



HAL
open science

Réseaux ordonnés de nanoparticules étudiés par la combinaison de microscopie STM et spectroscopie SFG

Abdoul Mouize Zakaria

► **To cite this version:**

Abdoul Mouize Zakaria. Réseaux ordonnés de nanoparticules étudiés par la combinaison de microscopie STM et spectroscopie SFG. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS143 . tel-01827439

HAL Id: tel-01827439

<https://theses.hal.science/tel-01827439>

Submitted on 2 Jul 2018

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.

Réseaux ordonnés de nanoparticules étudiés par la combinaison de microscopie STM et spectroscopie SFG

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay

Préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°572 Ondes et matières (EDOM)

Spécialité de doctorat : milieux dilués et optique fondamentale

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 30 mai 2018, par

Abdoul Mouize Zakaria

Composition du Jury :

Mme Anne Lafosse Professeure, Université Paris-Sud	Présidente
M. Yves Caudano Directeur de Recherche, Université de Namur	Rapporteur
M. Claude Henry Directeur de Recherche, Université Aix-Marseille	Rapporteur
M. Fabrice Charra Directeur de Recherche, CEA Saclay	Examineur
M. David Loffreda Directeur de Recherche, ENS Lyon	Examineur
M. Bernard Bourguignon Directeur de Recherche, Université Paris-Sud	Directeur de thèse

Dédicaces

A mes chers parents, A ma tante Mariam,

*Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés,
le fruit de vos innombrables sacrifices,
bien que je vous en acquitterai jamais assez...*

Remerciements

Une page se tourne à l'issue de ces trois ans. Plusieurs personnes ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse, que j'aimerais prendre le temps ici de remercier.

*Tout d'abord, je souhaite remercier le Docteur **Yves Caudano** et le Docteur **Claude Henry** d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également le Docteur Anne Lafosse, le Docteur **Fabrice Charra** et le Docteur **David Loffreda** pour avoir consenti à juger ce travail en tant qu'examineurs.*

*Je remercie également le Docteur **Bernard Bourguignon**, chef de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO) et du groupe « Femtophysique moléculaire aux interfaces », et mon directeur de thèse pour son accueil. Je lui remercie sincèrement pour avoir consacré une grande partie de son temps au suivi de cette recherche malgré ses nombreuses responsabilités, pour sa disponibilité et les corrections minutieuses qu'il a apportées à ce manuscrit.*

*Je tiens à remercier le Docteur **Aimeric Ouvrard**, qui m'a fait profiter de sa riche expérience et de ses connaissances pratiques et pour les corrections minutieuses qu'il a apportées à ce manuscrit. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa bonne humeur et sa façon d'aborder et de simplifier les difficultés que nous rencontrons.*

J'en profite également pour remercier tous les permanents du laboratoire ISMO. Merci également à l'ensemble des membres du groupe « Femtophysique moléculaire aux interfaces » que j'ai côtoyé tous les jours. Merci également pour à mes collègues pour les discussions plaisantes que nous avons pu avoir.

Enfin, ces quelques mots couchés sur le papier ne suffiront jamais à exprimer tout ce que je dois à mes parents. Je leur suis plus qu'extrêmement reconnaissant pour l'effort de scolarisation qu'ils ont consenti, pour tant de sacrifices, leurs encouragements et leur soutien inconditionnel. Je leur dois tout, et rien de tout cela n'aurait été possible sans eux. J'espère qu'aujourd'hui vous serez fiers de moi, comme je le suis de vous.

*Un merci tout spécial à ma soeur **AlBatoul**, je te souhaite plein de succès dans ta carrière et tant de bonheur avec ton Mari **Mahmoud Kanj** et ma belle nièce **Maguy**.*

*J'adresse une pensée très particulière à mes frères, **Abed El Malik** et sa famille, **Abed El mohaymen**, **Abed El Monëm**, et **Moustafa**.*

*J'ai enfin une tendre pensée à **Hiba**, qui, par quelque alchimie, a su extraire de son cœur, pour les refondre ensemble, réconfort, compréhension, patience et respect, pour créer cet atome qu'on appelle l'amour. Ton accompagnement dans les moments de joie, ton soutien total et sans faille, même dans les moments délicats et ton encouragement permanent, m'ont permis d'aller au bout de cette aventure.*

Titre : Réseaux ordonnés de nanoparticules étudiés par la combinaison de microscopie STM et spectroscopie SFG

Mots clés : nanoparticules ordonnés, alumine, LEED, STM, SFG, DRS.

Résumé : Ce manuscrit décrit l'élaboration d'un réseau dense et ordonné de nanoparticules épitaxiées sur couche mince d'oxyde (Al_2O_3) préparée sur un cristal de Ni_3Al (111). Des nanoparticules de Pd, et des nanoparticules à cœur de palladium et coquille d'or, ont été réalisées avec une distribution de taille étroite, grâce au fait que les centres de nucléation sont régulièrement espacés. La couche mince d'oxyde, puis le réseau de nanoparticules, sont étudiés par microscopie STM en fonction des paramètres d'oxydation du substrat et de dépôt de Pd, en particulier les températures d'oxydation et recuit, et le flux d'atomes de palladium. Au-delà de 1 ML de Pd et 1 ML d'or, le réseau devient progressivement désordonné.

En plus de la microscopie STM, la faible distribution de taille permet d'étudier les nanoparticules par des mesures spectroscopiques d'ensemble : la spectroscopie vibrationnelle par génération de fréquence somme (SFG) est utilisée pour caractériser la distribution des sites d'adsorption en fonction de la taille et de la nature chimique des nanoparticules ; la spectroscopie de réflectance différentielle (DRS) est utilisée pour caractériser les propriétés plasmoniques. La SFG permet de discriminer les sites de facettes et d'arêtes ; ceci permet de montrer que les nanoparticules croissent rapidement en hauteur. Sur les particules cœur-coquille, la SFG permet d'observer la ségrégation d'atomes de Pd à travers la coquille d'or, les sites de Pd et d'or se distinguant par la fréquence de CO.

La DRS permet d'observer l'apparition d'une résonance plasmon pour une coquille plus large que 3 ML d'or. La résonance est d'autant plus intense que le cœur de Pd est petit, et la coquille épaisse. Mais ne devient vraiment intense qu'au voisinage de la coalescence des NP.

Ces expériences ouvrent la voie à des expériences plus fines, notamment pour sonder plus précisément les propriétés en fonction de la taille, ou l'adsorption de CO en présence d'oxygène. Elles ouvrent aussi la voie à l'étude ultérieure de l'adsorption de molécules organiques sur le réseau de nanoparticules. L'adsorption de molécules en pont sera recherchée. Le transfert d'électron dans le réseau hybride ainsi constitué sera étudié, des expériences pompe-sonde où des électrons seront excités dans les nanoparticules. La SFG permettra de sonder l'état transitoire des molécules sous l'effet du transfert de charge.



Title: Ordered arrays of nanoparticles studied by the combination of STM microscopy and SFG spectroscopy

Keywords: ordered nanoparticles, alumina, LEED, STM, SFG, DRS.

Abstract: This manuscript describes the development of a dense and ordered network of epitaxially grown nanoparticles on an oxide thin-film (Al_2O_3) prepared on a Ni_3Al (111) crystal. Pd nanoparticles, and nanoparticles with palladium core and gold shell, were made with a narrow size distribution, thanks to the fact that the nucleation centers are regularly spaced. The thin oxide layer and then the nanoparticle network are studied by STM microscopy according to the substrate oxidation and Pd deposition parameters, in particular the oxidation and annealing temperatures, and the flow of palladium atoms. Beyond 1 ML of Pd and 1 ML of gold, the network becomes progressively disordered.

In addition to STM microscopy, the small size distribution makes it possible to study the nanoparticles by means of overall spectroscopic measurements: the sum frequency generation (SFG) vibrational spectroscopy is used to characterize the distribution of the adsorption sites according to the size and chemical nature of the nanoparticles; differential reflectance spectroscopy (DRS) is used to characterize plasmonic properties. SFG discriminates between facet and edge sites, allowing to show that the nanoparticles grow rapidly in height. On core-shell particles, SFG allows to observe the segregation of Pd atoms across the gold shell, with Pd and gold sites distinguished by CO frequency. CO is selectively adsorbed on Pd atoms at moderate pressure (less than 10⁻³ mbar), then also on Au atoms at high pressures (1 mbar). Moreover, at high pressure CO induces the thermally reversible segregation of a large number of Pd atoms.

The DRS makes it possible to observe the appearance of a plasmon resonance for a shell wider than 3 ML of gold. The resonance is more intense as the core of Pd is small, and the shell thick. But only becomes really intense in the vicinity of the coalescence of NP.

These experiments pave the way for finer experiments, in particular to probe more precisely the properties as a function of size, or the adsorption of CO in the presence of oxygen.

They also open the way for the subsequent study of the adsorption of organic molecules on the nanoparticle network. The adsorption of molecules in bridge between nanoparticles will be sought. The electron transfer in the hybrid network thus formed will be studied using pump-probe experiments where electrons will be excited in the nanoparticles. SFG will probe the transient state of molecules under the effect of charge transfer.



Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Systèmes ordonnés (organiques et inorganiques) à l'échelle nanométrique.	5
1.1. Introduction	5
1.2. Etat de l'art sur les méthodes de fabrication de systèmes ordonnés à l'échelle nanométrique.....	6
1.2.1. Systèmes organisés par lithographie	6
1.2.2. Systèmes auto-organisés organiques.....	8
1.2.3. Systèmes auto-organisés inorganiques	10
1.3. Résonance de plasmon de surface	18
1.4. Projet LEMON	19
1.5. Conclusion.....	22
Chapitre 2 : Méthodes et dispositifs expérimentaux	23
1.1. Préambule.....	23
1.1.1. Vue d'ensemble du dispositif ultravide	23
1.1.2. Vue d'ensemble du dispositif optique.....	25
1.2. Outils de préparation des échantillons	26
1.2.1. Enceinte de préparation.....	26
1.2.2. Enceinte d'évaporation métallique	28
1.2.3. Diffraction d'électrons de faible énergie (LEED)	28
1.3. Microscope à effet tunnel (STM).....	30
1.3.1. Principe de fonctionnement du STM	30
1.3.2. Enceinte de microscopie STM.....	32
1.4. Spectroscopie de réflectivité différentielle (DRS)	34
1.4.1. Principe de la DRS.....	34



1.4.2.	Dispositif expérimental.....	35
1.5.	Spectroscopie de génération de fréquence somme (SFG).....	36
1.5.1.	Principe de la SFG	36
1.5.2.	La chaîne laser femtoseconde	41
1.5.3.	Amplificateur paramétrique optique (OPA)	43
1.5.4.	Montage de spectroscopie SFG	44
1.5.5.	Acquisition et traitement des signaux SFG.....	48
1.5.6.	Spectroscopie de CO comme sonde des propriétés de surfaces et des interfaces 51	
1.6.	Conclusion.....	56
Chapitre 3 : Elaboration de réseaux ordonnés de nanoparticules cœur/coquille		57
3.1.	Méthode de préparation de la couche d'alumine et des nanoparticules de Pd et de Pd/Au	57
3.1.1.	Introduction.....	57
3.1.2.	Etat de l'art : croissance de l'alumine.....	58
3.1.3.	Préparation de l'échantillon	58
3.1.4.	Calcul de la taille des nanoparticules en fonction de la quantité de Pd déposée	59
3.2.	Optimisation du film d'alumine	62
3.2.1.	Etude des propriétés structurales de l'alumine par LEED	63
3.2.2.	Etude des propriétés de l'alumine par STM	66
3.3.	Réseaux ordonnés de nanoparticules de Pd sur Al ₂ O ₃ /Ni ₃ Al (111).....	70
3.3.1.	Effet de la température de préparation de l'alumine.....	70
3.3.2.	Effet du flux de Pd	71
3.3.3.	Effet de la quantité déposée de Pd	73
3.4.	Nanoparticules cœur/coquille Pd/Au	76
3.5.	Discussion	79
3.5.1.	Température optimale pour obtenir une couche ordonnée de NP.....	79



3.5.2.	Qualité de la couche d'oxyde et défauts non ponctuels	80
3.5.3.	Défauts ponctuels.....	81
3.6.	Conclusion.....	82
Chapitre 4 : Etude des propriétés structurales et plasmoniques de NP mono et bimétalliques de Pd et Pd/Au		83
4.1.	Introduction	83
4.2.	Sonde de la géométrie des cœurs de Pd par spectroscopie SFG	84
4.2.1.	Effet de la taille des NP de Pd	84
4.2.2.	Modèles géométriques de NP	87
4.2.3.	Discussion	92
4.3.	Etude structurale de l'interface de NP Pd/Au par SFG.....	93
4.3.1.	Effet de l'épaisseur de la coquille et de la pression de CO.....	94
4.3.2.	Transition de phase au-delà de 10^{-3} mbar	98
4.4.	Propriétés plasmoniques des NP cœur/coquille	99
4.4.1.	Cas des NP PdAu	99
4.4.2.	Cas des NP Pd/Ag.....	102
4.4.3.	Discussion des résultats de DRS.....	104
4.5.	Conclusion.....	104
Conclusion générale		106



Introduction générale

Dès l'apparition des premiers transistors à base de semi-conducteurs, Gordon Moore a prédit une hypothèse aujourd'hui connue sous la loi de Moore. Sa conjecture prévoit un doublement du nombre de transistors dans un microprocesseur tous les deux ans à un coût constant, ce qui est vrai depuis le début des années 1960 [1]. Mais de nos jours cette course à la miniaturisation des transistors pourrait avoir atteint ses limites. En effet, la taille des transistors a désormais atteint 14 nm avec un demi-pitch (mi-distance entre deux lignes métalliques) entre 18 et 14 nm selon le dernier rapport d'ITRS [2]. Des technologies de nœuds de 5 nm ont été prédites pour 2019. La miniaturisation se confronte alors à des limites physiques intrinsèques telles que la conduction par effet tunnel à travers l'épaisseur de la grille ainsi que la limite de miscibilité pour un dopage à faible concentration dans un transistor composé seulement de quelques milliers d'atomes. En-dessous de 5 nm, les technologies conventionnelles des semi-conducteurs pourraient céder la place à de nouveaux matériaux comme les nanotubes ou les feuilles de graphène [3], [4]. Remplacer les semi-conducteurs conventionnels par une seule molécule comme une unité élémentaire pourrait être le fossé technologique à combler pour poursuivre dans la miniaturisation « au-delà » de la loi de Moore [5], [6].

Les molécules ont des propriétés uniques. En tant qu'objets quantiques complexes, elles peuvent absorber, diffuser ou émettre de la lumière selon des règles de sélection spécifiques. Elles peuvent expérimenter des changements de structure électronique, qui s'accompagnent de changements de conformation, réagir ou être dissociées suite à l'interaction avec des photons, des électrons et le milieu environnant. Elles présentent des signatures spectroscopiques distinctives qui permettent de les identifier et de caractériser leurs propriétés. On peut identifier leur site d'adsorption, par spectroscopie vibrationnelle ou électronique. On peut également construire une monocouche de molécules organiques bidimensionnelle. On peut synthétiser des molécules possédant des substituants fonctionnels spécifiques pour la reconnaissance chimique dans un capteur biologique ou chimique [7]–[9], ou pour leur permettre de s'adsorber dans un site précis. Le mouvement de la molécule peut être observé ou induit en utilisant la pointe d'un microscope à effet tunnel (STM) [10], [11], aux échelles de temps longues, ou par spectroscopie à l'échelle femtoseconde. Tous ces arguments justifient l'espoir que des molécules pourraient être utilisées comme conducteurs, moteurs, émetteurs de photons locaux, détecteurs ou transistors [12], [13].

Les principaux défis concernant ces assemblages moléculaires sont le contrôle de l'adsorption, l'organisation et la stabilité des molécules sur des électrodes conductrices suite au passage de charges transitoires ou à une stimulation optique. Au cours des deux dernières décennies, plusieurs types d'approches ont permis de mesurer le passage de courant à travers une/des molécules interagissant avec des électrodes métalliques : une molécule en pont entre des électrodes métalliques [5], [14]–[17] ou des NP [18]–[20] ou une molécule placée dans la jonction tunnel d'un STM [21]. Ces approches sont limitées à des mesures électriques et ne permettent pas de caractériser précisément l'état des molécules, n'étant pas compatibles avec des sondes des molécules comme les spectroscopies optiques. Connecter des molécules à des électrodes à l'échelle du nanomètre n'est pas une question triviale, car cela pose des problèmes physico-chimiques qui doivent être surmontés.

La manipulation d'atomes et de molécules à l'aide d'une pointe STM est une voie attrayante pour la construction, selon une approche « bottom-up », de dispositifs électroniques fonctionnant au niveau moléculaire [22], même si cette approche n'est pas pour le moment en mesure de satisfaire les délais de traitement de l'industriel, compte tenu du temps nécessaire pour réaliser des structures complexes et de grandes tailles.

L'objectif du projet LEMON est de développer une autre voie d'étude de dispositifs hybride organique-inorganique, en étudiant des surfaces nanostructurées constituées d'un réseau de NP cœur/coquille plasmoniques ordonnées à grande échelle et reliées entre elles par des molécules organiques possédant des propriétés chimiques et photo-physiques adaptées. Le système choisi pour réaliser cette nanostructure est une couche mince d' Al_2O_3 sur un substrat de $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$. Deux métaux sont évaporés successivement sur le film d' Al_2O_3 : le palladium (Pd), qui garantit une nucléation homogène des NP [23] et l'or (Au) ou l'argent (Ag) permettant la chimisorption sélective des molécules organiques grâce à un groupe terminal thiol et aussi pour leurs propriétés plasmoniques. L'argent pourrait être plus adéquat que l'or, car la chimisorption des groupes thiol sur l'Ag est comparable à celle sur l'Au, tandis que la réponse plasmonique de l'Ag est plus forte que celle de l'Au. Le choix de la molécule est critique pour l'adsorption sélective, la réponse optique et la conductance.

Ce système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ semble idéal pour mener une étude physicochimique des molécules liées à des NP métalliques : développement d'un réseau ordonné à longue distance possibilité pour des molécules bien choisies de s'assembler sur cette nanostructure, offrant un environnement identique pour toutes les molécules grâce à l'étroite distribution de taille des

NP [24] qui permet alors de combiner des sondes locales et spectroscopiques. La combinaison de STM et de SFG est très attractive, et n'a jamais été associée de cette manière auparavant à cause du manque de structures ordonnées qui conduit à une trop grande dispersion de tailles et de modes d'adsorption pour que la spectroscopie vibrationnelle soit bien exploitée. Les spectroscopies vibrationnelles et électroniques permettent d'accéder à de nombreuses propriétés moléculaires comme les sites d'adsorption, l'orientation et la conformation, les effets du milieu environnant, la structure électronique (gap HOMO-LUMO), la dynamique électronique et vibrationnelle à l'échelle femtoseconde grâce à des expériences pompe-sonde.

Les propriétés optiques des molécules devraient être fortement modifiées par le champ optique local par la présence des NP, ce qui donnera lieu à des phénomènes physiques riches avec des paramètres ajustables qui seront explorés : l'amélioration de la réponse photo-physique moléculaire due à l'interaction avec les bandes de résonance plasmon de surface (SPR) situés sur et entre les NP voisins [25], la charge et le transfert d'énergie entre la molécule et les NP. Si l'exaltation locale du champ peut augmenter la luminescence, le transfert de charge et d'énergie la désactivent en raison des mécanismes de quenching dynamiques et statiques. Il est important d'étudier ces mécanismes.

Ce type de système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ n'a pas été mis au point dans l'idée d'étudier les propriétés d'un système hybride organique-inorganique, mais pour étudier les propriétés catalytiques des NP. Parti de l'étude des monocristaux métalliques il y a une quarantaine d'années (prix Nobel de G. Ertl), ce domaine de recherche s'est intéressé aux couches ultra-minces d'oxyde comme support des NP sous l'impulsion de H. Freund, permettant d'étudier la réactivité en fonction de la morphologie des NP. La combinaison des techniques d'analyse des surfaces avec les techniques de jet moléculaire et de spectroscopie vibrationnelle FTIR a été rapidement mise en oeuvre par C. Henry, qui a aussi réalisé la première expérience visualisant le changement de forme des NP à haute pression par microscopie électronique à haute pression. Nous verrons que la SFG pourrait apporter quelque chose de complémentaire grâce à la possibilité démontrée dans ce travail d'observer l'adsorption de CO sur de très petites NP.

Ce manuscrit, divisé en 4 chapitres, décrit notre démarche pour élaborer des réseaux ordonnés de NP cœur/coquille et étudier leur morphologie, structure et leurs propriétés plasmoniques. Il constitue la première étape du projet ANR « LEMON ».

Le chapitre 1 intitulé « **Généralités sur les systèmes ordonnés** » décrit les systèmes ordonnés produit par lithographie ainsi que les systèmes auto-organisés organiques et

inorganiques. Nous nous intéressons spécifiquement aux NP cœur/coquille (Pd/Au ou Pd/Ag). Enfin, les enjeux et objectifs du projet LEMON dont la thèse fait partie sont décrits.

Le chapitre 2 intitulé « **Méthodes et dispositifs expérimentaux** » décrit les outils de préparation et de caractérisation de l'échantillon.

Le chapitre 3 intitulé « **Elaboration de réseaux ordonnés de NP cœur/coquille** » retrace notre cheminement vers la croissance d'un film d'alumine ordonné. Les résultats présentés dans ce chapitre utilisent la diffraction d'électrons lents (LEED) et la microscopie à effet tunnel (STM).

Le chapitre 4 intitulé « **Etude de l'interface cœur/coquille et des propriétés plasmoniques de NP** » concerne l'étude des propriétés structurales des cœurs de Pd et de l'interface des NP cœur/coquille Pd/Au ainsi que de leurs propriétés plasmoniques, par deux techniques : la spectroscopie par génération de fréquence somme (SFG) et la spectroscopie de réflectivité différentielle de surface (DRS), respectivement.

