27] L. M. MOLINA et B. HAMMER : Active role of oxide support during co oxidation at au/mgo. *Physical Review Letters*, 90(20), 2003.
- [28] S. TSUBOTA, T. NAKAMURA, K. TANAKA et M. HARUTA : Effect of calcination temperature on the catalytic activity of au colloids mechanically mixed with tio₂ powder for co oxidation. *Catalysis Letters*, 56(2-3):131–135, 1998.
- [29] A. SANCHEZ, S. ABBET, U. HEIZ, W. D. SCHNEIDER, H. HAKKINEN, R. N. BARNETT et U. LANDMAN : When gold is not noble : Nanoscale gold catalysts. *Journal of Physical Chemistry A*, 103(48):9573–9578, 1999.

- [30] Q. FU, H. SALTSBURG et M. FLYTZANI-STEPHANOPOULOS : Active nonmetallic au and pt species on ceria-based water-gas shift catalysts. *Science*, 301(5635):935–938, 2003.
- [31] C. K. COSTELLO, M. C. KUNG, H. S. OH, Y. WANG et H. H. KUNG : Nature of the active site for co oxidation on highly active au/ γ -al₂o₃. *Applied Catalysis a-General*, 232(1-2):159–168, 2002.
- [32] J. GUZMAN et B. C. GATES : Structure and reactivity of a mononuclear gold-complex catalyst supported on magnesium oxide. *Angewandte Chemie-International Edition*, 42(6):690–693, 2003.
- [33] M. MAVRIKAKIS, P. STOLTZE et J. K. NORSEKOV : Making gold less noble. *Catalysis Letters*, 64(2-4):101–106, 2000.
- [34] Y. XU et M. MAVRIKAKIS : Adsorption and dissociation of o₂ on gold surfaces : Effect of steps and strain. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(35):9298–9307, 2003.
- [35] C. LEMIRE, R. MEYER, S. SHAIKHUTDINOV et H. J. FREUND : Do quantum size effects control co adsorption on gold nanoparticles? *Angewandte Chemie-International Edition*, 43(1):118–121, 2004.
- [36] N. LOPEZ et J. K. NORSEKOV : Catalytic co oxidation by a gold nanoparticle : A density functional study. *Journal of the American Chemical Society*, 124(38):11262–11263, 2002.
- [37] G. MILLS, M. S. GORDON et H. METIU : The adsorption of molecular oxygen on neutral and negative au-n clusters (n=2-5). *Chemical Physics Letters*, 359(5-6):493–499, 2002.
- [38] S. A. VARGANOV, R. M. OLSON, M. S. GORDON et H. METIU : The interaction of oxygen with small gold clusters. *Journal of Chemical Physics*, 119(5):2531–2537, 2003.
- [39] M. HARUTA, N. YAMADA, T. KOBAYASHI et S. IJIMA : Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon-monoxide. *Journal of Catalysis*, 115(2):301–309, 1989.
- [40] M. HARUTA, S. TSUBOTA, T. KOBAYASHI, H. KAGEYAMA, M. J. GENET et B. DELMON : Low-temperature oxidation of co over gold supported on tio₂, alpha-fe₂o₃, and co₃o₄. *Journal of Catalysis*, 144(1):175–192, 1993.
- [41] M. Haruta T. Kobayashi S. TSUBOTA, N. Yamada et Y. NAKAHARA : *Chem. Express*, 5:349, 1991.
- [42] S. Tsubota M. HARUTA, T. Kobayashi, T. Kobayashi S. Tsubota Y. NAKAHARA, M. Haruta et Y. NAKAHARA : *Chem. Express*, 3:159, 1988.
- [43] S. D. LIN, M. BOLLINGER et M. A. VANNICE : Low-temperature co oxidation over au/tio₂ and au/sio₂ catalysts. *Catalysis Letters*, 17(3-4):245–262, 1993.
- [44] K. BLICK, T. D. MITRELIAS, J. S. J. HARGREAVES, G. J. HUTCHINGS, R. W. JOYNER, C. J. KIELY et F. E. WAGNER : Methane oxidation using au/mgo catalysts. *Catalysis Letters*, 50(3-4):211–218, 1998.
- [45] N. W. CANT et W. K. HALL : Catalytic oxidation .4. ethylene and propylene oxidation over gold. *Journal of Physical Chemistry*, 75(19):2914–&, 1971.