Bibliographie

- [1] E. M. Gordon, "Cramming more components onto intergrated circuits," *Electronics*, vol. 38, 1965.
- [2] "ITRS(International Technology roadmap for semiconductors)," 2015. [Online]. Available: <http://www.itrs.net>.
- [3] S. Tans, A. Verschueren, and C. Dekker, "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube," *Nature*, vol. 393, no. 6680, pp. 49–52, 1998.
- [4] F. Schwierz, "Graphene transistors," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 7, pp. 487–496, 2010.
- [5] A. Aviram and M. A. Ratner, "Molecular rectifiers," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 29, no. 2, pp. 277–283, 1974.
- [6] "Does molecular electronics compute?," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 6, p. 377, 2013.
- [7] F. Schreiber, "Self-assembled monolayers: From 'simple' model systems to biofunctionalized interfaces," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 28, 2004.
- [8] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, *Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology*, vol. 105, no. 4. 2005.
- [9] A. Götzhäuser and C. Wöll, "Interfacial Systems Chemistry: Out of the Vacuum-Through the Liquid-Into the Cell," *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 15, pp. 3201–3213, 2010.
- [10] A. Mayne, D. Riedel, G. Comtet, and G. Dujardin, "Electronic Control of Single-Molecule Nanomachines," *Curr. Phenom. Nanoelectron.*, no. February 2018, 2010.
- [11] F. Chiaravalloti, G. Dujardin, and D. Riedel, "Atomic scale control of hexaphenyl molecules manipulation along functionalized ultra-thin insulating layer on the Si(1 0 0) surface at low temperature (9K)," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 5, p. 1DUMY, 2015.
- [12] G. F. Cerofolini *et al.*, "Strategies for nanoelectronics," *Microelectron. Eng.*, vol. 81, no. 2–4, pp. 405–419, 2005.
- [13] M. A. Van Hove, "From surface science to nanotechnology," *Catal. Today*, vol. 113, no. 3–4, pp. 133–140, 2006.
- [14] E. G. Emberly and G. Kirczenow, "The smallest molecular switch," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 18, pp. 1–4, 2003.
- [15] T. Kudernac, N. Katsonis, W. R. Browne, and B. L. Feringa, "Nano-electronic switches: Light-induced switching of the conductance of molecular systems," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 39, p. 7168, 2009.
- [16] H. Song, Y. Kim, Y. H. Jang, H. Jeong, M. A. Reed, and T. Lee, "Observation of molecular orbital gating," *Nature*, vol. 462, no. 7276, pp. 1039–1043, 2009.
- [17] S. V. Aradhya and L. Venkataraman, "Single-molecule junctions beyond electronic transport," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 6, pp. 399–410, 2013.
- [18] G. Yang, L. Tan, Y. Yang, S. Chen, and G. Y. Liu, "Single electron tunneling and manipulation of nanoparticles on surfaces at room temperature," *Surf. Sci.*, vol. 589, no. 1–3, pp. 129–138, 2005.
- [19] K. Kitagawa, T. Morita, and S. Kimura, "Electron transport properties of helical peptide dithiol at a molecular level: Scanning tunneling microscope study," *Thin Solid Films*, vol. 509, no. 1–2, pp. 18–26, 2006.
- [20] J. S. Na, J. Ayres, K. L. Chandra, C. B. Gorman, and G. N. Parsons, "Real-time conductivity analysis

Bibliographie

- through single-molecule electrical junctions,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 42, 2007.
- [21] H. Yang *et al.*, “Single-molecule light emission at room temperature on a wide-band-gap semiconductor,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 90, no. 12, pp. 1–6, 2014.
- [22] J. Cai *et al.*, “Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons,” *Nature*, vol. 466, no. 7305, pp. 470–473, 2010.
- [23] M. Marsault, G. H. A. Wörz, G. Sitja, C. Barth, and C. R. Henry, “Preparation of regular arrays of bimetallic clusters with independent control of size and chemical composition,” *Faraday Discuss.*, vol. 138, p. 407, 2008.
- [24] T. Gerber *et al.*, “CO-induced smoluchowski ripening of Pt cluster arrays on the graphene/Ir(111) moiré,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 3, pp. 2020–2031, 2013.
- [25] F. Silly, A. O. Gusev, A. Taleb, F. Charra, and M. P. Pileni, “Coupled plasmon modes in an ordered hexagonal monolayer of metal nanoparticles: a direct observation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 25, pp. 5840–5843, 2000.

Chapitre 1 : Systèmes ordonnés (organiques et inorganiques) à l'échelle nanométrique

1.1. Introduction

Lors des dernières décennies, l'évolution des circuits intégrés a été guidée par la loi de Moore [1]. Cette loi empirique prévoit que le nombre de transistors dans une puce double tous les deux ans. La résolution en gravure des semiconducteurs a effectivement diminué de 10 μm en 1971 jusqu'à 14 nm en 2015 selon le rapport d'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) [2]. Des technologies de 5 nm ont été prévues pour 2019. Mais on s'approche de la limite physique de la dimension des atomes. Avant même d'atteindre cette limite, des problèmes de courants de fuite majeurs peuvent être rencontrés. Le remplacement des semiconducteurs conventionnels par des molécules comme unités élémentaires pourrait être le fossé technologique à combler pour l'« après G. Moore » (« More Moore »). Certainement, connecter des molécules à des électrodes à l'échelle du nanomètre n'est pas une question triviale, le principal défi étant d'offrir une technologie polyvalente avec une capacité de densités d'intégration élevée sur de grandes surfaces et pouvant faire l'objet de caractérisations multi-échelles [3], [4].

Les nanomatériaux peuvent être synthétisés selon deux approches : l'une est dite « descendante » (en anglais top-down), l'autre est dite « ascendante » (en anglais bottom-up). Contrairement à l'approche top-down qui consiste à miniaturiser un matériau massif jusqu'à l'échelle nanométrique, l'approche bottom-up consiste à assembler les nanomatériaux atome par atome ou molécules par molécules. La fabrication top-down est largement utilisée dans l'industrie de la microélectronique ; elle utilise classiquement les procédés de lithographies et de dépôts successifs. L'approche bottom-up fait appel à des procédés d'élaboration chimiques et physiques, et est développée dans les laboratoires de recherche dans le but d'étudier des systèmes modèles pour les technologies futures.

Les molécules ont des propriétés uniques. Objets quantiques complexes, elles peuvent adsorber, diffuser ou émettre de la lumière. Lors d'une irradiation par une source lumineuse, les molécules peuvent changer d'état électronique et de conformation, réagir ou être dissociées

après leurs interactions avec les photons, électrons ou leur environnement. Elles possèdent des caractéristiques spectroscopiques distinctes qui facilitent leur identification et la caractérisation de leurs propriétés. Le savoir-faire en science des surfaces rend possible la construction d'une monocouche fonctionnalisée de molécules organiques ordonnées en 2D (SAM) par auto-assemblage ainsi que d'autres types de couches moléculaires (polymères...) par voies chimique et électrochimique. On peut synthétiser des molécules avec des substituants fonctionnels donnant des propriétés spécifiques, par exemple pour la reconnaissance chimique dans un capteur biologique ou chimique [5]–[7]. « Connecter » des électrodes par des molécules, c'est-à-dire adsorber des molécules à des nanoparticules métalliques de manière contrôlée, constitue un objectif du projet ANR Jeune Chercheur « LEMON » d'Aimeric Ouvrard.

Ce chapitre présente ainsi les différents moyens permettant de réaliser des systèmes bidimensionnels organisés ou auto-organisés, organiques ou inorganiques, ainsi que leurs possibles applications. A la fin de ce chapitre, une description du projet ANR LEMON, qui comporte quatre étapes principales, sera donnée. Mes travaux de thèse s'inscrivent dans ce projet et concernent les deux premières étapes : i) Elaboration de réseaux de NP ordonnées sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ ii) Etude des propriétés structurales et plasmoniques de NP de type cœur-coquille.

1.2. Etat de l'art sur les méthodes de fabrication de systèmes ordonnés à l'échelle nanométrique

Cette partie décrit les systèmes organisés par lithographie (voie « top-down »), et les systèmes auto-organisés par voie organique ou inorganique (« voie bottom-up »).

1.2.1. Systèmes organisés par lithographie

Dans l'approche « top-down », allant du plus grand au plus petit, les nanostructures sont réalisées par lithographie. Une succession d'étapes permet de déposer des couches minces métalliques, semi-conductrices ou isolantes, par une succession d'étapes de gravure plasma ou chimique, lift-off, dépôt électrolytique, ... afin d'obtenir les structures voulues. Parmi les

techniques utilisées en lithographie figurent la photolithographie, la lithographie par faisceau d'électrons focalisé, la lithographie ionique (gravure plasma).

La photolithographie est le processus le plus largement utilisé dans l'industrie microélectronique. Cette technique permet de graver des motifs sur une résine photosensible, déposée sur une plaque de silicium, les motifs étant projetés à l'aide d'une source de lumière. La source de la lumière doit avoir une énergie suffisamment élevée pour rompre des liaisons dans les longues chaînes du polymère constituant la résine. Pour cette raison, l'ultraviolet lointain, généré par des lasers KrF (248 nm) et ArF (193 nm), est actuellement employé.

Cependant, la résolution de la photolithographie est limitée par la diffraction. Pour élaborer des objets de petite taille (<10 nm), il faudrait passer des UV aux rayons X, ce qui présente des difficultés technologiques et économiques. D'autres techniques telles que la nanogravure par faisceau d'ions focalisés (FIB-focussed Ion Beam) ou d'électrons et la nano impression (Nanoimprint Lithography) ont pris le relais. La nanogravure permet de nanostructurer directement un matériau, sans recourir au dépôt de la résine. Le FIB est déjà largement utilisé. Il peut virtuellement structurer n'importe quel matériau, mais il est lent puisque le faisceau focalisé doit scanner le motif à graver. La nanolithographie par faisceau d'électrons focalisé permet d'obtenir des plots métalliques de dimension aussi petite que 10 nm, séparés par des distances typiques de 200 nm à 10 μ m, couvrant un échantillon de quelques mm. Mais ils doivent être nettoyés après élaboration, dans des conditions (plasma d'oxygène, recuit) où il est très difficile de contrôler leur forme. Ils peuvent servir à réaliser des dispositifs pour la plasmonique par exemple, mais ils se prêtent difficilement au type d'étude réalisée dans ce travail, où on recherche une grande densité de nanoparticules de forme aussi bien contrôlée que possible.

La nano impression assistée par UV permet de fabriquer des motifs de très petites dimensions (de l'ordre du nanomètre) avec une vitesse plus élevée [8]. Un moule transparent et nanostructuré en silice est préparé [9, 10]. Ce moule est pressé sur un wafer recouvert par une résine photosensible. Ce pressage est suivi par un flash de rayonnement UV qui photopolymérise la résine. Cette technique trouve plusieurs applications dont la fabrication de dispositifs électroniques, optiques et plasmoniques [10]. La **Figure 1-1-b** montre l'image optique de memristors intégrés au-dessus des circuits CMOS [10], illustrant la haute résolution obtenue.

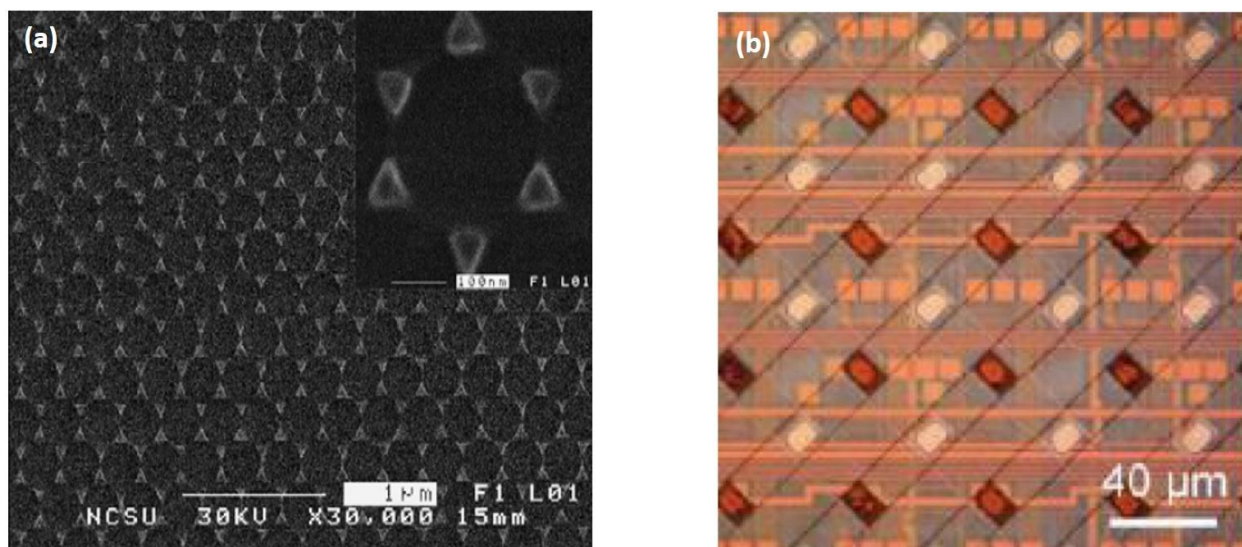


Figure 1-1 : (a) Image d'une nanostructure de forme triangulaire de taille 73 nm avec une période de 159 nm obtenu par photolithographie [11] et (b) Image optique de memristors intégrés au-dessus des circuits CMOS [10].

En conclusion, les méthodes classiques d'élaboration de dispositifs nanostructurés auront prochainement trouvé leurs limites de résolution, pour des raisons physiques, aussi bien qu'économiques. D'autres méthodes sont donc expérimentées pour construire des dispositifs par assemblage de très petites briques. L'approche « bottom-up » permet d'ouvrir de nouveaux horizons pour la nano-structuration. Elle exploite les propriétés physico-chimiques des molécules, des atomes et des matériaux pour que se développent des auto-assemblages à l'échelle nanométrique. On peut distinguer les systèmes auto-organisés organiques et inorganiques.

1.2.2. Systèmes auto-organisés organiques

Le terme auto-assemblage décrit la formation spontanée, par regroupement de molécules en grande quantité pour former des nanostructures organisées où la densité est contrôlée (dans le cas de surfaces 2D) par la nature de la surface et des molécules. La pré-nano-structuration de la surface peut permettre de contrôler la distribution de taille des nanostructures formées et leur dimensionnalité (1D, 2D). L'adsorption des molécules sur les surfaces est contrôlée par l'équilibre entre interactions attractives ou répulsives molécule-molécule et les interactions molécule-substrat.

Lorsque les molécules organiques sont auto-organisées sur la surface, elles forment un film dont l'épaisseur est égale à la taille des molécules. Selon la nature des interactions qui ont lieu entre la molécule organique et le substrat, on distingue principalement deux modes d'adsorption des monocouches : i) les monocouches chimisorbées dans lesquelles les

molécules sont liées au substrat grâce à des interactions fortes, covalentes ii) les monocouches physisorbées dans lesquelles les molécules sont adsorbées au substrat grâce à des interactions faibles ; les deux contributions principales à la physisorption sont les forces attractives à grande distance de Van der Waals et les forces répulsives électroniques à courte distance.

Les molécules sont liées au substrat solide par une « tête » réactive qui forme une liaison forte molécule-substrat. Par exemple il s'agit d'un groupement thiol -SH pour le cas de substrat d'or [6], [12]. Les groupements terminaux qui vont recouvrir la surface lui confèrent les propriétés spécifiques recherchées (par exemple, hydrophile ou hydrophobe, acide ou basique...) [6], [13].

Les SAMs trouvent de nombreuses applications dans des domaines très différents. A titre d'exemple, elles sont utilisées pour la stabilisation et la fonctionnalisation d'objets nanométriques (nanoparticules, nanotiges et nanofils) [6], [14], [15]. D'autres utilisations des SAMs concernent les capteurs, les biocapteurs, les actionneurs [16], [17] et les moteurs moléculaires [18]. Ils peuvent avoir des propriétés anti-microbiennes. En nano/micro-fabrication, les SAMs sont utilisées en tant qu'encres en « microcontact printing » et « dip pen lithography », et des substances résistantes en photolithographie et en lithographie par rasage et comme couches anti-adhérentes dans le nano-moulage et la nano-réplication [19], [20].

Les SAMs à base de thiols (R-SH) déposés sur l'Au(111) [21] et ceux à base de silanes (SiH₄) déposés sur SiO₂ [22] sont des exemples populaires. Différents SAMs ont été explorés au cours des dernières décennies pour des applications en catalyse [23], en photonique [24] et en électronique [25]. Les SAMs à base de thiols déposés sur une surface plane d'or sont utilisées pour la fabrication de capteurs [26], en électronique [27], [28] et dans les dispositifs sensibles à la lumière. On peut trouver également des SAMs à base de thiols déposés sur argent, cuivre, platine, palladium et nickel [29].

Cette thèse fait partie d'un projet plus vaste dans lequel on partira d'un réseau ordonné de nanoparticules métalliques (donc inorganique) sur lequel on cherchera à adsorber des molécules organiques entre les nanoparticules. On cherchera en particulier l'adsorption sélective de molécules di-thiols en pont entre des nanoparticules cœur/coquille dont la coquille est composée d'or ou d'argent. C'est une problématique différente de l'auto-assemblage 2D, mais dans laquelle on retrouvera les mêmes problématiques d'interactions fortes et faibles molécule-nanoparticule, molécule-substrat et intermoléculaire qui détermineront le mode d'adsorption sur le réseau de nanoparticules.

1.2.3. Systèmes auto-organisés inorganiques

Dans le projet LEMON, le point de départ est de réaliser un réseau ordonné de nanoparticules métalliques. Plusieurs méthodes existent [40], les principales étant :

(a) utiliser le gabarit donné par un substrat qui présente un réseau ordonné de défauts ponctuels pour épitaxier des nanoparticules sur ces défauts à partir d'une vapeur métallique : c'est la méthode que nous avons utilisée. Elle permet d'obtenir des nanoparticules propres, de composition variée (bimétalliques), de toutes tailles, ayant une distribution de taille étroite, sur des échantillons de taille importante (1 cm² dans notre cas).

(b) utiliser la synthèse colloïdale pour obtenir des nanoparticules de taille et forme bien définies, qui s'auto-assemblent après dépôt sur une surface en 2D ou 3D. Ces nanoparticules sont recouvertes de ligands qui contrôlent leur mode de croissance en solution et qui permettent ensuite d'éviter leur coalescence après le dépôt sur une surface. Une très grande variété de formes, tailles (2-100 nm), composition chimiques (incluant des alliages) ont été obtenues, sur des échantillons atteignant 1 cm². Compte tenu de nos objectifs, la présence de ligands est défavorable car les ligands restent présents et peuvent perturber tant l'adsorption des molécules que les propriétés optiques.

(c) réaliser un dépôt ordonné (hexagonal) de billes de polystyrène, qui sert de masque lors d'un dépôt métallique [30], [31]. Les billes sont dissoutes après le dépôt métallique. La taille des nanoparticules dépend du diamètre des sphères, et peut varier de 26 à 195 nm [32], mais ne peut pas être ajustée finement comme dans le cas (a) par exemple (limitation par les tailles disponibles des billes). Cette méthode, rapide et peu coûteuse, ne nous convient donc pas.

Nous avons donc utilisé la méthode de surfaces présentant un réseau ordonné de défauts. Les surfaces de la littérature reposent sur des oxydes réductibles (TiO₂) ou non réductibles (Al₂O₃) ou sur des surfaces de graphène. La distribution de taille étroite des NP composées des métaux purs (Pd ou Au) et d'alliages bimétalliques (comme Pd-Au) obtenue avec ces systèmes ordonnés a permis par exemple d'en étudier les propriétés catalytiques de sonder la réactivité de petits clusters dans la limite moléculaire ne contenant que quelques atomes [33]. La distribution de taille étroite permet avec des sondes macroscopiques de remonter à des processus ayant lieu à l'échelle de la NP unique. Ces NP présentent également

un grand intérêt pour le stockage des données [34]. Dans ce qui suit, nous discutons les cas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ [35]–[37], des différentes phases de reconstruction de $\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$ [38], [39], et du graphène/ $\text{Ir}(111)$ [40]–[42].

a. Graphène/Iridium

Les moirés de graphène sur des surfaces de métaux nobles constituent un bon gabarit pour la croissance ordonnée des agrégats. Ceci a été montré en premier pour des moirés de graphène (Gr) sur Ir (111), permettant la formation d'un réseau de NP d'Ir. Le graphène/ $\text{Ir}(111)$ a été étudié par le groupe de T. Michely [40]–[44]. Il a été utilisé comme gabarit pour la croissance de réseaux hexagonaux ordonnés de NP mono et bimétalliques [40], [43].

Ce système peut être utilisé en catalyse, en stockage d'information ou en transport électrique. La croissance de graphène est réalisée par l'adsorption de l'éthylène (5 L) à température ambiante. Une fois l'éthylène adsorbé, un recuit à 1450 K produit sa décomposition thermique. Ceci entraîne la formation de gros flocons de Gr ayant des dimensions autour de 1000 Å, couvrant environ 30% de la surface de l'échantillon. Des images STM du Gr ont montré que le moiré du Gr est constitué de régions claires centrées aux coins de la maille rhomboédrique $C(10 \times 10)$ tandis que l'intérieur de la cellule est plus sombre. D'autres images STM réalisés après un dépôt de 0.02 ML d'Ir ont également montré que les agrégats s'adsorbent au centre de triangles. Ces centres sont les sites de nucléation des NP ordonnés. En outre, un dépôt de NP d'Ir sur Gr/ $\text{Ir}(111)$ a été réalisé à 350 K en fonction de la quantité d'Ir déposé. L'analyse quantitative des images STM après dépôt montre les trois régimes de croissance : nucléation, croissance et coalescence. Des NP d'Ir ordonnées de taille homogène ont été observées sur la surface de Gr en régime de croissance pour une quantité d'Ir déposé entre 0.05 et 1.5 monocouches (ML) [43]. Une autre étude STM a montré que la croissance de NP de platine (Pt), à faible température, forme un réseau hautement ordonné de NP sur la couche de Gr/ Ir(111) (**Figure 1-2**) [40].



Figure 1-2 : Image STM d'un dépôt de 0.10 ML de NP de Pt déposés sur Gr/Ir(111) à 300 K [43].

Le Gr/Ir(111) a été utilisé pour déposer d'autres NP : le tungstène (W), le fer (Fe), et l'or (Au) [40]. Le tungstène se comporte essentiellement comme l'Ir et le Pt, ce qui donne des domaines de quelques dizaines de nanomètres de NP organisées. Cependant, les métaux comme l'or et le fer ne forment pas de réseaux ordonnés de NP. Ils forment de grands agrégats qui s'étendent sur quelques cellules de moiré, qui sont dispersés aléatoirement sur la surface. Mais les NP d'Ir ou de Pt peuvent être déposées et utilisées comme germes pour la croissance d'Au ou de Fe [40]. L'inconvénient de ce système est le couplage électronique fort entre les NP et le substrat sous-jacent. En effet le graphène n'isole pas électroniquement les NP du substrat.

b. TiO_x/Pt(111)

Les films d'oxyde de titane sur une surface métallique représentent un sujet très intéressant pour de nombreux domaines d'application [45], par exemple, la photocatalyse [46] et les capteurs de gaz [47]. Le système TiO_x/Pt (111) a été étudié pour la première fois par le groupe de Granozzi [39], quand ils ont rendu compte de la préparation et de la caractérisation (par X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Low energy electron diffraction (LEED), Scanning tunneling microscopy (STM) et Low energy ion scattering spectroscopy (LEIS)) de films de TiO_x de 1 jusqu'à 5 ML. Ils ont rapporté la formation de structure $(\sqrt{43} \times \sqrt{43}) R7,6^\circ$ qui correspond à une surface unitaire de $18,2 \times 18,2 \text{ \AA}^2$ (stœchiométrie : TiO₂) qui, sous l'effet d'un recuit à haute température (923-1123 K), peut se transformer en une autre structure qui

correspond à une surface unitaire de $18,2 \times 13,9 \text{ \AA}^2$ (stœchiométrie : Ti_4O_7). Plus tard, plusieurs études sur la structure et sur les procédures de préparation de différents films de TiO_x sur $\text{Pt}(111)$ ont été réalisées par Sedona et al [48], [49]. Une variété de structures a pu être préparée en variant les conditions de préparation [48], [50]–[53]. La **Figure 1-3-b** montre une image STM de la phase *zigzag-like* de Z' - $\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$ [48]. Cette phase présente un réseau ordonné de défauts [51]. Des rayures brillantes sont séparées par des lignes sombres de dépressions parallèles à direction $1\bar{1}0$ de $\text{Pt}(111)$. L'origine de ces dépressions provient du désaccord de maille entre le titane et le platine [51]. Des calculs DFT permettent d'interpréter les différents types de défauts qui ont été détectés par STM le long des dépressions (Figure 1-3-b) : i) les larges dépressions sont caractérisées par des défauts constitués d'une lacune de titane, définie comme des « picotrous », simples ou doubles (Figure 1-3-b) [51]. D'un point de vue morphologique cette couche d'oxyde très hétérogène et donc potentiellement intéressante comme gabarit pour la croissance organisée de NP métalliques : les picotrous servent de sites de nucléation pour les atomes pendant la croissance des NP.

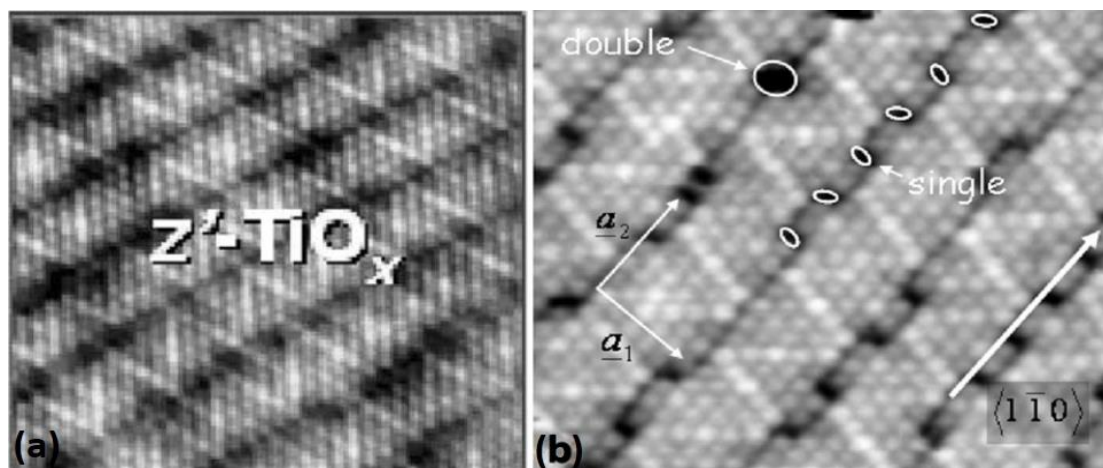


Figure 1-3 : Images STM de la phase Z' - $\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$: (a) phase z' , ($9 \times 9 \text{ nm}^2$, $V = 0,8 \text{ V}$, $I = 1,5 \text{ nA}$) (b) Image STM à haute résolution ($7,5 \times 6,8 \text{ nm}^2$) montrant l'orientation en Z' - TiO_x par rapport au réseau de substrat. Les picotrous simples et doubles sont indiqués par des ellipses blanches [48].

L'effet de gabarit du film de Z' - TiO_x a été étudié en détail pour deux métaux: l'or (Au) et le fer (Fe), qui possèdent une affinité différente à l'oxygène [54], [55]. La nucléation des NP d'or et de fer à 300 K a lieu à l'intérieur des trous. Les NP sont alignées le long des trous sur la phase Z' - TiO_x selon la direction $1\bar{1}0$ du substrat de Pt. La dispersion de taille des NP de fer est plus large [55] (Figure 1-4-a-b). On observe jusqu'à 7 phases de croissance pour les NP, suivant les conditions de préparation de la couche d'oxyde de titane. L'ordre des NP sur ce système est plus faible que sur le graphène et l'alumine, comme on va le voir par la suite [39].

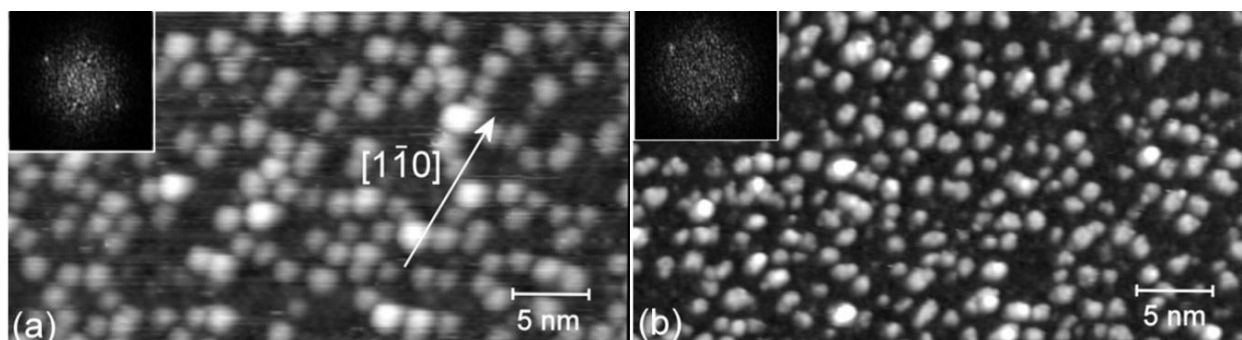


Figure 1-4 : STM image de NP déposées sur Zr-TiO_x/Pt (111) : (a) 0.35 ML d'or et (b) 0.3 ML de fer [55]. En insert : FFT.

c. Al₂O₃/Ni₃Al(111)

Le système Al₂O₃/Ni₃Al(111) a été étudié pour la catalyse hétérogène [33], [56], le stockage d'informations [34] et l'électronique moléculaire [57]. Les premières études de Bardi et al. [58] avaient montré que des films d'alumine ultra-mince pourraient être formés sur Ni₃Al(111). Depuis, le système Al₂O₃/Ni₃Al(111) a été largement étudié grâce à ses nanostructures qui peuvent être utilisées comme gabarit notamment par les groupes de Conrad Becker, de K. Wandelt et de Claude R. Henry. Le monocristal Ni₃Al(111) cristallise dans un réseau cubique à faces centrées. Les atomes d'aluminium sont situés au sommet du cube et les atomes de nickel sont situés au centre de chacune des facettes [59]. Les plans (111) de ce réseau possèdent une composition stœchiométrique formée de trois atomes de nickel et un atome d'aluminium par maille unitaire (**Figure 1-5**) [60].

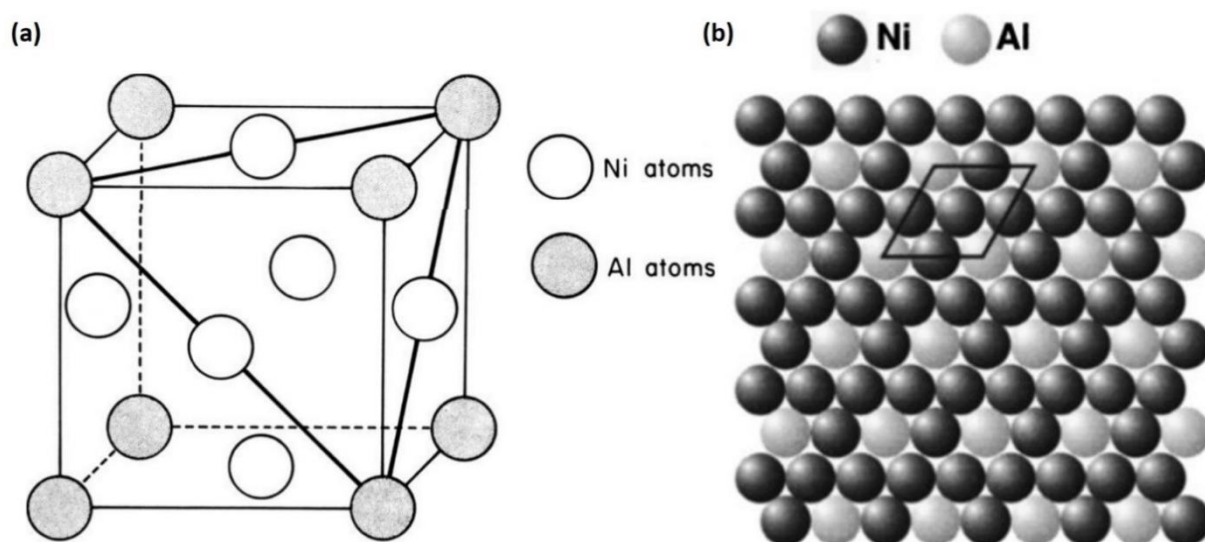


Figure 1-5 : (a) Structure cristalline d'un monocristal de Ni₃Al et (b) Modèle atomique de la surface (111) d'un monocristal de Ni₃Al [60].

Les figures LEED montrent que la couche de surface est reconstruite, formant une structure $p(2 \times 2)$ d'aluminium de paramètre de maille de 5.04 Å correspondant à la distance entre les plus proches atomes d'aluminium [60]. Plus tard, une étude STM réalisée à grande échelle (500 nm × 500 nm) a révélé un réseau hexagonal de corrugation 0.4 Å et de distance interatomique moyenne 4.9 Å. Cette distance interatomique est en bon accord avec la distance entre deux atomes d'aluminium les plus proches dans la structure $p(2 \times 2)$ du Ni₃Al(111) [61].

La croissance d'alumine dépend fortement de la température d'oxydation [35]. A haute température (1000 K), le film d'alumine, constitué de deux couches atomiques, croît à partir des bords de marches [35] et possède une double périodicité sur toute la surface [62]. Les paramètres de maille des deux structures (structure « dot » : 4.2 nm et structure « network » : 2.2 nm), ainsi que leurs relations géométriques avec le substrat, ont été déterminés précisément par Degen et al [63].

M. Schmid et al [37], ont déterminé la structure géométrique entre le film d'alumine et le substrat par la combinaison de STM et DFT. La **Figure 1-6** montre la structure obtenue par des calculs DFT.

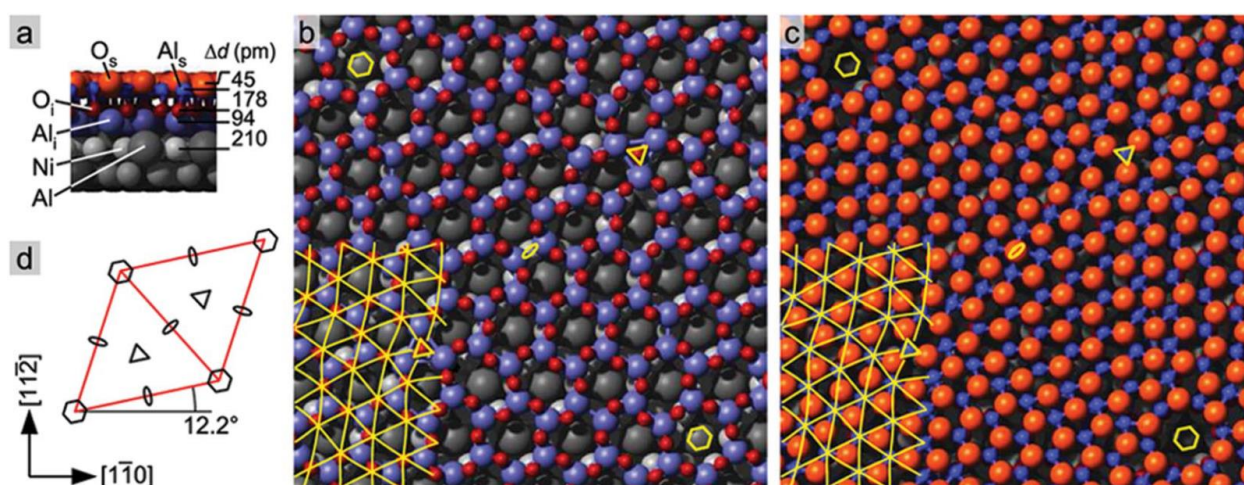


Figure 1-6 : La structure d'alumine sur Ni₃Al(111) obtenue par DFT : Vue (a) de côté, (b) l'interface, et (c) la surface. Les réseaux jaunes dans (b) et (c) indiquent la maille hexagonale déformé d'Al_s, et les symboles jaunes marquent les axes de rotation de la cellule unitaire, qui est dessiné en (d) [37].

Plus récemment, des études de SPA-LEED et de STM [92] montrent que le film d'Al₂O₃ a une structure hexagonale ordonnée à longue distance. La **Figure 1-7** montre une image LEED du film d'Al₂O₃ sur Ni₃Al(111) à une énergie de 110 eV. A part la structure $p(2 \times 2)$ du Ni₃Al(111) un grand nombre de spots d'une nouvelle nanostructure du film d'Al₂O₃ a été observé (**Figure 1-7-b**). Le spot (0,0) de la superstructure $p(2 \times 2)$ est entouré par deux anneaux

composés chacun de douze spots (**Figure 1-7-a**). Ces deux anneaux sont liés aux deux nanostructures : la structure « network » (**Figure 1-7-b** – spots bleus) et la structure « dot » (**Figure 1-7-b** – spots rouges). Cette observation de deux paires de six spots est liée à la superposition des deux types de structures hexagonales du film d'alumine, qui forment un angle de 24° entre eux [64]. Les simulations de spots (SPA-LEED) ont montré que la taille de la cellule unitaire de la structure « network » est égale à 24 \AA , tandis que celle de la structure « dot » vaut 41.6 \AA . L'angle de rotation entre la structure « network » et le substrat $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ est égal à 18° .

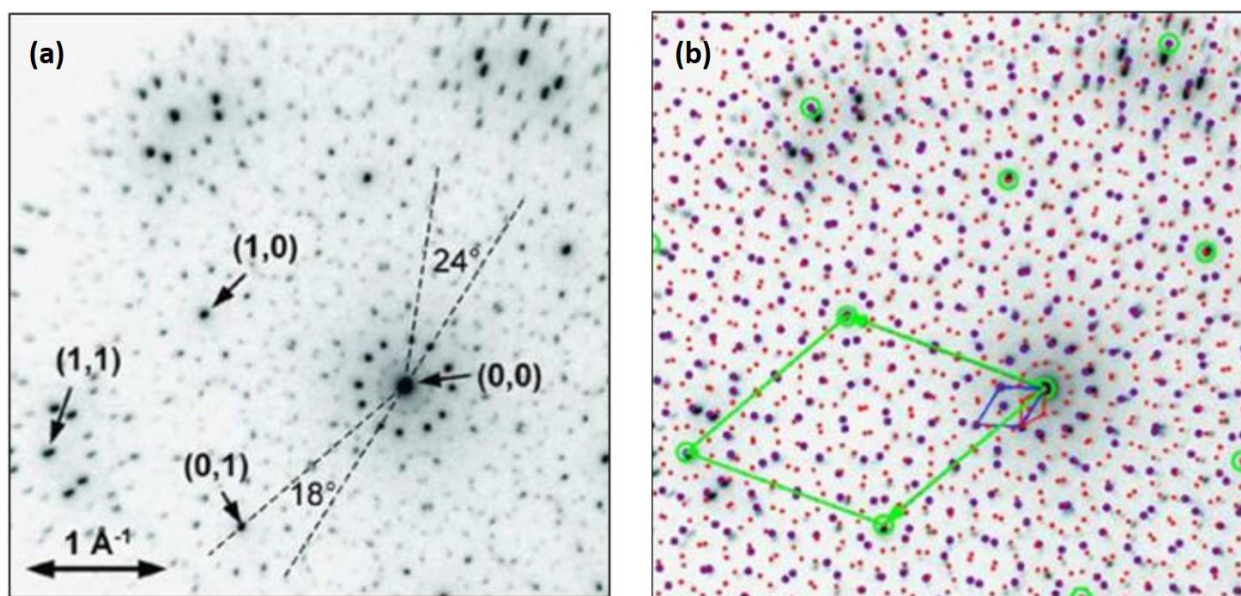


Figure 1-7: (a) Image SPA-LEED de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ à 110 eV (b) Simulation de l'image LEED. Les cellules unitaires sont : la superstructure $p(2 \times 2)$ de la surface du $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ (en vert), la structure « network » (en bleu), et la structure « dot » (en rouge) [63].

L'apparition de ces deux structures dans les images STM dépend fortement de la tension de polarisation entre la pointe et la surface. Ceci est dû à la présence d'états électroniques spécifiques dans le gap de l'alumine pour chacune des deux superstructures. On les observe donc à deux tensions différentes. La **Figure 1-8** représente deux images STM de la même portion de la surface, qui montrent les deux structures du film d'alumine. La structure dot se présente comme un réseau hexagonal de points brillants, de paramètre de maille de 4.2 nm à 2.3 V [62]. Deux domaines sont observés, décalés l'un par rapport à l'autre de 24° . La structure network, de paramètre de maille de 2.2 nm , est observée à 3.2 V [62]. Une relation de $(\sqrt{67} \times \sqrt{67})R12.2^\circ$ existe entre les deux structures [65]. Une autre phase $(\sqrt{79} \times \sqrt{79})R17^\circ$ a été observée en utilisant une autre méthode de croissance de l'alumine [37], [66].

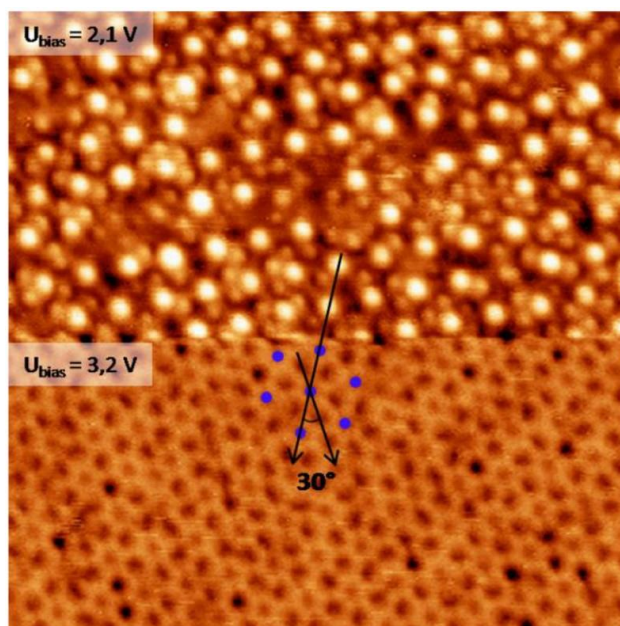


Figure 1-8 : Image STM d' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ de taille (50 nm \times 50 nm) en mode courant constant, montrant la structure dot (haut) et la structure network (bas) [65].