- [46] A. WOLF et F. SCHUTH : A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts. *Applied Catalysis a-General*, 226(1-2):1–13, 2002.
- [47] R. ZANELLA, S. GIORGIO, C. R. HENRY et C. LOUIS : Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on tio₂. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(31):7634–7642, 2002.
- [48] D. A. H. CUNNINGHAM, W. VOGEL, H. KAGEYAMA, S. TSUBOTA et M. HARUTA : The relationship between the structure and activity of nanometer size gold when supported on mg(oh)(2). *Journal of Catalysis*, 177(1):1–10, 1998.
- [49] M. OKUMURA, S. NAKAMURA, S. TSUBOTA, T. NAKAMURA, M. AZUMA et M. HARUTA : Chemical vapor deposition of gold on al₂o₃, sio₂, and tio₂ for the oxidation of co and of h₂. *Catalysis Letters*, 51(1-2):53–58, 1998.
- [50] C. QUIROS, O. ROBACH, H. ISERN, P. ORDEJON et S. FERRER : Compressibility of co adsorbed on ni(111) from 10⁻⁶ mbar to 1.2 bar ambient co pressures investigated with x-ray diffraction. *Surface Science*, 522(1-3):161–166, 2003.
- [51] S. R. LONGWITZ, J. SCHNADT, E. K. VESTERGAARD, R. T. VANG, E. LAEGSGAARD, I. STENSGAARD, H. BRUNE et F. BESENBACHER : High-coverage structures of carbon monoxide adsorbed on pt(111) studied by high-pressure scanning tunneling microscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(38):14497–14502, 2004.
- [52] Feng TAO, Sefa DAG, Lin-Wang WANG, Zhi LIU, Derek R. BUTCHER, Hendrik BLUHM, Miquel SALMERON et Gabor A. SOMORJAI : Break-up of stepped platinum catalyst surfaces by high co coverage. *Science*, 327(5967):850–853, 2010.
- [53] M. D. ACKERMANN, T. M. PEDERSEN, B. L. M. HENDRIKSEN, O. ROBACH, S. C. BOBARU, I. POPA, C. QUIROS, H. KIM, B. HAMMER, S. FERRER et J. W. M. FRENKEN : Structure and reactivity of surface oxides on pt(110) during catalytic co oxidation. *Physical Review Letters*, 95(25), 2005.
- [54] Bas L. M. HENDRIKSEN, Marcelo D. ACKERMANN, Richard van RIJN, Dunja STOLTZ, Ioana POPA, Olivier BALMES, Andrea RESTA, Didier WERMEILLE, Roberto FELICI, Salvador FERRER et Joost W. M. FRENKEN : The role of steps in surface catalysis and reaction oscillations. *Nature Chemistry*, 2(9):730–734, 2010.
- [55] R. IMBIHL et G. ERTL : Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 95(3):697–733, 1995.
- [56] B. L. M. HENDRIKSEN, S. C. BOBARU et J. W. M. FRENKEN : Oscillatory co oxidation on pd(100) studied with in situ scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 552(1-3):229–242, 2004.
- [57] B. L. M. HENDRIKSEN, S. C. BOBARU et J. W. M. FRENKEN : Bistability and oscillations in co oxidation studied with scanning tunnelling microscopy inside a reactor. *Catalysis Today*, 105(2):234–243, 2005.
- [58] M. HARUTA : Gold as a low-temperature oxidation catalyst : factors controlling activity and selectivity. *3rd World Congress on Oxidation Catalysis*, 110:123–134, 1997.
- [59] S. J. LEE et A. GAVRIILIDIS : Supported au catalysts for low-temperature co oxidation prepared by impregnation. *Journal of Catalysis*, 206(2):305–313, 2002.

- [60] S. SCHIMPF, M. LUCAS, C. MOHR, U. RODEMERCK, A. BRUCKNER, J. RADNIK, H. HOFMEISTER et P. CLAUS : Supported gold nanoparticles : in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions. *Catalysis Today*, 72(1-2):63–78, 2002.
- [61] Y. Z. YUAN, K. ASAKURA, H. L. WAN, K. TSAI et Y. IWASAWA : Preparation of supported gold catalysts from gold complexes and their catalytic activities for co oxidation. *Catalysis Letters*, 42(1-2):15–20, 1996.
- [62] J. A. JENSEN, K. B. RIDER, Y. CHEN, M. SALMERON et G. A. SOMORJAI : High pressure, high temperature scanning tunneling microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 17(3):1080–1084, 1999.
- [63] Robbie BURCH : Gold catalysts for pure hydrogen production in the water-gas shift reaction : activity, structure and reaction mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(47):5483–5500, 2006.
- [64] J. T. MILLER, A. J. KROPF, Y. ZHA, J. R. REGALBUTO, L. DELANNOY, C. LOUIS, E. BUS et J. A. van BOKHOVEN : The effect of gold particle size on au-au bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts. *Journal of Catalysis*, 240(2):222–234, 2006.
- [65] J. T. CALLA et R. J. DAVIS : Influence of dihydrogen and water vapor on the kinetics of co oxidation over au/al₂o₃. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(14):5403–5410, 2005.
- [66] M. DATE, M. OKUMURA, S. TSUBOTA et M. HARUTA : Vital role of moisture in the catalytic activity of supported gold nanoparticles. *Angewandte Chemie-International Edition*, 43(16):2129–2132, 2004.
- [67] G. J. HUTCHINGS et M. HARUTA : A golden age of catalysis : A perspective. *Applied Catalysis a-General*, 291(1-2):2–5, 2005.
- [68] P. KONOVA, A. NAYDENOV, C. VENKOV, D. MEHANDJIEV, D. ANDREEVA et T. TABAKOVA : Activity and deactivation of au/tio₂ catalyst in co oxidation. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 213(2):235–240, 2004.
- [69] D. CAMERON, R. HOLLIDAY et D. THOMPSON : Gold's future role in fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, 118(1-2):298–303, 2003.
- [70] Y. IIZUKA, H. FUJIKI, N. YAMAUCHI, T. CHIJIWA, S. ARAI, S. TSUBOTA et M. HARUTA : Adsorption of co on gold supported on tio₂. *Catalysis Today*, 36(1):115–123, 1997.
- [71] M. AZAR, V. CAPS, F. MORFIN, J. L. ROUSSET, A. PIEDNOIR, J. C. BERTOLINI et L. PICCOLO : Insights into activation, deactivation and hydrogen-induced promotion of a au/tio₂ reference catalyst in co oxidation. *Journal of Catalysis*, 239(2):307–312, 2006.
- [72] P. ZENG, S. ZAJAC, P. C. CLAPP et J. A. RIFKIN : Nanoparticle sintering simulations. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 252(2):301–306, 1998.
- [73] Stephen C. PARKER et Charles T. CAMPBELL : Kinetic model for sintering of supported metal particles with improved size-dependent energetics and applications to au on tio₂(110). *Physical Review B*, 75(3), 2007.