Un tel substrat nanostructuré, présentant un réseau régulier de défauts, représente un système idéal pour la croissance de NP car chaque NP dispose d'une zone de capture d'atomes identique lors de sa croissance. Ce substrat a été largement étudié les 15 dernières années comme un gabarit pour la croissance ordonnée et « monodisperse » de NP métalliques impliquant un ou plusieurs composants. Selon la nature des atomes métalliques déposés, les centres de nucléation sont différents, ainsi que le degré d'ordre. Ainsi, le Cu [67], le Pd [68], l' Au [69], [70] et l' Ag [69] germent sur les nœuds de la structure dot, tandis que le V [67], [69] et le Mn [62] germent sur les nœuds de la structure network. Parmi ces métaux, seuls le V et le Pd forment de réseaux hexagonaux bien ordonnés de NP. Le Pd est donc souvent utilisé comme germe ne contenant que quelques atomes pour obtenir des réseaux ordonnés de NP avec une coquille d'or par exemple. Dans ce cas, la croissance est initiée aux nœuds de la structure dot et conduit à un degré d'ordre beaucoup plus élevé, par rapport aux métaux purs déposés : (Fe et Co) [37], [66], Ni [71], Au [36], [65], [70], [72].

La croissance auto-organisée de réseaux de NP de Pd/Au a été étudiée par STM [70], [73]. Des réseaux ordonnés de NP bimétalliques sont obtenus pour des quantités de Pd et d' Au très faibles (respectivement, 0.02 et 0.04 ML déposés à 300 K). Il a été démontré que les atomes d'or sont exclusivement piégés par les germes de Pd préformées (**Figure 1-9**).

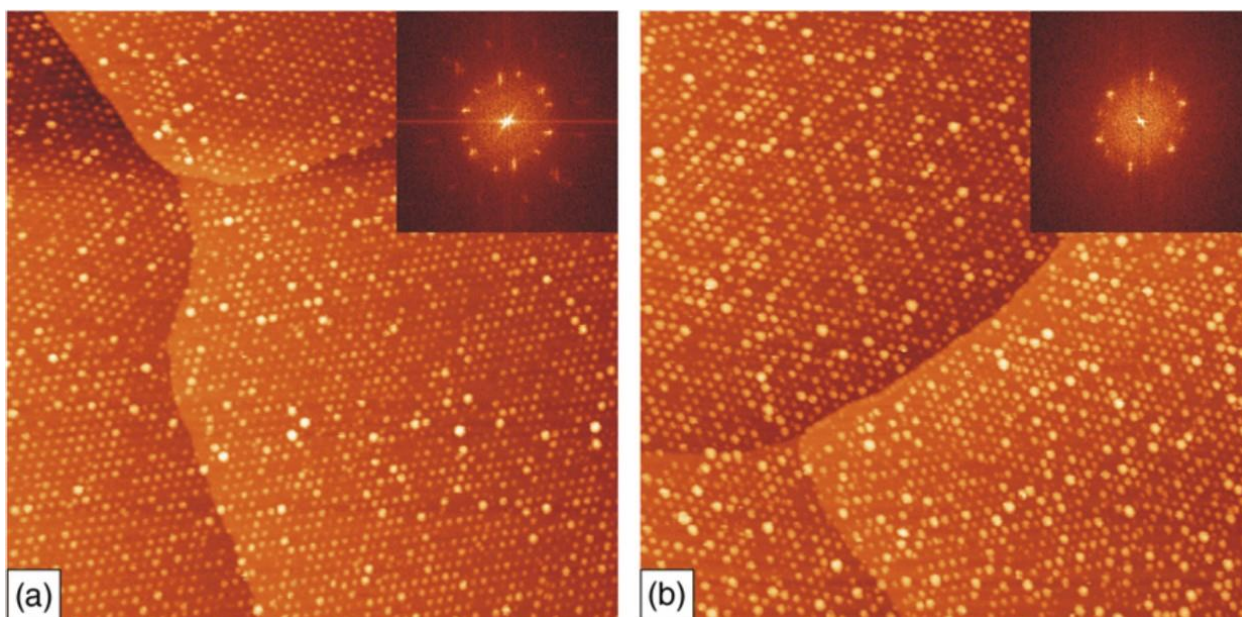


Figure 1-9 : Images STM (200 nm × 200 nm) d'un réseau ordonné de NP de (a) 0.02 ML de Pd et (b) 0.02 ML Pd + 0.04 ML Au de Pd/Au sur Al₂O₃/Ni₃Al (111) (en insert transformée de Fourier) [73].

Plus récemment, une autre étude STM a montré que la croissance reste organisée jusqu'à des quantités en Au égales à 0.45 ML sur des germes de Pd de 0.15 ML [65]. Pour des couvertures d' Au plus élevées, la densité de NP chute, des NP diffusent hors de leurs centres de nucléation, produisant une coalescence plus rapide. Une étude effectuée par GISAXS (Small-angle X-ray scattering) a confirmé ces résultats [72].

1.3. Résonance de plasmon de surface

Les métaux possèdent deux types d'électrons, ceux de cœur, qui sont localisés sur leurs atomes, et ceux de valence et de conduction qui sont dans les dernières orbitales remplies et les premières vides, qui sont délocalisées. Dans les métaux, les électrons de valence et de conduction sont considérés en première approximation comme quasi-libres. Ces électrons forment donc un gaz d'électrons, qui est responsable des propriétés électriques et optiques des métaux. Lorsqu'un métal est irradié par une onde électromagnétique, les électrons libres oscillent collectivement à la fréquence de l'onde, induisant le déplacement de la densité de charge autour des noyaux. Le métal est caractérisé par sa fréquence plasma, fréquence propre du gaz d'électrons, qui s'exprime en fonction du matériau selon l'équation suivante :

$$\omega_P = \sqrt{\frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m_e}}$$

Où N_e représente la densité d'électrons, e la charge de l'électron, ϵ_0 la constante diélectrique du vide et m_e la masse de l'électron. Il existe deux types de plasmons : i) le plasmon de volume, correspondant aux oscillations collectives du gaz d'électrons dans le volume du métal, ii) les plasmons de surface, correspondant aux oscillations qui existent aux interfaces entre le métal et le diélectrique dans lequel il baigne. Deux types de plasmons de surface peuvent être distingués : les plasmons de surface délocalisés qui se propagent sur la surface de métaux ou de films minces métalliques, et les plasmons de surface localisés (LSP) qui sont confinés à l'échelle d'une NP métallique par exemple. La fréquence des LSP est différente de celle du plasmon de volume. La résonance plasmon correspond à une efficacité maximale d'interaction entre la lumière et le gaz d'électrons. Elle apparaît dans le spectre UV-visible, à 540 nm pour l'or et 450 nm pour l'argent. Seuls l'or, l'argent, le cuivre, et les métaux alcalins possèdent des résonances plasmons dans le spectre visible (pour les autres métaux, la résonance plasmon se produit loin dans l'UV). Dans le cas des NP, la fréquence de la résonance des plasmons de surface localisés dépend d'un grand nombre de paramètres tels que la composition, la taille et la forme des nanostructures métalliques, ainsi que de leur environnement chimique par l'intermédiaire de la constante diélectrique du milieu dans lequel se trouve la nanoparticule [74]–[76]. Selon les travaux de Chen et al [77], les spectres UV-vis ont des allures différentes suivant la forme des NP. Les spectres de NP sphériques ou cubiques présentent un pic d'absorption relatif aux plasmons de surface tandis que d'autres formes: étoiles, bâtonnets et bipyramides en présentent deux.

Les propriétés optiques des métaux proviennent à la fois de l'excitation optique des transitions interbandes et de leur réponse électronique collective, ou plasmon. Dans le cas des métaux nobles (Ag, et or), l'excitation d'un électron des bandes d complètement remplis ($4d^{10}$) vers les bandes $s-p$ fusionnés avec 1 seul électron ($6s^1$) est appelé transition interbande. L'or possède deux transitions interbandes, une transition proche de la bande de résonance de plasmon à 2.64 eV, et une autre transition forte à 3.75 eV [78], [79].

1.4. Projet LEMON

Ma thèse fait partie du projet LEMON, qui consiste à élaborer des réseaux ordonnés hybrides de NP cœur/coquille de Pd/Au et de molécules, et à caractériser leurs propriétés morphologiques, structurales et plasmoniques avec plusieurs techniques (LEED, STM, SFG et

DRS). Le but est de relier les NP par des ponts constitués par des molécules organiques afin d'étudier notamment la dynamique de transfert de charge entre NP et molécules (**Figure 1-10**).

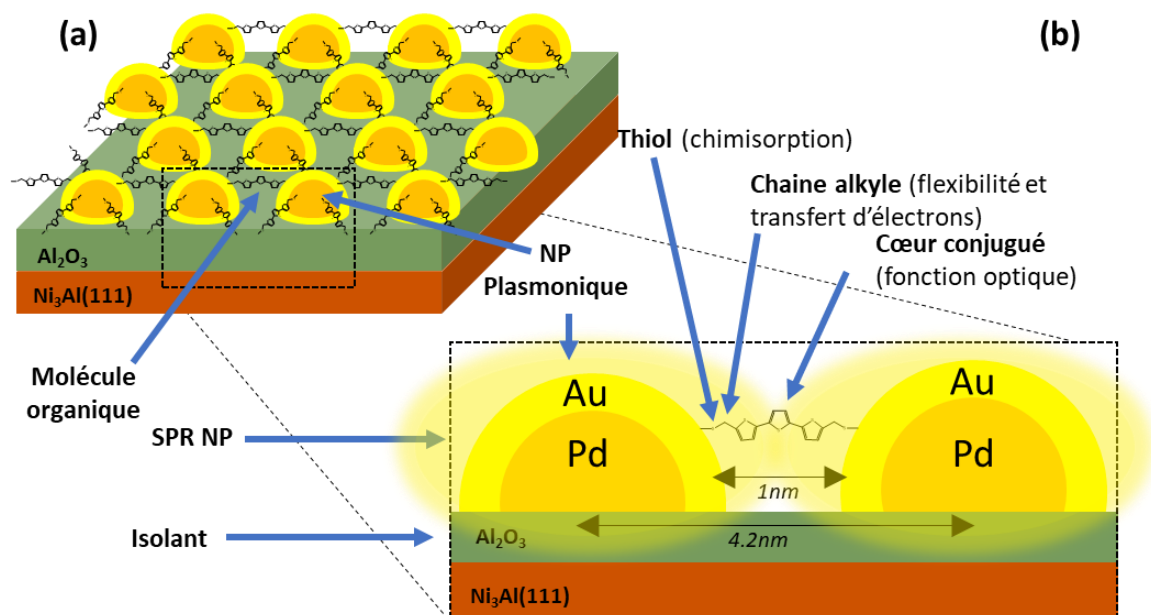


Figure 1-10 : Vue schématique du système hybride cible : un réseau ordonné de NP cœur/coquille reliées entre elles par des molécules. (b) Vue rapprochée montrant deux NP adjacentes reliées en pont par une molécule organique [57].

La croissance d'une couche d'alumine de haute qualité est la première étape vers la réalisation de la couche hybride. La qualité cristalline ainsi que les propriétés structurales du film d'alumine seront étudiées par LEED, tandis que la morphologie et les propriétés électroniques correspondantes seront étudiées par STM. La deuxième étape du projet est la croissance et l'optimisation du réseau ordonné de NP en étudiant ses propriétés structurales, plasmoniques et électroniques par une approche multi-techniques. Elle comporte tout d'abord la mise en place d'un montage optique de spectroscopie de réflectivité différentielle (DRS) dédié à la caractérisation des modes plasmon des NP en fonction de la taille des NP, ainsi que des bandes d'absorption des molécules. Puis, l'optimisation de la croissance des NP est réalisée en fonction de plusieurs paramètres : la taille et la composition des NP (Pd, Pd/Au ou Pd/Ag). La qualité du réseau et les propriétés structurales comme la géométrie des cœurs de Pd et la qualité de l'interface cœur/coquille qui sont estimées en utilisant la SFG et le STM.

La troisième étape est dédiée au dépôt de molécules organiques en pont entre les NP. Elle nécessite dans un premier temps de mettre en place une enceinte d'évaporation pour le dépôt moléculaire. Cette enceinte permet aussi de réaliser les expériences de DRS pour sonder des molécules in-situ pendant la croissance de la couche moléculaire à l'aide de leurs bandes

d'absorption (transition HOMO-LUMO). Il est possible aussi d'identifier les sites d'adsorption et leur stabilité sur le réseau de NP par SFG et STM.

La quatrième étape consiste à étudier les propriétés photo-physiques de l'assemblage puisqu'il montre une grande richesse en phénomènes à observer en fonction de la composition des NP ou des types de molécules. Il est question de mettre en évidence et d'étudier le transfert de charge/énergie à travers les ponts moléculaires. Toutes les deux étapes sont étudiées en utilisant des outils complémentaires : la spectroscopie DRS, la spectroscopie vibrationnelle SFG et la microscopie STM.

Cette thèse concerne les deux premières étapes décrites ci-dessus.

1.5. Conclusion

Les systèmes ordonnés à l'échelle nanométrique suscitent un grand intérêt pour de nombreuses applications potentielles en catalyse, en nanoélectronique, plasmonique et électronique moléculaire. Parmi la variété de systèmes possibles, nous avons choisi d'utiliser le système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ pour faire croître des NP bimétalliques Pd/Au. Le Pd sert de germe pour obtenir un réseau ordonné tandis que l'or, qui permet une chimisorption sélective de molécules organiques (thiols) possède des propriétés plasmoniques. Dans ce contexte, nous visons d'étudier et de développer un assemblage hybride composé de NP ordonnées de NP cœur/coquille Pd/Au sur lesquelles nous souhaitons déposer des molécules organiques attachées en pont entre les NP afin d'étudier le transfert de charge entre molécules et nanoparticules par SFG pompe-sonde.

Le **chapitre 2** a pour but de présenter l'ensemble ultravide et optique utilisé dans cette thèse, les outils de préparation de l'échantillon dans notre ensemble de bâtis d'ultravide (UHV), ainsi que les techniques de caractérisation : la diffraction d'électrons lents (LEED), la microscopie à effet tunnel (STM), la spectroscopie vibrationnelle de génération de fréquence somme (SFG) et la spectroscopie UV-Visible de réflectivité différentielle (DRS).

Le **chapitre 3** discute les résultats obtenus sur la préparation de la couche d'alumine et l'optimisation de la recette de la littérature permettant la croissance ordonnée de NP de Pd. Les effets de taille du Pd et de la coquille d'or déposée sur le Pd sur la densité et l'ordre du réseau de NP ont été également réétudiés.

Enfin le **chapitre 4** présente les résultats issus de la caractérisation des propriétés structurales et plasmoniques des NP de Pd et Pd/Au par la spectroscopie de génération de fréquence somme (SFG) et de réflectivité différentielle (DRS).

Bibliographie

- [1] E. M. Gordon, "Cramming more components onto integrated circuits," *Electronics*, vol. 38, 1965.
- [2] "ITRS(International Technology roadmap for semiconductors)," 2015. [Online]. Available: <http://www.itrs.net>.
- [3] A. Aviram and M. A. Ratner, "Molecular rectifiers," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 29, no. 2, pp. 277–283, 1974.
- [4] "Does molecular electronics compute?," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 6, p. 377, 2013.
- [5] F. Schreiber, "Self-assembled monolayers: From 'simple' model systems to biofunctionalized interfaces," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 28, 2004.
- [6] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, *Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology*, vol. 105, no. 4, 2005.
- [7] A. Götzhäuser and C. Wöll, "Interfacial Systems Chemistry: Out of the Vacuum-Through the Liquid-Into the Cell," *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 15, pp. 3201–3213, 2010.
- [8] J. Choi, K. Nielsch, M. Reiche, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, "Fabrication of monodomain alumina pore arrays with an interpore distance smaller than the lattice constant of the imprint stamp," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 21, no. 2, p. 763, 2003.
- [9] D. J. Resnick, D. P. Mancini, K. J. Nordquist, W. J. Dauksher, I. McMackin, P. Schumaker, E. Thompson, and S. V Sreenivasan, "Initial study of the fabrication of step and flash imprint lithography templates for the printing of contact holes," *J. Microlithogr. Microfabr. Microsystems*, vol. 3, no. 2, pp. 316–321, 2004.
- [10] S. Barcelo and Z. Li, "Nanoimprint lithography for nanodevice fabrication," *Nano Converg.*, vol. 3, no. 1, p. 21, 2016.
- [11] Y. Luo and V. Misra, "Large-area long-range ordered anisotropic magnetic nanostructure fabrication by photolithography," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 19, pp. 4909–4911, 2006.
- [12] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, and R. C. Salvarezza, "Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 5, p. 1805, 2010.
- [13] L. H. Dubois and R. G. Nuzzo, "Synthesis, structure, and properties of model organic surfaces," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 43, pp. 437–463, 1992.
- [14] M. C. M. Daniel and D. Astruc, "Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size Related Properties and Applications toward Biology, Catalysis and Nanotechnology," *Chem. Rev.*, vol. 104, pp. 293–346, 2004.
- [15] U. Drechsler, B. Erdogan, and V. M. Rotello, "Nanoparticles: Scaffolds for molecular recognition," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 10, no. 22, pp. 5570–5579, 2004.
- [16] Y. Wang, Y. Zhou, J. Sokolov, B. Rigas, K. Levon, and M. Rafailovich, "A potentiometric protein sensor built with surface molecular imprinting method," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 24, no. 1, pp. 162–166, 2008.
- [17] H. Chen, C. K. Heng, P. D. Puiu, X. D. Zhou, A. C. Lee, T. M. Lim, and S. N. Tan, "Detection of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on self-assembled monolayer (SAM) of alkanethiolate using electrochemical impedance spectroscopy," *Anal. Chim. Acta*, vol. 554, no. 1–2, pp. 52–59, 2005.
- [18] T. J. Huang, B. Brough, C.-M. Ho, Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, M.

Bibliographie

- Baller, and S. Magonov, "A nanomechanical device based on linear molecular motors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 22, pp. 5391–5393, 2004.
- [19] B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, and G. M. Whitesides, "New approaches to nanofabrication: Molding, printing, and other techniques," *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 4, pp. 1171–1196, 2005.
- [20] J. A. Rogers and R. G. Nuzzo, "Recent progress in soft lithography," *Mater. Today*, vol. 8, no. 2, pp. 50–56, 2005.
- [21] R. G. Nuzzo and D. L. Allara, "Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, no. 13, pp. 4481–4483, 1983.
- [22] J. Sagiv, "Organized Monolayers by Adsorption. 1. Formation and Structure of Oleophobic Mixed Monolayers on Solid Surfaces," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, no. 1, pp. 92–98, 1980.
- [23] E. Skrzyńska, J. Ftouni, A. S. Mamede, A. Addad, M. Trentesaux, J. S. Girardon, M. Capron, and F. Dumeignil, "Glycerol oxidation over gold supported catalysts - 'two faces' of sulphur based anchoring agent," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 382, pp. 71–78, 2014.
- [24] A. M. Masillamani, N. Crivillers, E. Orgiu, J. Rotzler, D. Bossert, R. Thippeswamy, M. Zharnikov, M. Mayor, and P. Samori, "Multiscale charge injection and transport properties in self-assembled monolayers of biphenyl thiols with varying torsion angles," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 18, no. 33, pp. 10335–10347, 2012.
- [25] C. Raimondo, N. Crivillers, F. Reinders, F. Sander, M. Mayor, and P. Samori, "Optically switchable organic field-effect transistors based on photoresponsive gold nanoparticles blended with poly(3-hexylthiophene)," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 109, no. 31, pp. 12375–12380, 2012.
- [26] R. Urcuyo, E. Cortés, A. A. Rubert, G. Benitez, M. L. Montero, N. G. Tognalli, A. Fainstein, M. E. Vela, and R. C. Salvarezza, "Aromatic and aliphatic thiol self-assembled monolayers on Au: Anchoring and delivering copper species," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 50, pp. 24707–24717, 2011.
- [27] S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, M. A. Ratner, and T. J. Marks, "Molecular self-assembled monolayers and multilayers for organic and unconventional inorganic thin-film transistor applications," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 14–15, pp. 1407–1433, 2009.
- [28] V. Faramarzi, C. Raimondo, F. Reinders, M. Mayor, P. Samor, and B. Doudin, "Optically switchable molecular device using microsphere based junctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 23, pp. 1–4, 2011.
- [29] C. Vericat, M. E. Vela, G. Corthey, E. Pensa, E. Cortés, M. H. Fonticelli, F. Ibañez, G. E. Benitez, P. Carro, and R. C. Salvarezza, "Self-assembled monolayers of thiolates on metals: a review article on sulfur-metal chemistry and surface structures," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 53, pp. 27730–27754, 2014.
- [30] F. Burmeister, C. Schäfle, B. Keilhofer, C. Bechinger, J. Boneberg, and P. Leiderer, "From mesoscopic to nanoscopic surface structures: Lithography with colloid monolayers," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 21, no. 9, pp. 761–763, 1998.
- [31] F. Burmeister, W. Badowsky, T. Braun, S. Wieprich, J. Boneberg, and P. Leiderer, "Colloid monolayer lithography - a flexible approach for nanostructuring of surfaces," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 144–145, pp. 461–466, 1999.
- [32] C. R. Henry, "2D-Arrays of Nanoparticles as Model Catalysts," *Catal. Letters*, vol. 145, no. 3, pp. 731–749, 2015.
- [33] G. Sitja, S. Le Moal, M. Marsault, G. Hamm, F. Leroy, and C. R. Henry, "Transition from Molecule to

Bibliographie

- Solid State: Reactivity of Supported Metal Clusters,” *Nano Lett.*, vol. 13, p. 1977, 2013.
- [34] S. Vlaic, L. Gragnaniello, S. Rusponi, A. Cavallin, F. Donati, Q. Dubout, C. Piamonteze, J. Dreiser, F. Nolting, and H. Brune, “Interlayer exchange coupling in ordered Fe nanocluster arrays grown on Al₂O₃/Ni₃Al(111),” *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 24, p. 245402, 2014.
- [35] A. Rosenhahn, J. Schneider, C. Becker, and K. Wandelt, “Formation of Al₂O₃-layers on Ni₃Al(111),” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 142, no. 1, pp. 169–173, 1999.
- [36] G. Hamm, C. Barth, C. Becker, K. Wandelt, and C. R. Henry, “Surface structure of an ultrathin alumina film on Ni₃Al(111): A dynamic scanning force microscopy study,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 12, pp. 22–25, 2006.
- [37] M. Schmid, G. Kresse, A. Buchsbaum, E. Napetschnig, S. Gritschneider, M. Reichling, and P. Varga, “Nanotemplate with holes: Ultrathin alumina on Ni₃Al(111),” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 19, pp. 1–4, 2007.
- [38] G. Barcaro and A. Fortunelli, “Adsorption and diffusion of Fe on a titania ultrathin film,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 52, pp. 14860–14866, 2009.
- [39] L. Gavioli, E. Cavaliere, S. Agnoli, G. Barcaro, A. Fortunelli, and G. Granozzi, “Template-assisted assembly of transition metal nanoparticles on oxide ultrathin films,” *Prog. Surf. Sci.*, vol. 86, no. 3–4, pp. 59–81, 2011.
- [40] A. T. N’Diaye, T. Gerber, C. Busse, J. Mysliveček, J. Coraux, and T. Michely, “A versatile fabrication method for cluster superlattices,” *New J. Phys.*, vol. 11, 2009.
- [41] T. Gerber, J. Knudsen, P. J. Feibelman, E. Grånäs, P. Stratmann, K. Schulte, J. N. Andersen, and T. Michely, “CO-induced smoluchowski ripening of Pt cluster arrays on the graphene/Ir(111) moiré,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 3, pp. 2020–2031, 2013.
- [42] D. Franz, S. Runte, C. Busse, S. Schumacher, T. Gerber, T. Michely, M. Mantilla, V. Kilic, J. Zegenhagen, and A. Stierle, “Atomic structure and crystalline order of graphene-supported Ir nanoparticle lattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 6, pp. 1–5, 2013.
- [43] A. T. N’Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman, and T. Michely, “Two-dimensional Ir cluster lattice on a graphene moiré on Ir(111),” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 21, pp. 1–4, 2006.
- [44] J. Coraux, A. T. N’Diaye, C. Busse, and T. Michely, “Structural coherency of graphene on Ir(111),” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 2, pp. 565–570, 2008.
- [45] U. Diebold, “The surface science of titanium dioxide,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229, 2003.
- [46] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004.
- [47] U. Kirner, K. D. Schierbaum, W. Göpel, B. Leibold, N. Nicoloso, W. Weppner, D. Fischer, and W. F. Chu, “Low and high temperature TiO₂ oxygen sensors,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 1, no. 1–6, pp. 103–107, 1990.
- [48] F. Sedona, G. A. Rizzi, S. Agnoli, F. X. Llabrés i Xamena, A. Papageorgiou, D. Ostermann, M. Sambì, P. Finetti, K. Schierbaum, and G. Granozzi, “Ultrathin TiO_x films on Pt(111): A LEED, XPS, and STM investigation,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 51, pp. 24411–24426, 2005.
- [49] F. Sedona, S. Agnoli, and G. Granozzi, “Ultrathin wagon-wheel-like TiO_x phases on Pt(111): A combined low-energy electron diffraction and scanning tunneling microscopy investigation,” *J. Phys. Chem. B*, vol.

Bibliographie

- 110, no. 31, pp. 15359–15367, 2006.
- [50] F. Sedona, M. Eusebio, G. Andrea Rizzi, G. Granozzi, D. Ostermann, and K. Schierbaum, “Epitaxial TiO₂ nanoparticles on Pt(111): a structural study by photoelectron diffraction and scanning tunneling microscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 4, p. 697, 2005.
- [51] F. Sedona, G. Granozzi, G. Barcaro, and A. Fortunelli, “Defect evolution in oxide nanophases: The case of a zigzag-like Ti Ox phase on Pt(111),” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 77, no. 11, pp. 1–8, 2008.
- [52] G. Barcaro, A. Fortunelli, G. Granozzi, and F. Sedona, “Cooperative phase transformation in Self-Assembled Metal-on-Oxide arrays,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 4, pp. 1143–1146, 2009.
- [53] G. Barcaro, I. O. Thomas, and A. Fortunelli, “Validation of density-functional versus density-functional+U approaches for oxide ultrathin films,” *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 12, 2010.
- [54] F. Sedona, S. Agnoli, M. Fanetti, I. Kholmanov, E. Cavaliere, L. Gavioli, and G. Granozzi, “Ordered arrays of Au nanoclusters by TiO_x ultrathin templates on Pt(111),” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 22, pp. 8024–8029, 2007.
- [55] E. Cavaliere, I. Kholmanov, L. Gavioli, F. Sedona, S. Agnoli, G. Granozzi, G. Barcaro, and A. Fortunelli, “Directed assembly of Au and Fe nanoparticles on a TiO_x/Pt(111) ultrathin template: the role of oxygen affinity,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 47, p. 11305, 2009.
- [56] G. Sitja, M. Marsault, N. A. Fré, N. A. Dé, R. Leroy, N. A. Sé, verine Le Moal, and C. R. Henry, “Regular arrays of palladium and palladium-gold clusters supported on ultrathin alumina films: stability under oxygen,” *Int. J. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 3/4/5/6/7, p. 567, 2012.
- [57] A. Ouvrard project ANR-15-CE09-0007, “L e m o n,” pp. 1–30, 2015.
- [58] U. Bardi, A. Atrei, and G. Rovida, “Initial stages of oxidation of the Ni₃Al alloy: structure and composition of the aluminum oxide overlayer studied by XPS, LEIS and LEED,” *Surf. Sci.*, vol. 268, no. 1–3, pp. 87–97, 1992.
- [59] D. Sondericker, F. Jona, and P. M. Marcus, “Atomic-Structure of Alloy Surfaces .2. Ni₃Al(111),” *Phys. Rev. B*, vol. 34, no. 10, pp. 6770–6774, 1986.
- [60] C. Becker, J. Kandler, H. Raaf, R. Linke, T. Pelster, M. Dräger, M. Tanemura, and K. Wandelt, “Oxygen adsorption and oxide formation on Ni₃Al(111),” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, no. 3, pp. 1000–1005, 1998.
- [61] S. G. Addepalli, B. Ekstrom, N. P. Magtoto, J. S. Lin, and J. A. Kelber, “STM atomic-scale characterization of the gamma ’-Al₂O₃ film on Ni₃Al(111),” *Surf. Sci.*, vol. 442, no. 3, pp. 385–399, 1999.
- [62] C. Becker, K. Von Bergmann, A. Rosenhahn, J. Schneider, and K. Wandelt, “Preferential cluster nucleation on long-range superstructures on Al₂O₃/Ni₃Al(1 1 1),” *Surf. Sci.*, vol. 486, no. 1–2, pp. L443–L448, 2001.
- [63] S. Degen, a. Krupski, M. Kralj, a. Langner, C. Becker, M. Sokolowski, and K. Wandelt, “Determination of the coincidence lattice of an ultra thin Al₂O₃ film on Ni₃Al(111),” *Surf. Sci.*, vol. 576, pp. L57–L64, 2005.
- [64] A. Rosenhahn, J. Schneider, C. Becker, and K. Wandelt, “Oxidation of Ni₃Al(111) at 600, 800, and 1050 K investigated by scanning tunneling microscopy,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol.

Bibliographie

- 18, no. 4, pp. 1923–1927, 2000.
- [65] M. Marsault, G. Sitja, and C. R. Henry, “Regular arrays of Pd and PdAu clusters on ultrathin alumina films for reactivity studies,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 48, pp. 26458–26466, 2014.
- [66] A. Buchsbaum, M. De Santis, H. C. N. Tolentino, M. Schmid, and P. Varga, “Highly ordered Pd, Fe, and Co clusters on alumina on Ni₃Al(111),” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 11, pp. 1–12, 2010.
- [67] A. Wiltner, A. Rosenhahn, J. Schneider, C. Becker, P. Pervan, M. Milun, M. Kralj, and K. Wandelt, “Growth of copper and vanadium on a thin Al₂O₃-film on Ni₃Al(111),” *Thin Solid Films*, vol. 400, pp. 71–75, 2001.
- [68] S. Degen, C. Becker, and K. Wandelt, “Thin alumina films on Ni₃Al(111): A template for nanostructured Pd cluster growth,” *Faraday Discuss.*, vol. 125, no. 111, p. 343, 2004.
- [69] C. Becker, A. Rosenhahn, A. Wiltner, K. Von Bergmann, J. Schneider, P. Pervan, M. Milun, M. Kralj, and K. Wandelt, “Al₂O₃-films on Ni₃Al(111): a template for nanostructured cluster growth,” *New J. Phys.*, vol. 4, no. 111, pp. 75–75, 2002.
- [70] M. Marsault, G. H. A. Wörz, G. Sitja, C. Barth, and C. R. Henry, “Preparation of regular arrays of bimetallic clusters with independent control of size and chemical composition,” *Faraday Discuss.*, vol. 138, p. 407, 2008.
- [71] L. Gragnaniello, T. Ma, G. Barcaro, L. Sementa, F. R. Negreiros, A. Fortunelli, S. Surnev, and F. P. Netzer, “Ordered arrays of size-selected oxide nanoparticles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 19, pp. 1–5, 2012.
- [72] A. Bailly, G. Sitja, M. C. Saint-Lager, S. Le Moal, F. Leroy, M. De Santis, C. R. Henry, and O. Robach, “Influence of Palladium on the Ordering, Final Size, and Composition of Pd-Au Nanoparticle Arrays,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 46, pp. 25864–25874, 2017.
- [73] G. Hamm, C. Becker, and C. R. Henry, “Bimetallic Pd-Au nanocluster arrays grown on nanostructured alumina templates,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 8, p. 1943, 2006.
- [74] L. M. Liz-Marzán, “Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 22, no. 1, pp. 32–41, 2006.
- [75] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, “The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, 2003.
- [76] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz, “Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles,” *J. Chem. Phys.*, vol. 116, no. 15, pp. 6755–6759, 2002.
- [77] H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni, and J. Wang, “Shape- and size-dependent refractive index sensitivity of gold nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 24, no. 10, pp. 5233–5237, 2008.
- [78] P. B. Johnson and R. W. Christy, “Optical constants of the noble metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379, 1972.
- [79] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, and M. Meyer, “An analytic model for the optical properties of gold,” *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 16, 2006.

Chapitre 2 : Méthodes et dispositifs expérimentaux

1.1. Préambule

L'objectif de ma thèse est de développer et caractériser des nanostructures hybrides composées de nanoparticules métalliques cœur/coquille plasmoniques sur lesquelles seront déposées des molécules organiques conductrices. Pour étudier de tels systèmes, des outils d'analyse des surfaces performants sont nécessaires. Les expériences, telles que la croissance des échantillons et leur caractérisation sont réalisées dans un ensemble de bâtis sous ultravide (UHV) dont les différents composants seront décrits par la suite. Nous disposons également d'une chaîne laser femtoseconde pour réaliser des expériences de spectroscopie vibrationnelle. Des techniques de caractérisation de surface permettent d'étudier les propriétés structurales, électroniques et plasmoniques de nos nanostructures hybrides. Ce sont la diffraction d'électrons lents (LEED) pour la structure cristalline, la microscopie à effet tunnel (STM) pour la topographie et la structure électronique autour du niveau de Fermi, la spectroscopie UV-Visible de réflectivité différentielle (DRS) pour les propriétés électroniques et plasmoniques et la spectroscopie vibrationnelle de génération de fréquence somme (SFG) pour étudier l'adsorption de molécules de CO, qui renseigne sur les sites d'adsorption disponibles et par là sur la structure de la surface.

Ce chapitre a pour but de présenter l'ensemble ultravide et optique utilisé dans cette thèse, les outils de préparation de l'échantillon ainsi que les techniques de caractérisation de nos nanostructures hybrides.

1.1.1. Vue d'ensemble du dispositif ultravide

Notre système ultravide est constitué de sept enceintes interconnectées : (1) une enceinte de préparation de l'échantillon (EP), (2) une enceinte de croissance de NP incluant la mesure de DRS durant la croissance (EVAP), (3) et (4) deux enceintes de mesures optiques (dépôt de molécule/DRS et SFG), (5) un garage de stockage des échantillons, (6) une enceinte STM, (7) un SAS d'introduction des échantillons dans le système ultravide (**Figure 2-1**). Elles sont isolées entre elles par des vannes pour éviter toute contamination dans le cas d'une

remontée en pression. Des cannes de transferts permettent de transférer les échantillons d'une enceinte à l'autre. Des lignes de gaz d'argon, de monoxyde de carbone et de dioxygène permettent d'acheminer les gaz nécessaires pour chaque expérience dans les chambres EP, EVAP et SFG.

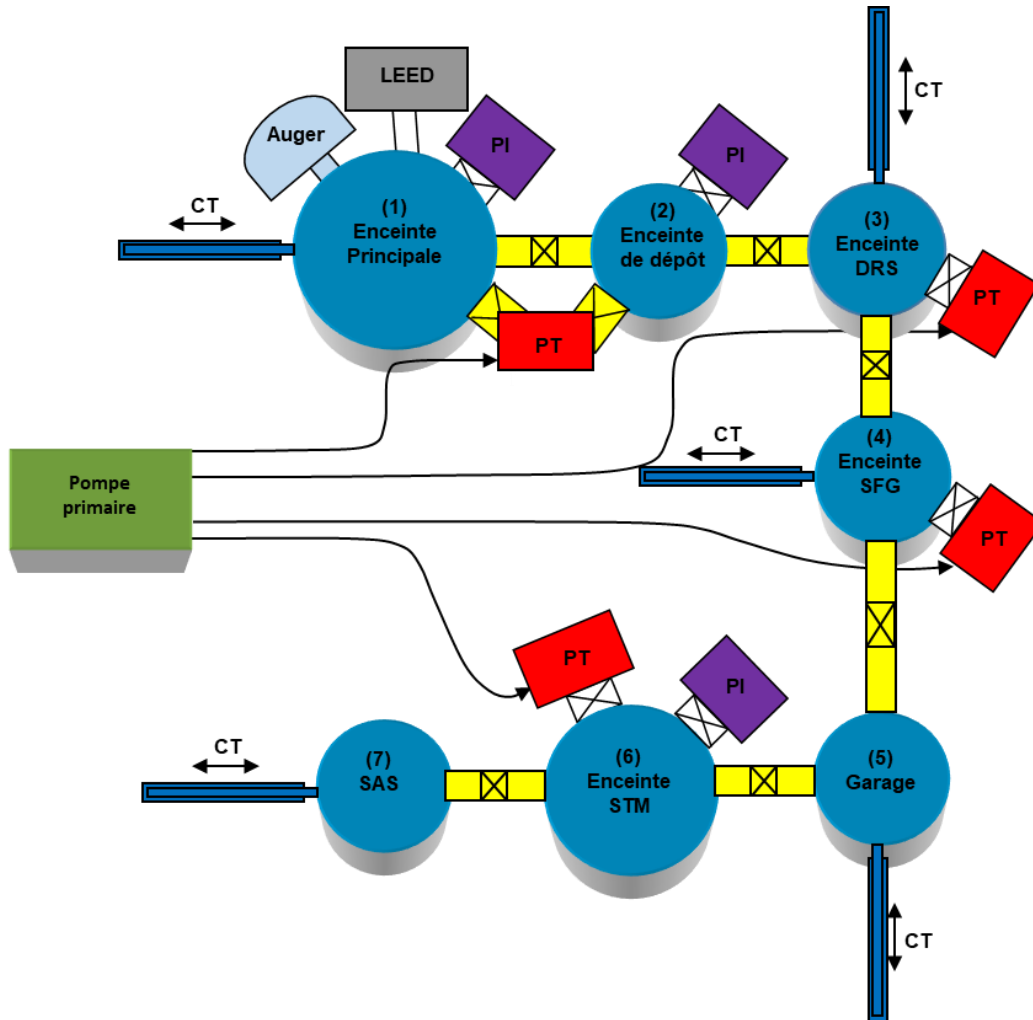


Figure 2-1 : Schéma de l'ensemble ultravide. PI : Pompe Ionique, PT : Pompe Turbo et CT : Canne de Transfert.

Plusieurs types de pompes sont utilisés pour maintenir le vide poussé indispensable pour éviter la contamination d'échantillon et réaliser le dépôt de couches ultra-minces d'oxyde et de nanoparticules métalliques : des pompes primaire, turbo moléculaires, ioniques, et des sublimateurs de titane. Le pompage primaire se compose de la pompe primaire proprement dite et d'une pompe turbo « primaire » qui est placée en aval de toutes les pompes turbos principales, lesquelles sont placées dans chaque enceinte derrière une vanne tiroir électropneumatique. Le pompage primaire ainsi constitué permet de diminuer la pression en aval des pompes turbos jusqu'à 10^{-3} mbar, et d'atteindre un excellent vide limite à l'aide des seules pompes turbo. La pompe primaire est également utilisée pour purger les différentes

lignes de gaz. Les pompes turbo permettent d'obtenir une pression proche de 10^{-10} mbar après étuvage des enceintes, tout en étant capables de pomper l'enceinte à des pressions allant jusqu'à 10^{-3} mbar (exposition de l'échantillon à des gaz, nettoyage de l'échantillon avec des ions Ar^+). Elles possèdent une grande vitesse de pompage (300 L/s). Les pompes ioniques peuvent maintenir une pression voisine de 10^{-10} mbar quand les pompes turbo sont éteintes, mais elles ne sont pas faites pour maintenir une pression $> 10^{-7}$ mbar. Elles possèdent une vitesse de pompage de l'ordre de 500 L/s. Le sublimateur de titane permet d'augmenter la vitesse de pompage par dépôt de titane sur les parois des enceintes, et de descendre légèrement en dessous de 10^{-10} mbar, grâce à une vitesse de pompage nettement plus élevée que les pompes turbo et ioniques, qui sont limitées par la conductance vers la pompe. Les trois types de pompe n'ont pas la même efficacité relative suivant les gaz pompés, les pompes turbo étant moins efficaces pour les gaz de masse légère, les pompes ioniques et le sublimateur pompant moins bien, ou très mal, les gaz rares. Avant chaque préparation d'échantillon, nous réalisons une sublimation pour avoir un meilleur vide, le sublimateur permettant de bien pomper les impuretés contenues dans l'argon.

Après une ouverture d'enceintes lors d'interventions, il est nécessaire de les étuver à une température de 110°C pendant au moins 12h pour faire désorber l'eau des parois, qui autrement limiterait la pression dans les hauts 10^{-7} mbar. A la fin de l'étuvage, la pression descend en dessous de 10^{-6} mbar, puis dans les bas 10^{-10} mbar après refroidissement. Dans le cas d'une montée de pression imprévue, un système de sécurité permet la protection des équipements des enceintes. La diminution de vitesse d'une turbo ou le dépassement d'un seuil de pression active la sécurité provoque la fermeture des vannes entre enceinte et pompe turbo, et coupe l'alimentation de tous les appareils sensibles. Les jauges de pression à filament quant à elles se coupent automatiquement à 10^{-3} mbar.

1.1.2. Vue d'ensemble du dispositif optique

La chaîne laser femtoseconde utilisée durant ma thèse pour les expériences SFG à l'ISMO, est basée sur un oscillateur Titane : Saphir (Coherent MIRA, USA) pompé par un laser continu Nd : YVO4 (VERDI). Il est ensuite amplifié par un amplificateur régénératif (RGA, Thales Laser ALPHA 1000, France) composé de trois parties : un étireur, une cavité d'amplificateur contenant un cristal Ti : Saphir pompé par un laser Nd : YLF (Thales Laser) et un compresseur. La sortie de l'amplificateur régénératif permet de pomper trois amplificateurs paramétriques optiques différents pour avoir accès à différentes gammes spectrales et durées

d'impulsion : OPA IR (2-8 μm , 140 fs), NOPA (500-700 nm, 30 fs), TOPAS (0.25-10 μm , 2 ps). L'OPA-IR est utilisé dans les expériences SFG tandis que le NOPA peut être utilisé pour des expériences de génération de seconde harmonique accordable dans le visible. Le TOPAS permettrait de disposer d'un laser dans le visible accordable pour les expériences SFG. Tous les résultats de cette thèse sont obtenus avec l'OPA-IR. Une vue d'ensemble de la chaîne laser et de ses amplificateurs paramétriques est présentée dans la **Figure 2-2**. Les différents éléments constituant la chaîne seront détaillés plus loin.