- [74] E. C. H. SYKES, F. J. WILLIAMS, M. S. TIKHOV et R. M. LAMBERT : Nucleation, growth, sintering, mobility, and adsorption properties of small gold particles on polycrystalline titania. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(21):5390–5394, 2002.
- [75] L. ZHANG, R. PERSAUD et T. E. MADEY : Ultrathin metal films on a metal oxide surface : Growth of au on tio2 (110). *Physical Review B*, 56(16):10549–10557, 1997.
- [76] L. ZHANG, F. COSANDEY, R. PERSAUD et T. E. MADEY : Initial growth and morphology of thin au films on tio2(110). *Surface Science*, 439(1-3):73–85, 1999.
- [77] F. COSANDEY et T. E. MADEY : Growth, morphology, interfacial effects and catalytic properties of au on tio2. *Surface Review and Letters*, 8(1-2):73–93, 2001.
- [78] S. C. PARKER, A. W. GRANT, V. A. BONDZIE et C. T. CAMPBELL : Island growth kinetics during the vapor deposition of gold onto tio2(110). *Surface Science*, 441(1):10–20, 1999.
- [79] K. H. ERNST, A. LUDVIKSSON, R. ZHANG, J. YOSHIHARA et C. T. CAMPBELL : Growth-model for metal-films on oxide surfaces - cu on zno(0001)-o. *Physical Review B*, 47(20):13782–13796, 1993.
- [80] X. LAI, T. P. ST CLAIR, M. VALDEN et D. W. GOODMAN : Scanning tunneling microscopy studies of metal clusters supported on tio2 (110) : Morphology and electronic structure. *Progress in Surface Science*, 59(1-4):25–52, 1998.
- [81] A. K. SANTRA, A. KOLMAKOV, F. YANG et D. W. GOODMAN : Growth of au on tio2(110) on a cluster-by-cluster basis. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 42(7B):4795–4798, 2003.
- [82] Y. MAEDA, T. FUJITANI, S. TSUBOTA et M. HARUTA : Size and density of au particles deposited on tio2 (110)-(1x1) and cross-linked (1x2) surfaces. *Surface Science*, 562(1-3):1–6, 2004.
- [83] T. MINATO, T. SUSAKI, S. SHIRAKI, H. S. KATO, M. KAWAI et K. I. AIKA : Investigation of the electronic interaction between tio2(110) surfaces and au clusters by pes and stm. *Surface Science*, 566:1012–1017, 2004.
- [84] C. E. J. MITCHELL, A. HOWARD, M. CARNEY et R. G. EGDELL : Direct observation of behaviour of au nanoclusters on tio2 (110) at elevated temperatures. *Surface Science*, 490(1-2):196–210, 2001.
- [85] N. SPIRIDIS, J. HABER et J. KORECKI : Stm studies of au nano-clusters on tio2(110). *Vacuum*, 63(1-2):99–105, 2001.
- [86] E. WAHLSTROM, N. LOPEZ, R. SCHAUB, P. THOSTRUP, A. RONNAU, C. AFRICH, E. LAEGSGAARD, J. K. NORSKOV et F. BESENBACHER : Bonding of gold nanoclusters to oxygen vacancies on rutile tio2(110). *Physical Review Letters*, 90(2):4, 2003.
- [87] X. TONG, L. BENZ, S. CHRETIEN, H. METIU, M. T. BOWERS et S. K. BURATTO : Direct visualization of water-induced relocation of au atoms from oxygen vacancies on a tio2(110) surface. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(9):3987–3990, 2010.
- [88] M. S. CHEN et D. W. GOODMAN : Interaction of au with titania : the role of reduced ti. *Topics in Catalysis*, 44(1-2):41–47, 2007.
- [89] Y. MAEDA, M. OKUMURA, S. TSUBOTA, M. KOHYAMA et M. HARUTA : Local barrier height of au nanoparticles on a tio2 (110)-(1x2) surface. *Applied Surface Science*, 222(1-4):409–414, 2004.

- [90] K. OKAZAKI, Y. MORIKAWA, S. TANAKA, K. TANAKA et M. KOHYAMA : Electronic structures of au on tio₂(110) by first-principles calculations. *Physical Review B*, 69(23), 2004.
- [91] Remi LAZZARI, Gilles RENAUD, Jacques JUPILLE et Frederic LEROY : Self-similarity during growth of the au/tio₂(110) model catalyst as seen by the scattering of x-rays at grazing-angle incidence. *Physical Review B*, 76(12), 2007.
- [92] Marie-Claire SAINT-LAGER, Issam LAOUFI et Aude BAILLY : Operando atomic structure and active sites of tio₂(110)-supported gold nanoparticles during carbon monoxide oxidation. *Faraday Discussions*, 162:179–190, 2013.
- [93] C. M. WANG, Y. ZHANG, V. SHUTTHANANDAN, S. THEVUTHASAN et G. DUSCHER : Microstructure of precipitated au nanoclusters in tio₂. *Journal of Applied Physics*, 95(12):8185–8193, 2004.
- [94] M. VALDEN, S. PAK, X. LAI et D. W. GOODMAN : Structure sensitivity of co oxidation over model au/tio₂ catalysts. *Catalysis Letters*, 56(1):7–10, 1998.
- [95] X. F. LAI et D. W. GOODMAN : Structure-reactivity correlations for oxide-supported metal catalysts : new perspectives from stm. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 162(1-2):33–50, 2000.
- [96] A. KOLMAKOV et D. W. GOODMAN : Imaging gold clusters on tio₂(110) at elevated pressures and temperatures. *Catalysis Letters*, 70(3-4):93–97, 2000.
- [97] M. VALDEN, X. LAI et D. W. GOODMAN : Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. *Science*, 281(5383):1647–1650, 1998.
- [98] F. YANG, M. S. CHEN et D. W. GOODMAN : Sintering of au particles supported on tio₂(110) during co oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(1):254–260, 2009.
- [99] M. C. SAINT-LAGER, A. BAILLY, P. DOLLE, R. BAUDOING-SAVOIS, P. TAUNIER, S. GARAUDEE, S. CUCCARO, S. DOUILLET, O. GEAYMOND, G. PERROUX, O. TISSOT, J. S. MICHA, O. ULRICH et F. RIEUTORD : New reactor dedicated to in operando studies of model catalysts by means of surface x-ray diffraction and grazing incidence small angle x-ray scattering. *Review of Scientific Instruments*, 78(8), 2007.
- [100] R. van RIJN, M. D. ACKERMANN, O. BALMES, T. DUFRANE, A. GELUK, H. GONZALEZ, H. ISERN, E. de KUYPER, L. PETIT, V. A. SOLE, D. WERMEILLE, R. FELICI et J. W. M. FRENKEN : Ultrahigh vacuum/high-pressure flow reactor for surface x-ray diffraction and grazing incidence small angle x-ray scattering studies close to conditions for industrial catalysis. *Review of Scientific Instruments*, 81(1), 2010.
- [101] I. LAOUFI, M. C. SAINT-LAGER, R. LAZZARI, J. JUPILLE, O. ROBACH, S. GARAUDEE, G. CABAILH, P. DOLLE, H. CRUGUEL et A. BAILLY : Size and catalytic activity of supported gold nanoparticles : An in operando study during co oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(11):4673–4679, 2011.
- [102] K. DUMBUYA, G. CABAILH, R. LAZZARI, J. JUPILLE, L. RINGEL, M. PISTOR, O. LYTKEN, H. P. STEINRUECK et J. M. GOTTFRIED : Evidence for an active oxygen species on au/tio₂(1 1 0) model catalysts during investigation with in situ x-ray photoelectron spectroscopy. *Catalysis Today*, 181(1):20–25, 2012.

- [103] Hai-Long JIANG, Tetsuo UMEGAKI, Tomoki AKITA, Xin-Bo ZHANG, Masatake HARUTA et Qiang XU : Bimetallic au-ni nanoparticles embedded in sio₂ nanospheres : Synergetic catalysis in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Chemistry-a European Journal*, 16(10):3132–3137, 2010.
- [104] A. Q. WANG, C. M. CHANG et C. Y. MOU : Evolution of catalytic activity of au-ag bimetallic nanoparticles on mesoporous support for co oxidation. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(40):18860–18867, 2005.
- [105] Chun-Wan YEN, Meng-Liang LIN, Aiqin WANG, Shin-An CHEN, Jin-Ming CHEN et Chung-Yuan MOU : Co oxidation catalyzed by au-ag bimetallic nanoparticles supported in mesoporous silica. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(41):17831–17839, 2009.
- [106] Yuanting CHEN, Huimin LIM, Qinghu TANG, Yating GAO, Ting SUN, Qingyu YAN et Yanhui YANG : Solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol over pd monometallic and au-pd bimetallic catalysts supported on sba-16 mesoporous molecular sieves. *Applied Catalysis a-General*, 380(1-2):55–65, 2010.
- [107] B. L. ZHU, Q. GUO, X. L. HUANG, S. R. WANG, S. M. ZHANG, S. H. WU et W. P. HUANG : Characterization and catalytic performance of tio₂ nanotubes-supported gold and copper particles. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 249(1-2):211–217, 2006.
- [108] E. SMOLENTSEVA, N. BOGDANCHIKOVA, A. SIMAKOV, A. PESTRYAKOV, I. TUSOVSKAYA, M. AVALOS, M. H. FARIAS, J. A. DIAZ et V. GURIN : Influence of copper modifying additive on state of gold in zeolites. *Surface Science*, 600(18):4256–4259, 2006.
- [109] L. C. LI, C. S. WANG, X. X. MA, Z. H. YANG et X. H. LU : An au-cu bimetal catalyst supported on mesoporous tio₂ with stable catalytic performance in co oxidation. *Chinese Journal of Catalysis*, 33(11):1778–1782, 2012.
- [110] L. VEGARD : The constitution of the mixed crystals and the filling of space of the atoms. *Zeitschrift Fur Physik*, 5:17–26, 1921.
- [111] D.E. Laughlin T.B. Massalski H. OKAMOTO, D.J. Chakrabarti : *Bull. Alloy Ph. Diag.*, 8, 1987.
- [112] W. BETTERIDGE : Relation between the degree of order and the lattice parameter of cu₃au. *Journal of the Institute of Metals*, 75(7):559–570, 1949.
- [113] R. S. TOTH et H. SATO : Long period superlattice cu₃au ii. *Journal of Applied Physics*, 33(11):3250–&, 1962.
- [114] H. L. YAKEL : High-temperature x-ray diffraction study of order-disorder transition in cu-32.2 atomic percent gold alloy. *Journal of Applied Physics*, 33(8):2439–&, 1962.
- [115] A. PIANELLI : Etude comparative des structures complexes aucuⁱⁱ et aucuⁱⁱⁱ des alliages or-cuivre. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, 248(17):2475–2476, 1959.
- [116] Zhichuan XU, Erica LAI, Yang SHAO-HORN et Kimberly HAMAD-SCHIFFERLI : Compositional dependence of the stability of aucu alloy nanoparticles. *Chemical Communications*, 48(45):5626–5628, 2012.
- [117] Jordi LLORCA, Montserrat DOMINGUEZ, Cristian LEDESMA, Ricardo J. CHIMENTAO, Francisco MEDINA, Jesus SUEIRAS, Inmaculada ANGURELL, Miquel SECO et