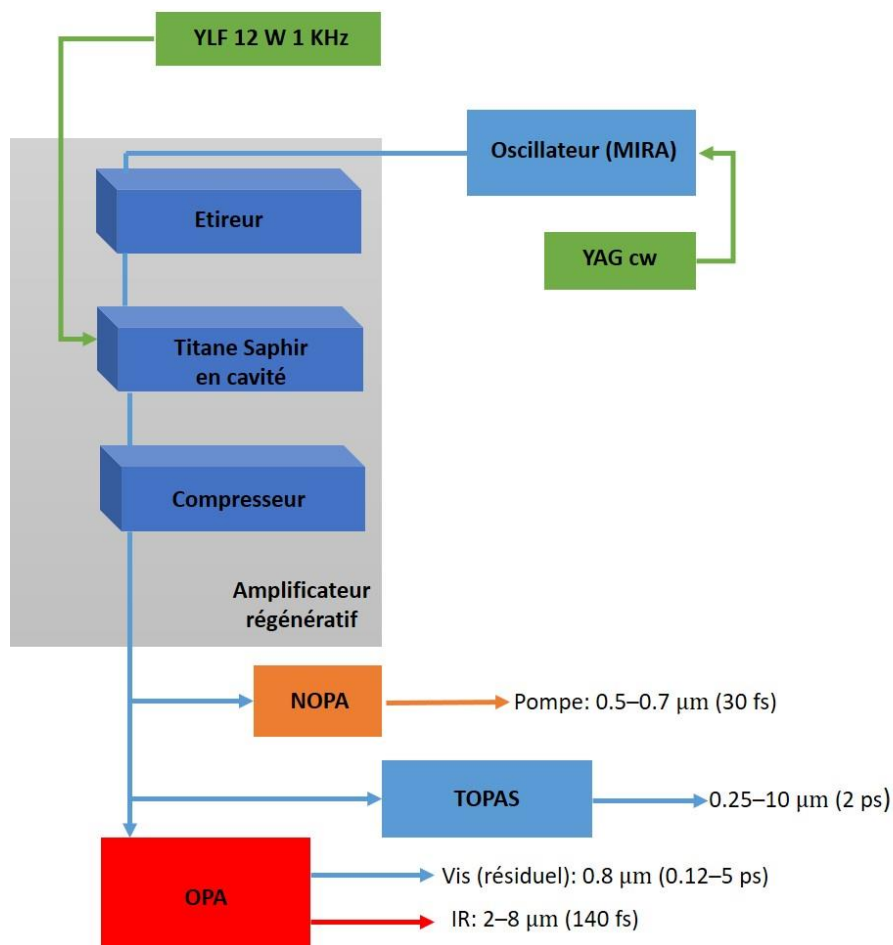


Figure 2-2: Chaîne laser femtoseconde, composée d'un oscillateur Ti: Sa suivi d'un amplificateur régénératif qui peut pomper trois OPA différents opérant dans le visible et l'IR avec des durées d'impulsions allant de quelques dizaines de fs à quelques ps.

1.2. Outils de préparation des échantillons

1.2.1. Enceinte de préparation

L'enceinte principale (EP) est dédiée au nettoyage des échantillons par bombardement ionique ainsi qu'à la croissance du film d'alumine et à la caractérisation par LEED (VG

Microtech, UK) et Auger. Cette enceinte de forme cylindrique dispose d'une pompe turbo, d'une pompe ionique et d'un sublimateur de titane. Elle est équipée d'un spectromètre de masse pour contrôler la qualité du vide et des gaz utilisés pour interagir avec l'échantillon, d'une vanne de fuite d'O₂ et de CO, d'un canon à ions (Scienta Omicron, Allemagne) pour le décapage par bombardement ionique, d'un manipulateur d'échantillons avec un filament pour chauffer les échantillons jusqu'à 1000°C et d'une canne de transfert pour déplacer les échantillons vers le bâtis de dépôt métallique.

Le filament de chauffage est alimenté par un générateur de puissance basse tension. On applique ensuite une haute tension (600 V) entre ce filament et l'échantillon pour atteindre des hautes températures de recuit (>800°C) par bombardement de l'échantillon par les électrons émis par le filament. Un pyromètre optique (Ircon InGaAs, USA) est utilisé pour contrôler la température de l'échantillon. La mesure de la température dépend de l'émissivité de l'échantillon (0.48 pour Ni₃Al selon la littérature), ainsi que du hublot à travers lequel le pyromètre recueille la lumière émise par l'échantillon (sa prise en compte conduit à adopter l'émissivité corrigée de 0.31). En outre, la mesure par le pyromètre a été confirmée par celle d'un thermocouple appuyé contre le bord de l'échantillon. Le manipulateur permet en ajustant son orientation de déplacer l'échantillon devant le canon à ions, le LEED ou l'analyseur hémisphérique d'électrons pour la spectroscopie Auger (**Figure 2-3**).

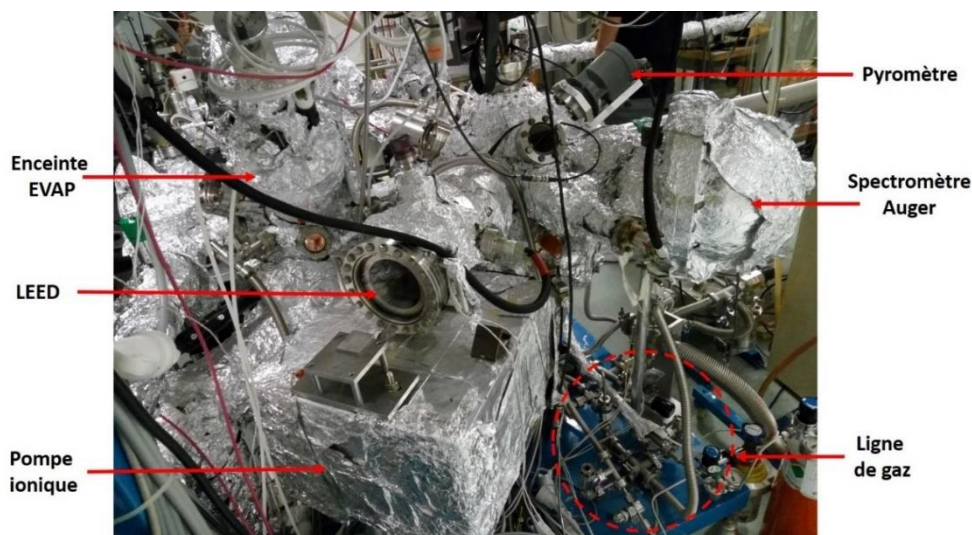


Figure 2-3: Photographie montre l'enceinte principale (EP), l'analyseur d'électrons hémisphérique (pour la spectroscopie Auger), le LEED et les lignes de gaz.

Dans l'enceinte EP, la préparation de la surface du Ni₃Al est faite selon une recette mise au point dans notre groupe et décrite dans le Chapitre 3. La surface de Ni₃Al est bombardée par des ions Ar⁺ et recuite à haute température. Le film mince d'alumine est élaboré directement après le nettoyage de Ni₃Al par oxydation à haute température de la surface du monocristal. Pour cela l'échantillon est exposé à basse pression d'oxygène grâce à la vanne de fuite.

1.2.2. Enceinte d'évaporation métallique

Après l'élaboration de la couche d'alumine, l'échantillon est transféré vers l'enceinte d'évaporation (EVAP) pour faire croître les particules métalliques. Le flux de particules est produit par des cellules d'évaporation de type Knudsen, dans lequel le creuset contenant le matériau pur est chauffé jusqu'à la température nécessaire pour obtenir des flux d'atomes de quelques Å/min sur la surface. A l'aide d'une microbalance à quartz, le flux de particules évaporé est calibré. Ensuite, l'échantillon est introduit au centre de l'enceinte EVAP dans l'axe des cellules et un dépôt d'épaisseur choisie est obtenu en contrôlant la durée de dépôt grâce à la mesure du flux. Durant mes expériences, nous avons déposé du palladium, puis, le cas échéant, de l'or, pour obtenir des NP ayant un cœur de Pd et une coquille d'or. Les températures de croissance sont de 1160°C pour le Pd et 1120°C pour l'or, correspondant à des flux de 2 Å/min. Pendant ma thèse, un montage optique de spectroscopie de réflectivité différentielle (DRS) a été installé sur l'enceinte EVAP pour mesurer en temps réel in-situ la variation de réflectivité lors du dépôt de l'or, pour suivre l'apparition de la résonance de plasmon de surface (SPR) (cf 2.1.5).

1.2.3. Diffraction d'électrons de faible énergie (LEED)

La diffraction d'électrons de faible énergie (LEED) est une technique standard de caractérisation de surface sous UHV. Elle permet l'étude de la structure cristalline des dernières couches atomiques de la surface d'un substrat et de mettre en évidence les relations de symétrie entre la couche de surface et le substrat. L'utilisation d'électrons dont la longueur d'onde est comparable aux distances interatomiques conduit à la diffraction de ces électrons en réflexion sur la surface. En pratique, un canon à électrons émet un faisceau d'électrons monocinétiques qui bombarde la surface à incidence normale. La diffraction élastique des électrons par le réseau atomique de la surface conduit à l'apparition de faisceaux diffractés à des angles

spécifiques. Ces faisceaux construisent une figure de diffraction sur un écran fluorescent, donnant une image du réseau réciproque du réseau atomique de la surface dans l'espace réel. La gamme d'énergie des électrons utilisés est entre 20 et quelques centaines d'eV. Cette gamme d'énergie assure une profondeur de pénétration minimale des électrons dans la matière (0.5-1.0 nm). L'analyse de la périodicité du motif de diffraction rend compte directement de la structure cristalline de la surface, tandis que l'intensité individuelle des spots, qui est liée à l'interférence entre les faisceaux diffractés par les différents atomes (dépendant de la nature de l'atome, de la composition et de la structure de chaque couche), est plus compliquée à interpréter. Néanmoins en première approximation, l'intensité peut être utilisée de manière qualitative pour rendre compte du taux de couverture, de l'épaisseur [1] et de la densité de défauts de la couche. La **Figure 2-4-a** illustre le principe de fonctionnement du LEED, la **Figure 2-4-b** montre une photographie de l'écran du LEED. La **Figure 2-4-c** présente un cliché de diffraction obtenu sur le Ni₃Al(111). On observe des pics fins régulièrement espacés constituant la maille cristalline $p(2 \times 2)$ du substrat de Ni₃Al(111).

Dans notre cas, le LEED a été utilisé pour apprécier quantitativement la qualité cristalline des couches minces d'oxydes d'Al₂O₃ sur Ni₃Al(111). Il a permis d'observer les propriétés structurales de la couche d'alumine contrainte mécaniquement par le substrat et a mis en évidence l'effet de la température du substrat et de la dose d'oxygène pendant l'oxydation sur la qualité de la couche mince d'oxyde. Ces résultats sont décrits dans le **paragraphe 3.2**, et confirmés par une étude combinée par microscopie STM.

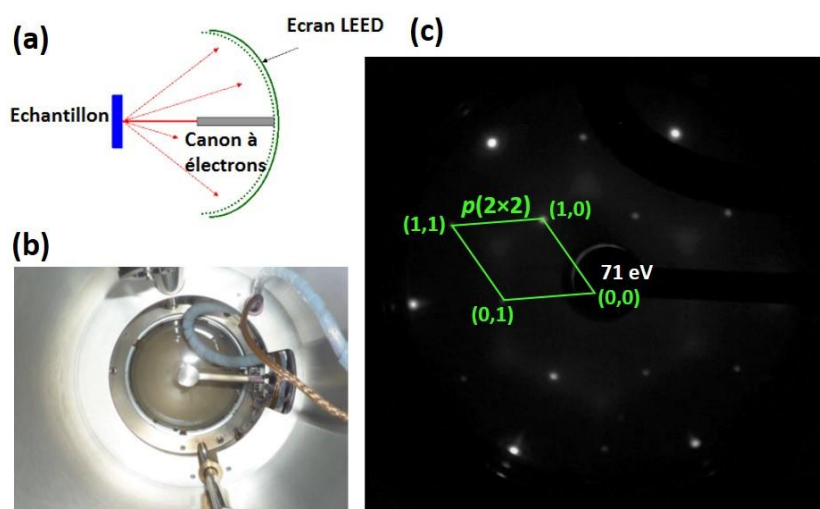


Figure 2-4: (a) Illustration du principe de fonctionnement du LEED. Des grilles (non représentées) permettent de rejeter les électrons diffusés inélastiquement et de créer une zone à champ nul entre l'échantillon et l'écran, où les électrons se propagent en ligne droite. (b) Le dispositif LEED vue arrière de l'écran : le cylindre au centre est le canon à électrons et (c) cliché de diffraction de la structure $p(2 \times 2)$ obtenu après le nettoyage de Ni₃Al (111) à $E = 71 \text{ eV}$, $T = 300 \text{ K}$.

1.3. Microscope à effet tunnel (STM)

Le microscope à effet tunnel a été inventé à IBM Zürich en 1981 par Binnig et Rohrer qui ont partagé le prix Nobel de physique en 1986. Il est depuis devenu un outil d'analyse des surfaces conductrices très populaire dans les laboratoires et dans l'industrie [1].

1.3.1. Principe de fonctionnement du STM

Comme son nom l'indique, le principe du microscope à effet tunnel (STM) repose sur le phénomène quantique d'effet tunnel. Lorsque deux conducteurs ou semi-conducteurs sont séparés par de faibles distances, les électrons des états occupés de l'échantillon (proches du niveau de Fermi), peuvent passer par effet tunnel vers des états vides de l'autre système en traversant la barrière de potentiel correspondant à la traversée de l'espace vide entre eux. En appliquant une différence de potentiel entre l'extrémité de la pointe du microscope et la surface de l'échantillon, un courant tunnel peut être mesuré. En pratique, la pointe conductrice se trouve à quelques angströms de la surface. L'intensité du courant tunnel varie exponentiellement et inversement avec la distance. Cela donne une sensibilité verticale de la topographie de ≈ 10 pm (1/10 du rayon atomique). Trois tubes en céramique piézo-électrique contrôlent le déplacement de la pointe dans les trois directions de l'espace. Par un balayage XY de la pointe, une image de la surface, correspondant par exemple à la variation du courant tunnel à tension constante, est enregistrée. La résolution latérale est de l'ordre de 0.1 nm. Celle-ci est dépendante de la forme de la pointe. Il existe deux modes principaux de fonctionnement du microscope à effet tunnel pour obtenir une image : le mode courant constant et le mode hauteur constante. Dans le mode à courant constant, à chaque point de l'image, le courant mesuré est comparé à une référence choisie par l'utilisateur. Une boucle de régulation permet d'asservir la valeur du courant tunnel en ajustant la distance pointe-surface. Le déplacement vertical de la pointe pour conserver le courant constant permet d'obtenir une cartographie de la topographie de la surface (**Figure 2-5-a**). Dans le mode à hauteur constante, la pointe reste à une hauteur constante dans le plan pendant le balayage et enregistre la variation du courant tunnel dû à l'ondulation et de la composition de la surface. L'image obtenue représente l'intensité du courant tunnel en fonction de la position de la pointe sur la surface (**Figure 2-5-b**). Ce mode permet un balayage rapide et utilisé souvent pour sonder les surfaces pour éviter d'écraser la pointe.

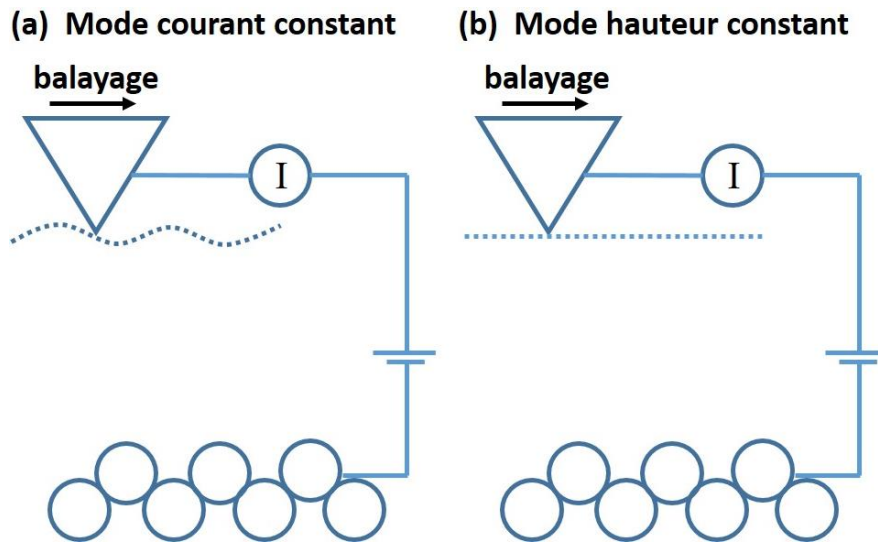


Figure 2-5 : Modes de fonctionnements du STM : (a) courant constant ; (b) hauteur constante [2].

Le STM peut aussi fonctionner en mode spectroscopique (spectroscopie tunnel à balayage : STS). La pointe est maintenue fixe et une rampe de potentiel est appliquée entre la pointe et l'échantillon. Le courant tunnel $I(V)$ et sa dérivée $dI(V)/d(V)$ sont mesurés en fonction du potentiel V , ce qui permet de mesurer localement la densité d'états électroniques (LDOS). Le potentiel appliqué détermine la direction des électrons tunnel (**Figure 2-6**). Si une tension de polarisation négative est appliquée à l'échantillon, les électrons passent de l'échantillon vers l'extrémité de la pointe, permettant de mesurer la densité des états occupés de l'échantillon (en négligeant les variations de DOS de la pointe). Si l'échantillon est polarisé positivement, les électrons passent de l'extrémité de la pointe vers l'échantillon, produisant ainsi une image de la densité de charge des états électroniques inoccupés de l'échantillon (toujours en négligeant les variations de DOS de la pointe) [3]. Dans cette thèse, nous avons étudié la structure électronique de l'alumine. Les résultats seront décrits dans le **chapitre 3**.

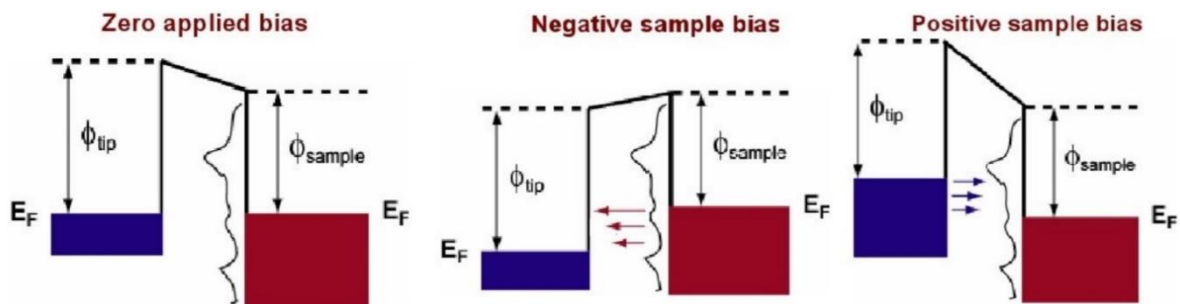


Figure 2-6 : Schéma d'effet tunnel échantillon-vide-pointe. Les zones bleue et rouge représentent les états remplis d'électrons (niveau occupé) et la zone blanche représente les états vides, prêts à accepter des électrons (niveau inoccupé) [3].

Compte tenu de la dimension de l'apex de la pointe (<50 nm de rayon de courbure), les courants tunnels sont inférieurs au nA ou même au pA. Il est donc nécessaire de disposer d'un amplificateur à fort gain et faible bruit pour mesurer et réguler un tel système. Du fait des très faibles déplacements de la pointe, le STM est très sensible aux perturbations extérieures (acoustique, électrique et thermique). L'ensemble pointe-échantillon est sous ultra-vide vide en sustentation magnétique, l'enceinte à ultra-vide étant isolée mécaniquement des autres enceintes par des soufflets pour assurer la stabilité nécessaire pour obtenir au quotidien et sans trop de peine la résolution atomique sur des surfaces bien préparées.

1.3.2. Enceinte de microscopie STM

L'enceinte STM a été ajoutée à l'ensemble ultra-vide pendant ma thèse. Elle se compose de deux parties : (1) Une enceinte de manipulation et (2) l'enceinte STM proprement dite (élaborée par AxessTech, France), disposant de différents systèmes de pompage (pompes turbo moléculaire, pompe ionique, sublimateur de titane) et d'une jauge de pression. L'enceinte de manipulation nous permet de transférer les échantillons entre le STM et l'ensemble UHV. L'enceinte STM dispose d'un manipulateur muni d'une pince à son extrémité (wooble-stick), qui permet d'insérer les porte-échantillon (type Omicron) dans le STM. Un carrousel permet de stocker jusqu'à huit échantillons et/ou pointes. La **Figure 2-7-a** montre cet ensemble UHV. L'enceinte STM se trouve dans l'ensemble ultra-vide entre un garage à échantillon et le sas d'introduction des échantillons, qui sera connecté prochainement au tunnel multi-techniques de l'équipe E de l'ISMO. L'enceinte STM est découplée mécaniquement du garage et du sas par des soufflets à coupelles soudées, et du sol grâce à un châssis sur patins en caoutchouc qui supporte l'ensemble. Les deux parties de l'enceinte STM possèdent chacune en leur partie supérieure un hublot de 150 mm de diamètre donnant une vision la plus large possible pour réaliser les transferts d'échantillons avec aisance et réaliser l'approche grossière de la pointe au plus proche de la surface préalablement à l'approche automatique plus lente.

Le microscope STM installé sur notre bâti est un appareil Omicron (**Figure 2-7-b**) fonctionnant à température ambiante en modes STM ou AFM (ce dernier non disponible durant ma thèse). La pointe est fixée à l'extrémité d'un tripode constitué par trois tubes en céramique piézo-électrique assurant son déplacement suivant les trois directions de l'espace, X, Y, Z. L'amplitude maximale de balayage de la pointe est de 900 x 900 nm² dans le plan XY. L'échantillon est fixé sur un moteur inertielle piézo-électrique qui lui permet de se déplacer dans deux directions orthogonales sur une distance de quelques centimètres avec un pas ajustable de

500 nm à 2000 nm. Le STM est piloté par une électronique de marque SCALA (STM uniquement) et son logiciel de contrôle et d'acquisition SCALA 4 (nous sommes en cours d'acquisition d'une électronique plus moderne fourni par la société Sigma Surface Science). L'approche « grossière » pointe-échantillon est réalisée manuellement par une télécommande agissant sur le moteur inertiel piézo-électrique de l'échantillon. L'approche « fine » est réalisée automatiquement par le logiciel SCALA : approche plus lente jusqu'à obtenir du courant tunnel.