- Oriol ROSSELL : Propene epoxidation over tio₂-supported au-cu alloy catalysts prepared from thiol-capped nanoparticles. *Journal of Catalysis*, 258(1):187–198, 2008.
- [118] Yonglin LIU et A. R. Hight WALKER : Monodisperse gold copper bimetallic nanocubes : Facile one-step synthesis with controllable size and composition. *Angewandte Chemie-International Edition*, 49(38):6781–6785, 2010.
- [119] H. YASUDA et H. MORI : Effect of cluster size on the chemical ordering in nanometer-sized au-75at *Zeitschrift Fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters*, 37(2):181–186, 1996.
- [120] B. PAUWELS, G. VAN TENDELOO, E. ZHURKIN, M. HOU, G. VERSCHOREN, L. T. KUHN, W. BOUWEN et P. LIEVENS : Transmission electron microscopy and monte carlo simulations of ordering in au-cu clusters produced in a laser vaporization source. *Physical Review B*, 63(16), 2001.
- [121] Eduardo LARIOS, Zulema MOLINA, Amir MALDONADO et Judith TANORI : Synthesis and characterization of bimetallic copper-gold nanoparticles. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33(5):719–723, 2012.
- [122] Feng YIN, Zhi Wei WANG et Richard E. PALMER : Controlled formation of mass-selected cu-au core-shell cluster beams. *Journal of the American Chemical Society*, 133(27):10325–10327, 2011.
- [123] Feng YIN, Zhi Wei WANG et Richard E. PALMER : Formation of bimetallic nanoalloys by au coating of size-selected cu clusters. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(10), 2012.
- [124] H. YASUDA, H. MORI, M. KOMATSU, K. TAKEDA et H. FUJITA : Insitu observation of spontaneous alloying in atom clusters. *Journal of Electron Microscopy*, 41(4):267–269, 1992.
- [125] Riccardo FERRANDO, Julius JELLINEK et Roy L. JOHNSTON : Nanoalloys : From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, 108(3):845–910, 2008.
- [126] Xiaoyan LIU, Aiqin WANG, Xiaodong WANG, Chung-Yuan MOU et Tao ZHANG : Au-cu alloy nanoparticles confined in sba-15 as a highly efficient catalyst for co oxidation. *Chemical Communications*, (27):3187–3189, 2008.
- [127] R. J. CHIMENTAO, F. MEDINA, J. L. G. FIERRO, J. LLORCA, J. E. SUEIRAS, Y. CESTEROS et P. SALAGRE : Propene epoxidation by nitrous oxide over au-cu/tio₂ alloy catalysts. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 274(1-2):159–168, 2007.
- [128] U. PAL, J. F. S. RAMIREZ, H. B. LIU, A. MEDINA et J. A. ASCENCIO : Synthesis and structure determination of bimetallic au/cu nanoparticles. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 79(1):79–84, 2004.
- [129] Dung T. TRAN, Ian P. JONES, Jon A. PREECE, Roy L. JOHNSTON et Coenraad R. van den BROM : Tem characterization of chemically synthesized copper-gold nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(9):4229–4237, 2011.
- [130] Nathan E. MOTL, Ebo EWUSI-ANNAN, Ian T. SINES, Lasse JENSEN et Raymond E. SCHAAK : Au-cu alloy nanoparticles with tunable compositions and plasmonic properties : Experimental determination of composition and correlation with theory. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(45):19263–19269, 2010.

- [131] Xiaoyan LIU, Aiqin WANG, Lin LI, Tao ZHANG, Chung-Yuan MOU et Jyh-Fu LEE : Structural changes of au-cu bimetallic catalysts in co oxidation : In situ xrd, epr, xanes, and ft-ir characterizations. *Journal of Catalysis*, 278(2):288–296, 2011.
- [132] A. K. SRA et R. E. SCHAAK : Synthesis of atomically ordered aucu and aucu₃ nanocrystals from bimetallic nanoparticle precursors. *Journal of the American Chemical Society*, 126(21):6667–6672, 2004.
- [133] J. Chris BAUER, David MULLINS, Meijun LI, Zili WU, E. Andrew PAYZANT, Steven H. OVERBURY et Sheng DAI : Synthesis of silica supported aucu nanoparticle catalysts and the effects of pretreatment conditions for the co oxidation reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(7):2571–2581, 2011.
- [134] Thiago S. MOZER, Dominika A. DZIUBA, Carlos T. P. VIEIRA et Fabio B. PASSOS : The effect of copper on the selective carbon monoxide oxidation over alumina supported gold catalysts. *Journal of Power Sources*, 187(1):209–215, 2009.
- [135] Palanivelu SANGEETHA, Bin ZHAO et Yui-Wen CHEN : Au/cuox-tio₂ catalysts for preferential oxidation of co in hydrogen stream. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(5):2096–2102, 2010.
- [136] Xu LI, Stella See Soon FANG, Jaclyn TEO, Yong Lim FOO, Armando BORGNA, Ming LIN et Ziyi ZHONG : Activation and deactivation of au-cu/sba-15 catalyst for preferential oxidation of co in h₂-rich gas. *Acs Catalysis*, 2(3):360–369, 2012.
- [137] Charlotte L. BRACEY, Albert F. CARLEY, Jennifer K. EDWARDS, Peter R. ELLIS et Graham J. HUTCHINGS : Understanding the effect of thermal treatments on the structure of cuau/sio₂ catalysts and their performance in propene oxidation. *Catalysis Science & Technology*, 1(1):76–85, 2011.
- [138] Wanjun LI, Aiqin WANG, Xiaoyan LIU et Tao ZHANG : Silica-supported au-cu alloy nanoparticles as an efficient catalyst for selective oxidation of alcohols. *Applied Catalysis a-General*, 433:146–151, 2012.
- [139] Ti-Cheng OU, Feg-Wen CHANG et L. Selva ROSELIN : Production of hydrogen via partial oxidation of methanol over bimetallic au-cu/tio₂ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 293(1-2):8–16, 2008.
- [140] U. DIEBOLD : The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5-8):53–229, 2003.
- [141] S. MUNNIX et M. SCHMEITS : Electronic-structure of ideal tio₂(110), tio₂(001), and tio₂(100) surfaces. *Physical Review B*, 30(4):2202–2211, 1984.
- [142] F. A. GRANT : Properties of rutile (titanium dioxide). *Reviews of Modern Physics*, 31(3):646–674, 1959.
- [143] G.V. SAMSONOV : *The Oxide Handbook*. 1982.
- [144] U. DIEBOLD, M. LI, O. DULUB, E. L. D. HEBENSTREIT et W. HEBENSTREIT : The relationship between bulk and surface properties of rutile tio₂(110). *Surface Review and Letters*, 7(5-6):613–617, 2000.
- [145] E. YAGI, R. R. HASIGUTI et M. AONO : Electronic conduction above 4 k of slightly reduced oxygen-deficient rutile tio_{2-x}. *Physical Review B*, 54(11):7945–7956, 1996.
- [146] S. FISCHER, A. W. MUNZ, K. D. SCHIERBAUM et W. GOPEL : The geometric structure of intrinsic defects at tio₂(110) surfaces - an stm study. *Surface Science*, 337(1-2):17–30, 1995.

- [147] H. ONISHI et Y. IWASAWA : Reconstruction of $\text{tio}_2(110)$ surface - stm study with atomic-scale resolution. *Surface Science*, 313(1-2):L783–L789, 1994.
- [148] N. C. YU et J. W. HALLEY : Electronic-structure of point-defects in rutile tio_2 . *Physical Review B*, 51(8):4768–4776, 1995.
- [149] M. RAMAMOORTHY, R. D. KINGSMITH et D. VANDERBILT : Defects on $\text{tio}_2(110)$ surfaces. *Physical Review B*, 49(11):7709–7715, 1994.
- [150] V. E. HENRICH et P. A. COX : *The surface science of metal oxides*. Cambridge University Press, 1996.
- [151] S. WENDT, R. SCHAUB, J. MATTHIESEN, E. K. VESTERGAARD, E. WAHLSTROM, M. D. RASMUSSEN, P. THOSTRUP, L. M. MOLINA, E. LAEGSGAARD, I. STENSGAARD, B. HAMMER et F. BESENBACHER : Oxygen vacancies on $\text{tio}_2(110)$ and their interaction with h_2o and o_2 : A combined high-resolution stm and dft study. *Surface Science*, 598(1-3):226–245, 2005.
- [152] B. HAMMER, S. WENDT et F. BESENBACHER : Water adsorption on tio_2 . *Topics in Catalysis*, 53(5-6):423–430, 2010.
- [153] H. ONISHI et Y. IWASAWA : Dynamic visualization of a metal-oxide-surface/gas-phase reaction : Time-resolved observation by scanning tunneling microscopy at 800 k. *Physical Review Letters*, 76(5):791–794, 1996.
- [154] C. L. PANG, S. A. HAYCOCK, H. RAZA, P. W. MURRAY, G. THORNTON, O. GULSEREN, R. JAMES et D. W. BULLETT : Added row model of $\text{tio}_2(110)1 \times 2$. *Physical Review B*, 58(3):1586–1589, 1998.
- [155] Q. GUO, I. COCKS et E. M. WILLIAMS : Surface structure of (1×2) reconstructed $\text{tio}_2(110)$ studied using electron stimulated desorption ion angular distribution. *Physical Review Letters*, 77(18):3851–3854, 1996.
- [156] M. A. HENDERSON : Surface perspective on self-diffusion in rutile tio_2 . *Surface Science*, 419(2-3):174–187, 1999.
- [157] R. A. BENNETT, P. STONE, N. J. PRICE et M. BOWKER : Two (1×2) reconstructions of $\text{tio}_2(110)$: Surface rearrangement and reactivity studied using elevated temperature scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 82(19):3831–3834, 1999.
- [158] S. TAKAKUSAGI, K. FUKUI, F. NARIYUKI et Y. IWASAWA : Stm study on structures of two kinds of wide strands formed on $\text{tio}_2(110)$. *Surface Science*, 523(1-2):L41–L46, 2003.
- [159] C. L. PANG, S. A. HAYCOCK, H. RAZA, P. W. MURRAY, G. THORNTON, O. GULSEREN, R. JAMES et D. W. BULLETT : Added row model of $\text{tio}_2(110)1 \times 2$. *Physical Review B*, 58(3):1586–1589, 1998.
- [160] R. WIESENDANGER : *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy : Methods and Applications*. Cambridge University Press, 1994.
- [161] J. BARDEEN : Tunnelling from a many-particle point of view. *Physical Review Letters*, 6(2):57–&, 1961.
- [162] J. TERSOFF et D. R. HAMANN : Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Physical Review Letters*, 50(25):1998–2001, 1983.