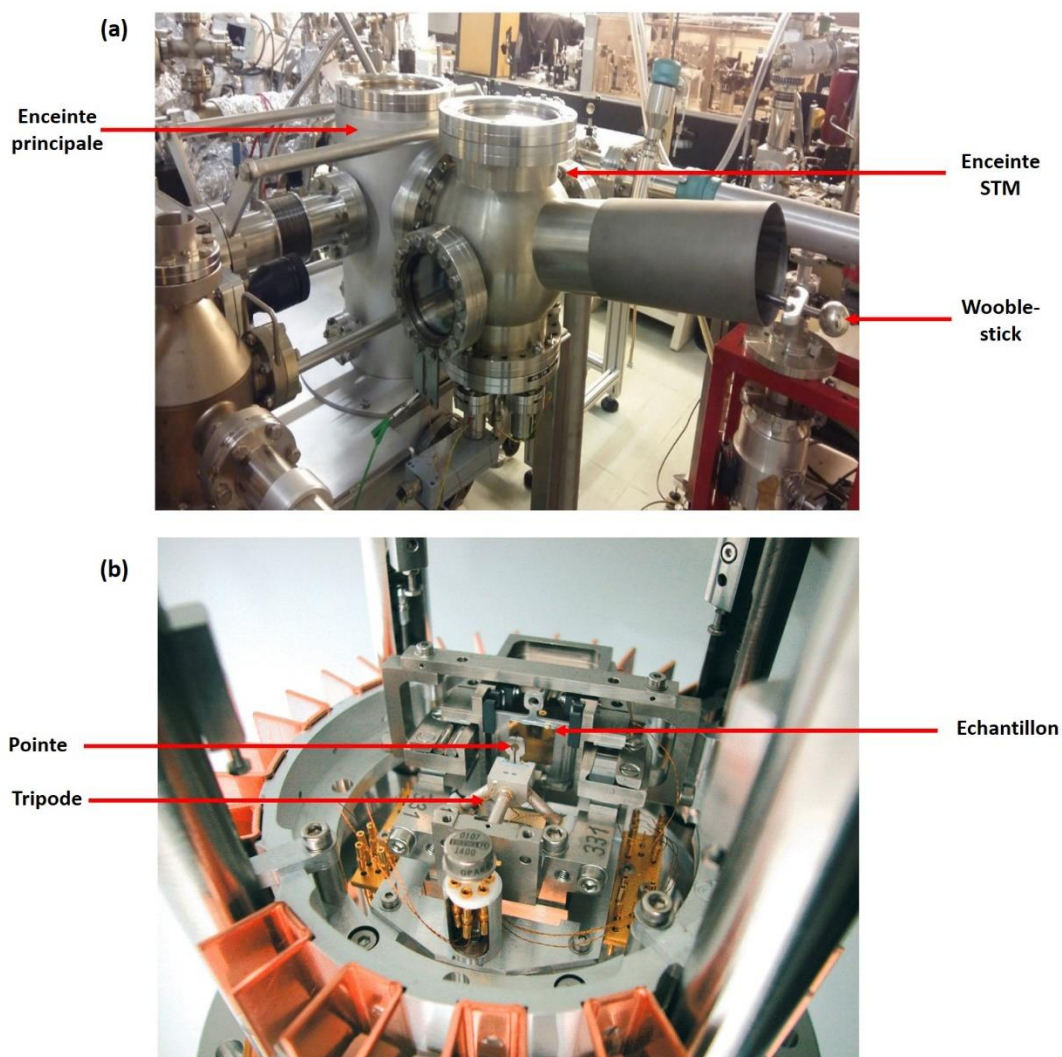


Figure 2-7 : Image (a) enceintes STM et (b) microscopie à effet tunnel Omicron.

Ce bâti STM a été installé et mis en fonctionnement par Natalia Alyabyeva et Aimeric Ouvrard. Ses performances sont à la hauteur des besoins de notre projet. De nombreux tests ont été effectués à la résolution atomique sur le graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) pour démontrer et optimiser ses performances (**Figure 2-8**).

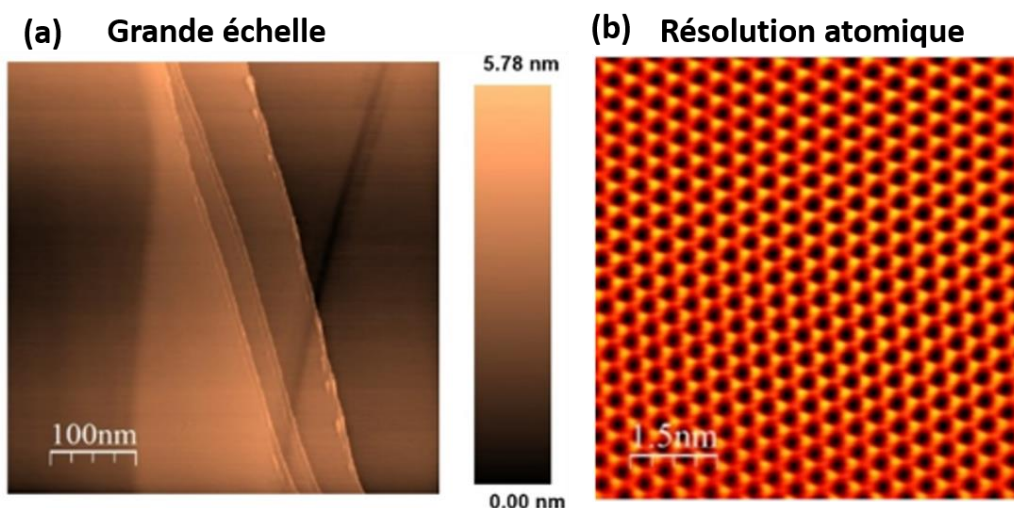


Figure 2-8 : Image STM de l'HOPG mesurée par notre dispositif STM : (a) grande échelle et (b) échelle atomique.

1.4. Spectroscopie de réflectivité différentielle (DRS)

1.4.1. Principe de la DRS

La spectroscopie de réflectivité différentielle (DRS) est une technique d'analyse par caractérisation optique in-situ en temps réel dans le domaine visible-proche UV. Elle permet de suivre la croissance de films minces ou l'adsorption de molécules sur une surface. Le signal DRS est proportionnel à l'absorption par le film moléculaire ou la surface en réflexion. Il permet de mesurer de faibles changements de la fonction diélectrique de l'interface, en fonction de la direction de polarisation parallèle (p) ou perpendiculaire (s) au plan d'incidence. Lors de la croissance de nanoparticules métalliques, le champ électrique de l'onde incidente peut exciter la résonance plasmon (SPR), qui est franche dans le cas de métaux nobles tel que l'argent ou l'or, ainsi que les transitions inter-bandes. La DRS permet aussi de suivre l'adsorption de molécules en sondant les bandes d'absorption correspondant aux transitions LUMO-HOMO (Lowest Unoccupied - Highest Occupied Molecular Orbitals).

L'intensité de la résonance plasmon et sa position en énergie varient en fonction de la forme et de la taille des nanoparticules [4].

Le signal DRS est défini par la formule suivante :

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} \quad (2-1)$$

ΔR : Différence de réflectivité ; R_0 : Intensité de réflectivité de la référence avant le dépôt ; R : Intensité de réflectivité du signal enregistré après le dépôt.

Le signal obtenu sur le substrat nu avant le dépôt est normalisé et utilisé comme signal de référence. Ceci sert à éliminer toute source d'erreur comme le spectre d'émission de la lampe, la transmission des optiques le long du chemin du faisceau et la réponse du détecteur qui dépendent de la longueur d'onde.

1.4.2. Dispositif expérimental

Le montage DRS expérimental mis en place à l'ISMO durant ma thèse (**Figure 2-9**) est formé d'une lampe deutérium/halogène et de deux spectromètres fibrés (Maya, Ocean optics, USA) constitués d'un banc optique dispersif à réseau et d'un détecteur CCD-Si. La gamme spectrale couvre la fenêtre 200-1080 nm (1.15-6 eV). La résolution spectrale est d'environ 1 nm. Le premier faisceau permet de corriger le signal de la dérive thermique de la lampe par réflexion sur un échantillon de référence. Le second faisceau est focalisé sur l'échantillon à travers une fenêtre de silice avec un angle d'incidence de 45°. La lumière réfléchie est recueillie à l'aide d'une lentille de silice et est envoyée non polarisée vers le détecteur par l'intermédiaire de fibres optiques. Une stabilité de l'ordre de $\frac{\Delta R}{R_0} = 1.10^{-3}$ peut être obtenue, ce qui permet de détecter les modes SPR [5].

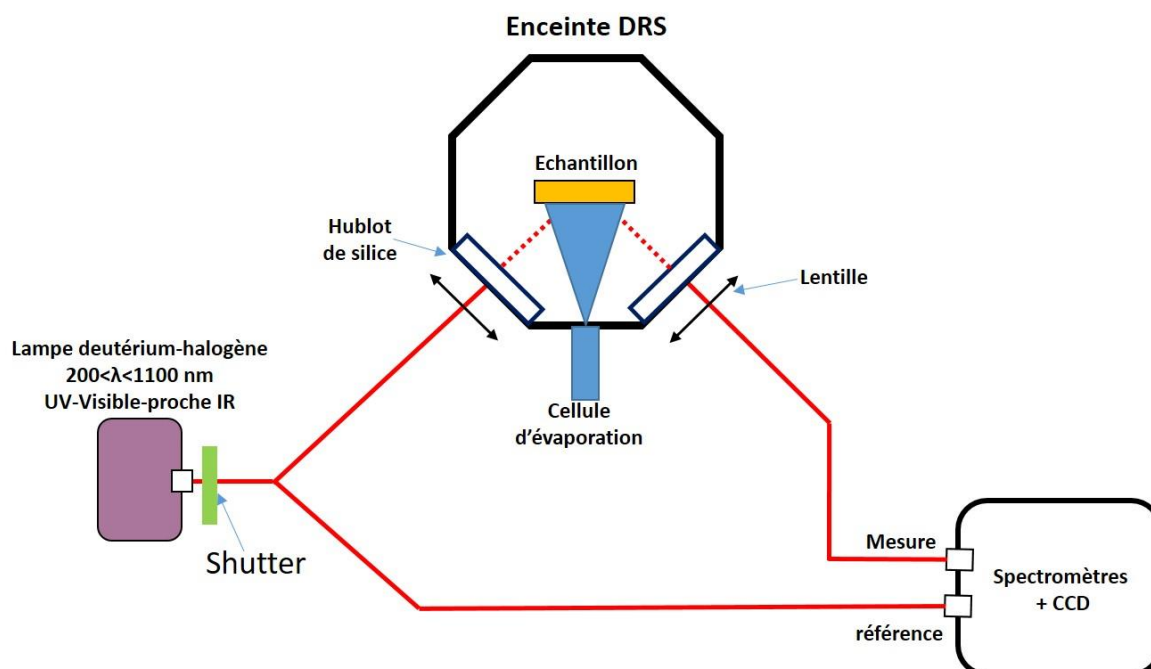


Figure 2-9 : Schéma du montage de spectroscopie de réflectivité différentielle. Les fibres optiques sont représentées en trait rouge. Tous les éléments optiques sont en silice fondue pour accroître la transmission UV.

Les expériences de DRS ont été réalisées dans un premier temps dans l'enceinte EVAP pour mesurer l'effet de taille des NP cœur/coquille sur la réponse plasmon. La DRS sera utilisée dans un second temps pour sonder les propriétés électroniques de molécules déposées dans une nouvelle chambre équipée d'un évaporateur de molécules. La nouvelle enceinte DRS (**Figure 2-10**), équipée d'une canne de transfert et d'un manipulateur d'échantillons, a été installée entre les enceintes « EVAP » et « SFG » et peut être isolée des deux enceintes par deux vannes.

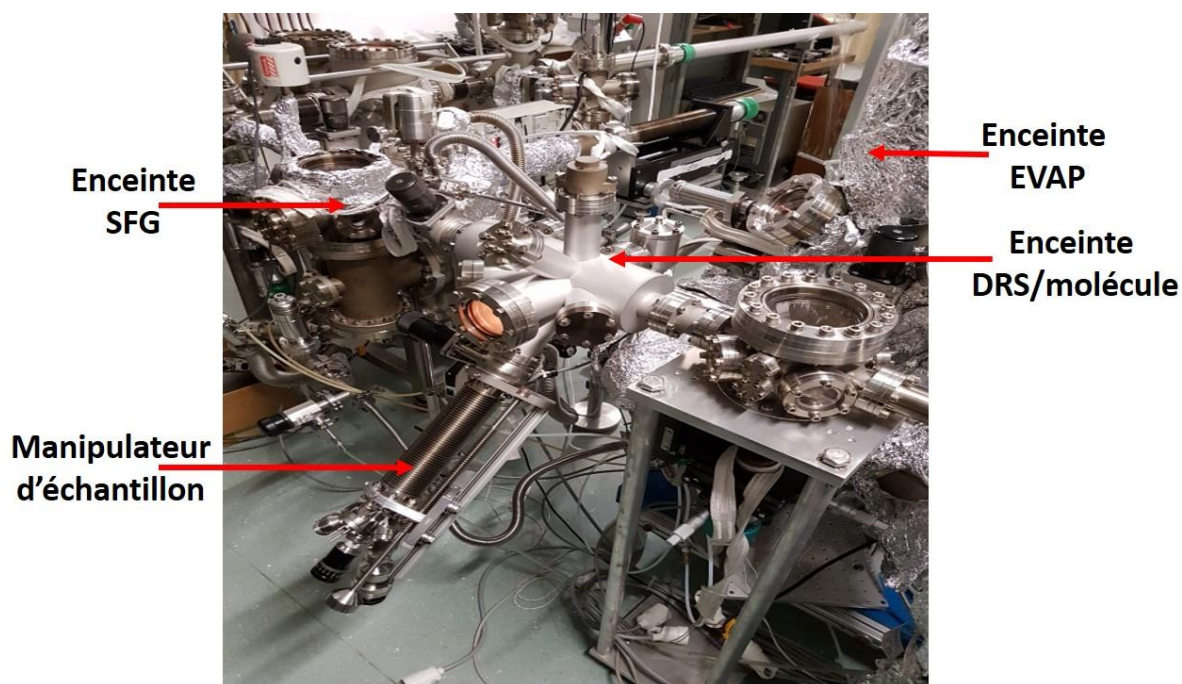


Figure 2-10: Photographie de l'enceinte DRS/molécules.

1.5. Spectroscopie de génération de fréquence somme (SFG)

1.5.1. Principe de la SFG

La spectroscopie vibrationnelle de surface joue un rôle important dans l'étude de l'adsorption des molécules. Il est important, par exemple, d'identifier in-situ les adsorbats et leurs sites d'adsorption sur les surfaces et de comprendre les interactions entre les adsorbats et entre les adsorbats et les surfaces [6]. La génération de fréquence somme (SFG) a attiré beaucoup d'attention comme technique spectroscopique vibrationnelle parce qu'elle est la plus

sensible et la plus spécifique de la surface (aucune contribution de volume ne perturbant la réponse de la surface, sauf si le volume du matériau est non-centrosymétrique, ce qui est rare). La SFG est un processus optique non-linéaire, qui apparaît quand deux faisceaux lasers de fréquences ω_1 et ω_2 sont superposés spatialement et temporellement dans un milieu non centrosymétrique (ce qui est le cas de toutes les interfaces). Ils génèrent un faisceau SFG de fréquence égale à la somme $\omega_{\text{SFG}} = \omega_1 + \omega_2$. Cette technique possède plusieurs avantages tels que la forte sensibilité à la symétrie et à la conformation moléculaire [7]–[9], ainsi que la résolution temporelle élevée de l'ordre de la centaine de femtoseconde, voire moins [10].

Pour comprendre le principe de la SFG, il est indispensable de décrire les phénomènes d'optique linéaire et non linéaire. Lorsqu'une onde électromagnétique traverse un milieu, le champ électrique (E) réagit avec le milieu en induisant une polarisation (P). Si le champ est faible, la polarisation (P) macroscopique induite dépend linéairement du champ électrique (E) et peut être décrite sous la forme suivante :

$$P_L = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega) \quad (2-2)$$

$\chi^{(1)}$: susceptibilité diélectrique linéaire, tenseur d'ordre deux ; P_L : polarisation linéaire ; ε_0 : permittivité du vide. Si le champ devient intense (cas du laser impulsionnel), la polarisation se développe en puissance de champ et sera décrite sous la forme suivante :

$$P_L = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E(\omega) + \chi^{(2)} E(\omega) E(\omega) + \dots) = P_L + P_{NL} \quad (2-3)$$

$\chi^{(n)}$: susceptibilités diélectriques d'ordre n éventuellement complexes (tenseur de rang $n+1$) ; P_{NL} : polarisation non-linéaire

Dans la contribution non linéaire, c'est le terme du deuxième ordre qui nous intéresse :

$$P_{NL}^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E(\omega) E(\omega) \quad (2-4)$$

$\chi^{(2)}$: susceptibilité non linéaire d'ordre 2 (m.V^{-1}).

L'intensité non linéaire du second ordre détectée est proportionnelle au module carré de la polarisation :

$$I(\omega) \propto |P(2\omega)|^2 = |P_{NL}^{(2)}(2\omega)|^2 \quad (2-5)$$

Pour un champ électrique composé de deux ondes monochromatiques ayant deux fréquences ω_1 et ω_2 , les photons sont émis à différentes fréquences et donc produisent différentes spectroscopies :

- Si $\omega_1 = \omega_2$, $\omega_1 + \omega_2 = 2\omega_1$: Il s'agit de la Génération de Seconde Harmonique (SHG).
- Si $\omega_1 \neq \omega_2$, $\begin{cases} \omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \\ \omega_1 - \omega_2 = \omega_3 \end{cases}$: Il s'agit de la Génération de Fréquence Somme (SFG).
: Il s'agit de la Génération de Différence de Fréquences (DFG).

La **Figure 0-11** schématise les trois processus d'optique non linéaire d'ordre deux : SHG, SFG et DFG.

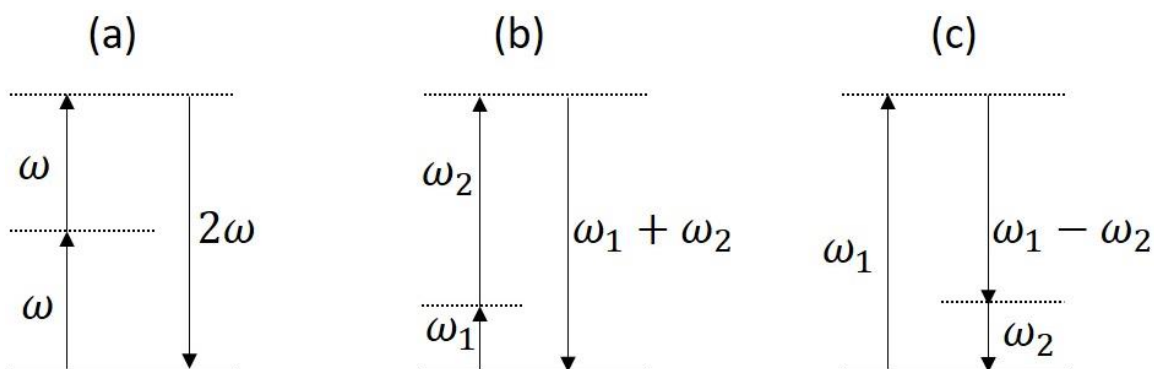


Figure 0-11 : Schéma des principaux phénomènes optiques non linéaires d'ordre deux : SHG, SFG et DFG.

Il est bien connu que les processus non linéaire d'ordre 2 sont interdits dans les milieux centrosymétriques [11]. Dans tel milieu, il n'y a pas de SFG mais aux interfaces il y a une rupture de symétrie, rendant la technique SFG très sensible pour sonder les surfaces avec une grande sensibilité et sélectivité.

Dans le cas de la spectroscopie vibrationnelle par SFG, lorsque la fréquence ω_1 correspond à la fréquence d'une bande de vibration des molécules adsorbées, celles-ci sont excitées. Le deuxième laser de fréquence ω_2 (en général choisie dans le visible) déclenche un processus de diffusion Raman anti-Stokes entre l'état vibrationnel excité et l'état fondamental. Il en résulte que l'intensité SFG se présente comme le produit des moments des transitions IR et Raman, et que de ce fait, les règles de sélection sont une combinaison des règles d'absorption IR et de transition Raman.

Les milieux sondés peuvent être classés en trois catégories selon le type de réponse observée par SFG (**Figure 2-12**) :

- (a) Lorsque la surface du milieu étudié possède un continuum d'états électroniques et n'a pas de transitions vibrationnelles, la réponse SFG est dite non résonante par abus de langage. Cette réponse, induite par toutes les composantes spectrales de l'infrarouge, est modulée par le profil d'intensité spectrale du laser IR. Un exemple est la réponse SFG de GaAs(111).
- (b) Lorsque les fréquences de l'infrarouge sont seulement en résonance avec des transitions vibrationnelles, la réponse SFG est dite résonante. Un exemple est la réponse SFG de CO sur Pt(111).
- (c) Lorsque les deux contributions résonante et non résonante sont présentes, la réponse observée est l'interférence entre les deux contributions. Un exemple est représenté par les modes de vibration des groupes CH₃ et CH₂ de couches auto-assemblées d'octodécane-thiol (ODT).