- [163] D. C. CRONEMEYER : Electrical and optical properties of rutile single crystals. *Physical Review*, 87(5):876–886, 1952.
- [164] D. C. CRONEMEYER : Infrared absorption of reduced rutile tio₂ single crystals. *Physical Review*, 113(5):1222–1226, 1959.
- [165] R. G. BRECKENRIDGE et W. R. HOSLER : Electrical properties of titanium dioxide semiconductors. *Physical Review*, 91(4):793–802, 1953.
- [166] G. BINNING, H. ROHRER, C. GERBER et E. WEIBEL : Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 49(1):57–61, 1982.
- [167] Tomoki AKITA, Mitsutaka OKUMURA, Koji TANAKA, Masanori KOHYAMA et Masatake HARUTA : Analytical tem observation of au nano-particles on cerium oxide. *Catalysis Today*, 117(1-3):62–68, 2006.
- [168] T. AKITA, P. LU, S. ICHIKAWA, K. TANAKA et M. HARUTA : Analytical tem study on the dispersion of au nanoparticles in au/tio₂ catalyst prepared under various temperatures. *Surface and Interface Analysis*, 31(2):73–78, 2001.
- [169] B. VOIGTLANDER, A. ZINNER et T. WEBER : High temperature scanning tunneling microscopy during molecular beam epitaxy. *Review of Scientific Instruments*, 67(7):2568–2572, 1996.
- [170] B. VOIGTLANDER et M. KASTNER : Scanning tunneling microscopy tip shape imaging by "shadowing" : Monitoring of in situ tip preparation. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 17(2):294–296, 1999.
- [171] B. VOIGTLANDER et M. KASTNER : Measurement of sb diffusion using shadow profiles created by a stm tip. *Surface Science*, 464(2-3):131–144, 2000.
- [172] A. KOLMAKOV et D. W. GOODMAN : In situ scanning tunneling microscopy of individual supported metal clusters at reactive gas pressures from 10⁽⁻⁸⁾ to 10⁽⁴⁾ pa. *Review of Scientific Instruments*, 74(4):2444–2450, 2003.
- [173] I. K. ROBINSON et D. J. TWEET : Surface x-ray-diffraction. *Reports on Progress in Physics*, 55(5):599–651, 1992.
- [174] R. A. BENNETT, S. POULSTON, P. STONE et M. BOWKER : Stm and leed observations of the surface structure of tio₂(110) following crystallographic shear plane formation. *Physical Review B*, 59(15):10341–10346, 1999.
- [175] F. COSANDEY, L. ZHANG et T. E. MADEY : Effect of substrate temperature on the epitaxial growth of au on tio₂(110). *Surface Science*, 474(1-3):1–13, 2001.
- [176] T. AKITA, M. OKUMURA, K. TANAKA et M. HARUTA : Sem and rheed-rem study of au particles deposited on rutile tio₂ (110) by deposition precipitation and gas-phase grafting methods. *Journal of Catalysis*, 212(1):119–123, 2002.
- [177] A. L. PATTERSON : The scherrer formula for x-ray particle size determination. *Physical Review*, 56(10):978–982, 1939.
- [178] J. A. VENABLES : Nucleation calculations in a pair-binding model. *Physical Review B*, 36(8):4153–4162, 1987.
- [179] J. A. VENABLES : Atomic processes in crystal-growth. *Surface Science*, 299(1-3):798–817, 1994.
- [180] H. BRUNE : Microscopic view of epitaxial metal growth : nucleation and aggregation. *Surface Science Reports*, 31(4-6):121–229, 1998.

- [181] L. OVARI, L. BUGYI, Z. MAJZIK, A. BERKO et J. KISS : Surface structure and composition of au-rh bimetallic nanoclusters on tio2(110) : A leis and stm study. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(46):18011–18016, 2008.
- [182] T. V. CHOUDHARY et D. W. GOODMAN : Catalytically active gold : The role of cluster morphology. *Applied Catalysis a-General*, 291(1-2):32–36, 2005.
- [183] D. ALLOYEAU, G. PREVOT, Y. LE BOUAR, T. OIKAWA, C. LANGLOIS, A. LOISEAU et C. RICOLLEAU : Ostwald ripening in nanoalloys : When thermodynamics drives a size-dependent particle composition. *Physical Review Letters*, 105(25), 2010.
- [184] M. LI, W. HEBENSTREIT, L. GROSS, U. DIEBOLD, M. A. HENDERSON, D. R. JENNISON, P. A. SCHULTZ et M. P. SEARS : Oxygen-induced restructuring of the tio2(110) surface : a comprehensive study. *Surface Science*, 437(1-2):173–190, 1999.
- [185] M. LI, W. HEBENSTREIT, U. DIEBOLD, A. M. TYRYSHKIN, M. K. BOWMAN, G. G. DUNHAM et M. A. HENDERSON : The influence of the bulk reduction state on the surface structure and morphology of rutile tio2(110) single crystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(20):4944–4950, 2000.
- [186] M. LI, W. HEBENSTREIT et U. DIEBOLD : Oxygen-induced restructuring of the rutile tio2(110)(1x1) surface. *Surface Science*, 414(1-2):L951–L956, 1998.
- [187] K. F. MCCARTY et N. C. BARTELT : Crystal growth rate limited by step length - the case of oxygen-deficient tio2 exposed to oxygen. *Journal of Crystal Growth*, 270(3-4):691–698, 2004.
- [188] J. ZHOU, Y. C. KANG et D. A. CHEN : Oxygen-induced dissociation of cu islands supported on tio2(110). *Journal of Physical Chemistry B*, 107(28):6664–6667, 2003.
- [189] S. H. OVERBURY, P. A. BERTRAND et G. A. SOMORJAI : Surface composition of binary-systems - prediction of surface phase-diagrams of solid-solutions. *Chemical Reviews*, 75(5):547–560, 1975.
- [190] S. P. BATES, G. KRESSE et M. J. GILLAN : A systematic study of the surface energetics and structure of tio2(110) by first-principles calculations. *Surface Science*, 385(2-3):386–394, 1997.
- [191] M. BOWKER, R. D. SMITH et R. A. BENNETT : Anisotropic spillover from elongated nanoparticles. *Surface Science*, 478(1-2):L309–L312, 2001.
- [192] R. ESPARZA, G. ROSAS, E. VALENZUELA, S. A. GAMBOA, U. PAL et R. PEREZ : Structural analysis and shape-dependent catalytic activity of au, pt and au/pt nanoparticles. *Materia-Rio De Janeiro*, 13(4):579–586, 2008.
- [193] C. Ricolleau D. ALLOYEAU, C. Mottet : *Probing nanoalloys structure and morphology by x-ray scattering and absorption methods*. Springer, 2012.
- [194] J. PENUÉLAS, P. ANDREAZZA, C. ANDREAZZA-VIGNOLLE, C. MOTTET, M. DE SANTIS et H. C. N. TOLENTINO : Real-time icosahedral to fcc structure transition during copt nanoparticles formation. *European Physical Journal-Special Topics*, 167:19–25, 2009.
- [195] C. W. MAYS, J. S. VERMAAK et KUHLMANN.D : On surface stress and surface tension .2. determination of surface stress of gold. *Surface Science*, 12(2):134–&, 1968.
- [196] C. SOLLIARD et M. FLUELI : Surface stress and size effect on the lattice-parameter in small particles of gold and platinum. *Surface Science*, 156(JUN):487–494, 1985.

- [197] G. PREVOT, Y. GIRARD, V. REPAIN, S. ROUSSET, A. COATI, Y. GARREAU, Jaita PAUL, Nisha MAMMEN et Shobhana NARASIMHAN : Elastic displacements and step interactions on metallic surfaces : Grazing-incidence x-ray diffraction and ab initio study of au(332). *Physical Review B*, 81(7), 2010.
- [198] Y. UMENO, C. ELSAESSER, B. MEYER, P. GUMBSCH et J. WEIMUELLER : Reversible relaxation at charged metal surfaces : An ab initio study. *Epl*, 84(1), 2008.
- [199] J. KOLLAR, L. VITOS, J. M. OSORIO-GUILLEN et R. AHUJA : Calculation of surface stress for fcc transition metals. *Physical Review B*, 68(24), 2003.
- [200] R. J. NEEDS et M. MANSFIELD : Calculations of the surface stress tensor and surface-energy of the (111) surfaces of iridium, platinum and gold. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1(41):7555–7563, 1989.
- [201] H. YASUDA, H. MORI, M. KOMATSU et K. TAKEDA : Spontaneous alloying of copper atoms into gold clusters at reduced temperatures. *Journal of Applied Physics*, 73(3):1100–1103, 1993.
- [202] H. YASUDA et H. MORI : Cluster-size dependence of alloying behavior in gold clusters. *Zeitschrift Fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters*, 31(1-2):131–134, 1994.
- [203] U. DIEBOLD, J. M. PAN et T. E. MADEY : Growth mode of ultrathin copper overlayers on tio₂(110). *Physical Review B*, 47(7):3868–3876, 1993.
- [204] D. B. BUTRYMOWICZ, J. R. MANNING et M. E. READ : Diffusion in copper and copper-alloys .5. diffusion in systems involving elements of group-va. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 6(1):1–50, 1977.
- [205] Edgar VOELKER, Federico J. WILLIAMS, Ernesto J. CALVO, Timo JACOB et David J. SCHIFFRIN : O₂ induced cu surface segregation in au-cu alloys studied by angle resolved xps and dft modelling. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(20):7448–7455, 2012.
- [206] J. A. VENABLES : Rate equation approaches to thin-film nucleation kinetics. *Philosophical Magazine*, 27(3):697–738, 1973.
- [207] J. A. VENABLES, G. D. T. SPILLER et M. HANBUCKEN : Nucleation and growth of thin-films. *Reports on Progress in Physics*, 47(4):399–459, 1984.

Résumé

Nous avons étudié la synthèse, la structure et l'évolution sous gaz de nanoparticules (NPs) bimétalliques *Au-Cu* sur la surface (110) du rutile TiO_2 . Les NPs ont été obtenues par évaporation sous UHV. Pendant la croissance, la nature des sites de nucléation et l'évolution des densités et distributions de taille des NPs ont été suivies par microscopie à effet tunnel (STM), tandis que la structure et les relations d'épitaxies avec le substrat ont été suivies par diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXD). Ces caractéristiques ont été mesurées sous oxygène, sous monoxyde de carbone ou sous mélange $CO+O_2$ jusqu'à des pressions de 10^{-5} mbar.

Nous montrons par STM que les défauts de la surface de type cluster de TiO_x sont des sites de nucléation préférentiels pour les NPs. Par ailleurs, des NPs *Au-Cu* sont obtenues lors de l'évaporation séquentielle d'*Au* suivi de *Cu*. Les résultats de GIXD montrent que le *Cu* diffuse dans le volume des NPs d'*Au* initiales et forme une solution solide cfc. Les relations d'épitaxies entre les NPs alliées et le substrat indiquent que l'axe $\langle 110 \rangle$ des NPs est parallèle à l'axe [001] du substrat, mais que différentes orientations du plan interfacial sont possibles. En fonction de leur composition, la morphologie et à la structure des NPs sont modifiées sous faible pression d'oxygène. Tandis que les NPs de *Cu* pur disparaissent progressivement sous gaz, une faible proportion d'*Au* (de l'ordre de 5%) permet de les stabiliser. Cependant, les mesures de diffraction montrent que le *Cu* migre à la surface des NPs. Un recuit des NPs sous UHV permet de retrouver leur structure initiale.

Abstract

We have studied the synthesis, the structure and the evolution in reactive environment of *Au-Cu* bimetallic nanoparticles (NPs) deposited under UHV on a (110) surface of rutile TiO_2 . During the growth, the type of the nucleation sites and the evolution of both density and size distribution of the NPs were followed with Scanning Tunneling Microscopy (STM), whereas the structure and the epitaxial relations with the substrate were determined using Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXD). These features were measured under oxygen, carbon monoxide and a mix of $CO+O_2$ for pressures below 10^{-5} mbar.

We show through STM imaging that TiO_x type of surface defects are a preferential nucleation site for NPs. Moreover GIXD results show that the *Cu* is able to diffuse inside the initial *Au* NPs to form a solid solution of fcc structure. The epitaxial relations between alloyed NPs and substrate indicate that the $\langle 110 \rangle$ axis of the NPs is parallel to the [001] axis of the substrate, but several orientations for the interfacial plan are possible. According to their composition, the structure and the morphology of the NPs can be modified in the presence of a low pressure of oxygen. Whereas *Cu* NPs progressively disappear in reactive environment, a small proportion of *Au* (around 5%) is enough to stabilize the morphology of the NPs. However, diffraction measurements show that in these conditions, the *Cu* segregates to the surface of the NP. A thermal annealing of the NPs under UHV allow to recover their initial structure.