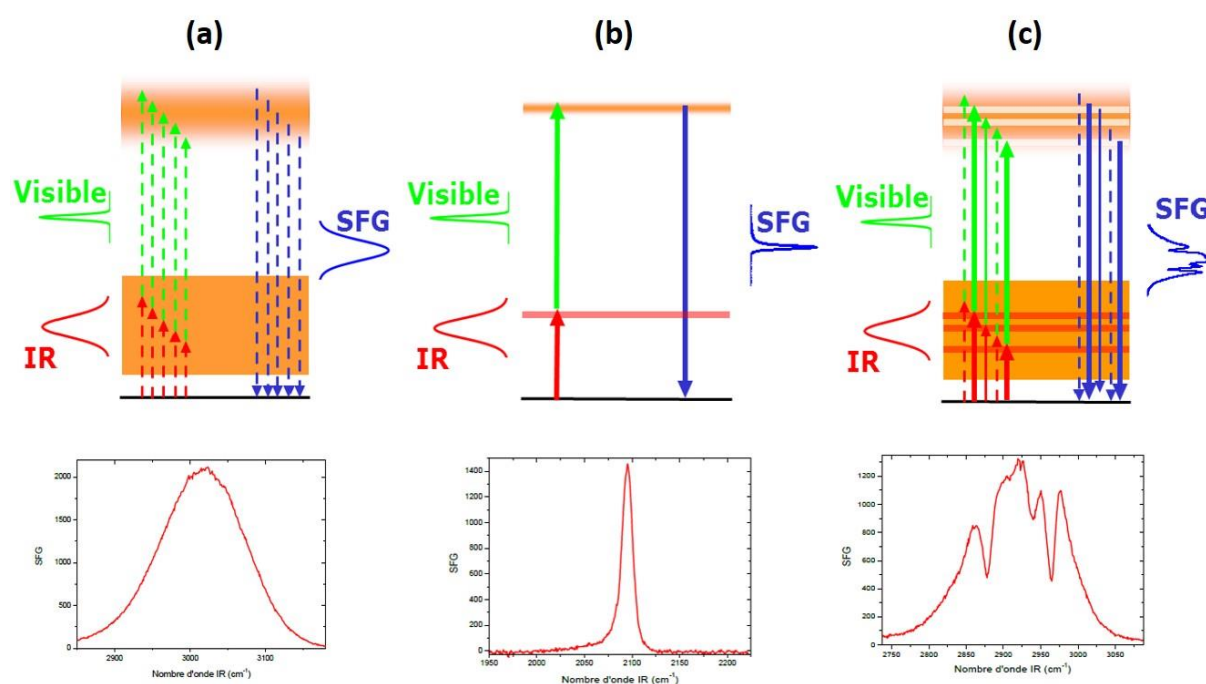


Figure 2-12 : les trois types de spectres SFG : (a) réponse SFG « non-résonante » : (GaAs(111)), (b) réponse SFG résonante : CO/Pt(111) et (c) interférence entre SFG résonante et non résonante : ODT/Au(111).

Dans le cas général, la susceptibilité non-linéaire peut s'écrire :

$$\chi^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)} \quad (2-6)$$

$\chi_{NR}^{(2)}$ et $\chi_R^{(2)}$ sont les susceptibilités non-résonante et résonante. Du fait des interférences entre résonant et non-résonant et entre bandes de vibration, l'intensité SFG observée comporte des distorsions spectrales qui peuvent être importantes et cacher les vrais paramètres de bandes moléculaires (fréquence, amplitude et largeur). Dans la littérature, la plupart des spectres SFG sont modélisés avec l'équation ci-dessous, où il est supposé que la largeur des bandes est homogène (faible dispersion de fréquence entre les molécules qui occupent des sites très semblables) :

$$\text{SFG}(\omega) \propto \text{IR}(\omega) \left| \chi e^{i\phi} + \sum_q \frac{A_q}{\omega - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2 \quad (2-7)$$

Le paramètre χ est la susceptibilité non linéaire « non résonante » du second ordre qui provient de la surface, ϕ est la différence de phase relative au second terme de l'équation. Le second terme correspond à la somme des susceptibilités des différents états vibrationnels qui possèdent chacun une forme lorentzienne. A_q , ω_q et Γ_q sont respectivement l'amplitude, la fréquence de résonance et la largeur du mode normal de vibration q .

Dans le domaine temporel (**Figure 2-13**) une impulsion IR d'une durée d'une centaine de fs (150 cm^{-1} de largeur spectrale) est ajustée en longueur d'onde pour être résonante avec une bande vibrationnelle de la molécule ciblée. Cette impulsion génère une polarisation induite (P_{IR}) dans la molécule qui décline suivant le temps T_2 après la disparition de l'IR. La spectroscopie SFG consiste à superposer temporellement l'impulsion VIS, dont la durée est de l'ordre de 2 ps pour obtenir la résolution spectrale souhaitée (**Figure 2-12**) : le profil temporel de P_{IR} est converti en lumière par émission depuis les niveaux virtuels par l'impulsion VIS. La résolution du spectre SFG émis est déterminée par la résonance vibrationnelle ou par la largeur de l'impulsion VIS si sa largeur est supérieure à celle de la bande sondée. Malgré l'utilisation d'une impulsion IR temporellement étroite et spectralement plus large que les bandes vibrationnelles, la SFG possède une bonne résolution en fréquence grâce à l'impulsion VIS.

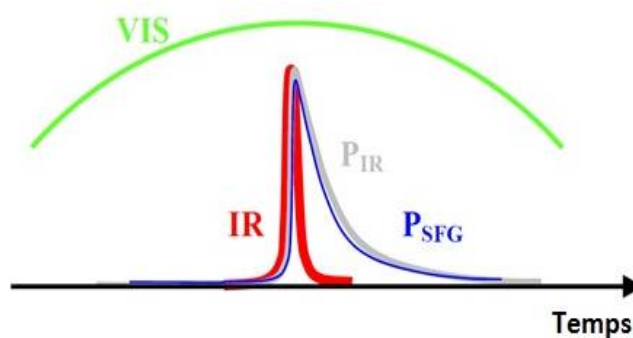


Figure 2-13 : Schéma de la SFG résolue en fréquence du cas fs IR + ps Vis. L'IR induit une polarisation qui décroît avec un temps de relaxation T_2 . L'impulsion VIS, temporellement large, est superposée temporellement avec cette polarisation pour générer la SFG.

1.5.2. La chaîne laser femtoseconde

Une vue d'ensemble de la chaîne laser femtoseconde et des amplificateurs optiques placés en sortie a été faite en début de chapitre (**Figure 2-2**).

L'oscillateur Ti: Sa, de modèle Coherent MIRA est à la base de la chaîne laser. Il fournit le train d'impulsions femtoseconde. C'est un laser dont le milieu amplificateur est un cristal de saphir dopé au titane ayant deux bandes d'absorption centrées à 488 et 560 nm et un large spectre d'émission centré vers 790 nm. L'oscillateur Ti:Sa délivre des impulsions accordables entre 760 et 820 nm (largeur spectrale de 15 nm), ayant une durée de 80 fs, une énergie d'impulsion de 7 nJ avec un taux de répétition de 76 MHz et une puissance moyenne de 600 mW. La grande largeur de gain du titane-saphir et le fonctionnement multimode de la cavité permettent de générer des impulsions ultracourtes. Dans le mode impulsionnel, le champ électrique est intense, ce qui donne lieu à un effet Kerr optique. Le cristal induit la focalisation du faisceau près du miroir de sortie de la cavité. Cet effet ne se produit pas dans le mode continu. Pour se placer dans mode impulsionnel, une fente est placée devant le miroir de sortie, de largeur inférieure au diamètre du mode transverse de la cavité en régime continu, ce qui introduit des pertes suffisamment élevées en régime continu pour que le laser ne fonctionne qu'en régime impulsionnel. Des impulsions femtoseconde sont obtenues parce qu'un très grand nombre de modes oscillent en phase, et qu'un dispositif de compensation, à bases de prismes, de la dispersion induite lors d'un aller-retour dans la cavité, est inséré dans la cavité. Le laser de pompe du MIRA (VERDI) est continu et pompé par diode laser.

L'énergie par impulsion d'environ 7nJ est trop faible pour pomper l'amplificateur paramétrique optique (OPA) qui produit les impulsions infrarouges. Il faut donc amplifier les impulsions issues du MIRA grâce à un amplificateur régénératif (REGEN). Il se compose de trois parties : l'étireur, l'amplificateur et le compresseur. L'étireur, construit autour d'un réseau de diffraction sur lequel l'impulsion du Mira effectue des passages multiples, allonge la durée des impulsions provenant du MIRA d'un facteur 6000 diminuant suffisamment la puissance crête du laser pour que les impulsions puissent être amplifiées dans le REGEN sans risquer d'endommager le cristal. Les impulsions étirées sont ensuite amplifiées dans la cavité amplificatrice comprenant un cristal Ti:Sa pompé par un laser Nd : YLF (Thalès Laser) pulsé à 1 kHz, d'énergie 10 mJ par impulsion (10 W en puissance moyenne). La puissance en sortie de l'amplificateur est de l'ordre de 1 mJ. La cadence du train d'impulsion est diminuée de 76 MHz à 1 kHz car toutes les impulsions du MIRA ne sont pas amplifiées. Seulement une impulsion chaque milliseconde entre dans la cavité pour être amplifiée grâce une cellule de pockels qui, en agissant sur l'orientation de la polarisation du laser, permet de faire entrer l'impulsion dans la cavité et de l'en faire sortir après amplification. Ce processus est répété chaque ms, produisant des impulsions amplifiées cadencées à 1 kHz. Le compresseur permet de comprimer cette impulsion et de récupérer une durée proche de la durée initiale en utilisant un réseau identique à celui de l'étireur, mais dans une configuration géométrique différente. Finalement, des impulsions de ~120 fs (largeur de spectre de ~10 nm) à 800 nm sont obtenues en sortie de l'amplificateur régénératif à une cadence de 1 kHz, avec une puissance moyenne de 800 mW (800 μ J). La **Figure 2-14** récapitule les différentes étapes de la construction d'un train d'impulsion amplifié adapté pour pomper un amplificateur optique pour accéder à la gamme IR.

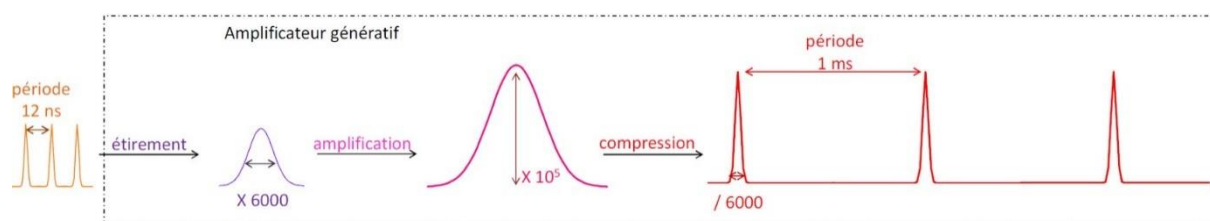


Figure 2-14: Vue schématique de l'effet de l'amplificateur régénératif placé après le MIRA [12].

Les paramètres de notre oscillateur Ti:Sa et de son amplificateur régénératif sont présentés dans le tableau ci-dessous (**Tableau 2.1**).

Tableau 2.1: Les paramètres de l'oscillateur Ti:Sa et de son amplificateur régénératif.

	Oscillateur Ti:Sa	Amplificateur Régénératif
Puissance moyenne	600 mW	800mW
Taux de répétition	76 MHz	1 kHz
Energie par impulsion	7nJ	800 μ J
Longueur d'onde centrale	760-820 nm	806 nm
Largeur spectrale	15 nm	10 nm
Durée	80 fs	120 fs

1.5.3. Amplificateur paramétrique optique (OPA)

L'amplificateur paramétrique optique (OPA) est un système optique utilisant le processus d'oscillation paramétrique pour convertir l'énergie d'un faisceau laser ω_{pompe} vers deux faisceaux de fréquences ω_{signal} et ω_{idler} tels que $\omega_{\text{pompe}} = \omega_{\text{signal}} + \omega_{\text{idler}}$. Il permet d'obtenir un faisceau IR accordable. Il ne s'agit pas de pompage optique, mais bien de conversion d'énergie entre trois faisceaux. Notre OPA est « pompé » par le faisceau laser à 800 nm issu de la chaîne laser précédemment décrite. Le couple de longueurs d'ondes ω_{signal} et ω_{idler} dépend de l'orientation du cristal de Beta Borate de Baryum (BBO) qui constitue le milieu non linéaire de l'OPA : la condition est qu'il y ait accord de phase dans le cristal non linéaire entre les 3 faisceaux. Comme le montre la **Figure 2-15**, l'OPA comporte deux étages d'amplification. Le faisceau à 800 nm est divisé en trois. Une faible fraction est prélevée et focalisée dans une lame de saphir. Ceci génère un continuum de lumière blanche qui sert à injecter des photons aux fréquences ω_{signal} et ω_{idler} , ce qui est nécessaire pour que le phénomène paramétrique se produise. L'amplification est réalisée par deux passages dans le cristal de BBO. Au premier passage, le continuum et la première pompe sont colinéaires. Une première ligne à retard sur la voie du continuum permet d'ajuster le recouvrement temporel. Au deuxième passage dans le cristal, le signal est coupé par un filtre pour optimiser l'efficacité de l'amplification. Le retard est ajusté en translatant le miroir de renvoi du faisceau idler vers le BBO. En sortie des deux étages de l'OPA, nous disposons d'un faisceau signal, polarisé horizontalement avec une longueur d'onde signal accordable entre 1.1 et 1.6 μm et un faisceau idler, polarisé verticalement avec une longueur d'onde accordable entre 1.6 et 2.9 μm .

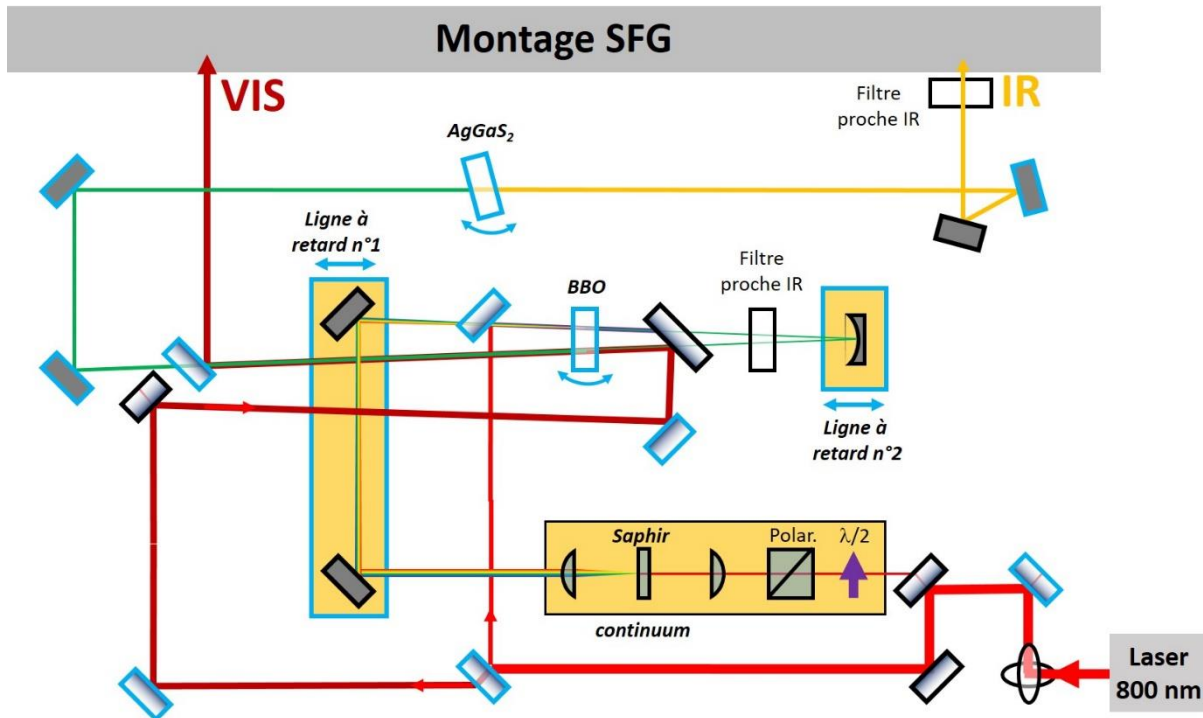


Figure 2-15 : Schéma de l'OPA.

Enfin, l'IR moyen, qui est le domaine utile pour la spectroscopie vibrationnelle, est atteint dans un cristal d'AgGaS₂, par différence de fréquences entre le signal et l'idler $\omega_{\text{IR}} = \omega_{\text{Signal}} - \omega_{\text{idler}}$. On obtient un faisceau IR accordable entre 3.2 et 8 μm , polarisé horizontalement avec une puissance comprise entre 2 et 5 μJ . L'accordabilité de l'OPA est obtenue en tournant le cristal de BBO autour d'un axe horizontal, et le cristal d'AgGaS₂ autour d'un axe vertical. Le faisceau pompe restant, polarisé verticalement, est utilisé comme faisceau « visible » pour générer, avec l'IR, le signal SFG sur les échantillons.

1.5.4. Montage de spectroscopie SFG

Les deux faisceaux issus de l'OPA (**Figure 2-16**), dits « visible » (VIS) à 800 nm et infrarouge (3.2 - 8 μm) sont recombinaison colinéairement sur l'échantillon. Une étape de mise en forme spectro-temporelle du VIS est nécessaire afin de le rendre spectralement fin. Cette étape est réalisée à l'aide d'un « pulse shaper » [13]. Celui-ci est un montage « 4f » replié, intrinsèquement non dispersif, qui permet d'étaler le spectre du faisceau VIS au point focal intermédiaire, où il est possible de sélectionner une portion du spectre de l'impulsion à l'aide d'une fente réglable. La largeur de la fente est ajustée pour obtenir une largeur spectrale

correspondant à la résolution vibrationnelle, soit environ 5 cm^{-1} pour les molécules adsorbées. La durée d'impulsion est alors allongée en proportion, selon le principe d'incertitude temps-énergie. Le faisceau VIS est recombinaison dans une configuration colinéaire avec le faisceau IR à l'aide d'une lame de recombinaison dichroïque en ZnSe. La configuration colinéaire du VIS et de l'IR a été choisie pour faciliter l'alignement du montage et l'injection du signal SFG dans le spectromètre. Une ligne à retard est utilisée pour ajuster temporellement les deux faisceaux.

Trois trajets sont mis en place pour ces deux faisceaux :

- 1) Les deux faisceaux peuvent suivre leur chemin dans la boîte SFG à l'air et être focalisés au voisinage d'un échantillon de cristal GaAs.
- 2) Pour les expériences sous ultra-vide les deux faisceaux sont envoyés dans l'enceinte SFG à travers des hublots de CaF_2 .
- 3) Une fraction des deux faisceaux est envoyée vers un cristal GaAs qui sert de référence pour contrôler le spectre du laser IR et compenser les fluctuations d'intensité de la chaîne laser.

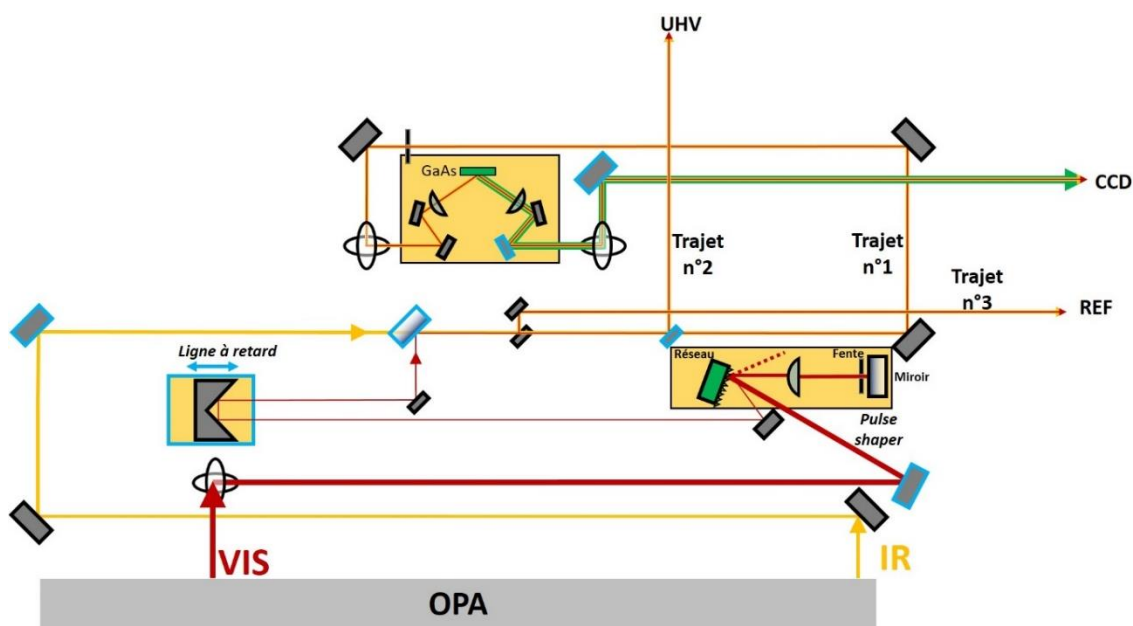


Figure 2-16 : Schéma du montage de la SFG à l'air. Trajets optiques des faisceaux VIS (en rouge), IR (en jaune) et SFG (en vert).

L'enceinte SFG (**Figure 2-17**) est dédiée à la réalisation des expériences SFG. Elle est équipée d'une pompe turbo, d'une jauge, d'un manipulateur d'échantillon et de deux vannes de fuite pour y introduire du monoxyde de carbone ou du dioxygène dans une gamme de pression variant de 10^{-10} mbar à quelques mbar. Un pyromètre optique ($50\text{-}300^\circ\text{C}$) est utilisé pour mesurer la température de l'échantillon, un filament permet de chauffer l'échantillon et

une jauge à haute pression (100 à 0.1 mbar) permet de contrôler la pression des gaz dans l'enceinte aux pressions trop élevées pour la jauge UHV. Cette enceinte peut être isolée des autres parties de l'ensemble UHV par deux vannes dans le cas d'introduction de gaz à haute pression.

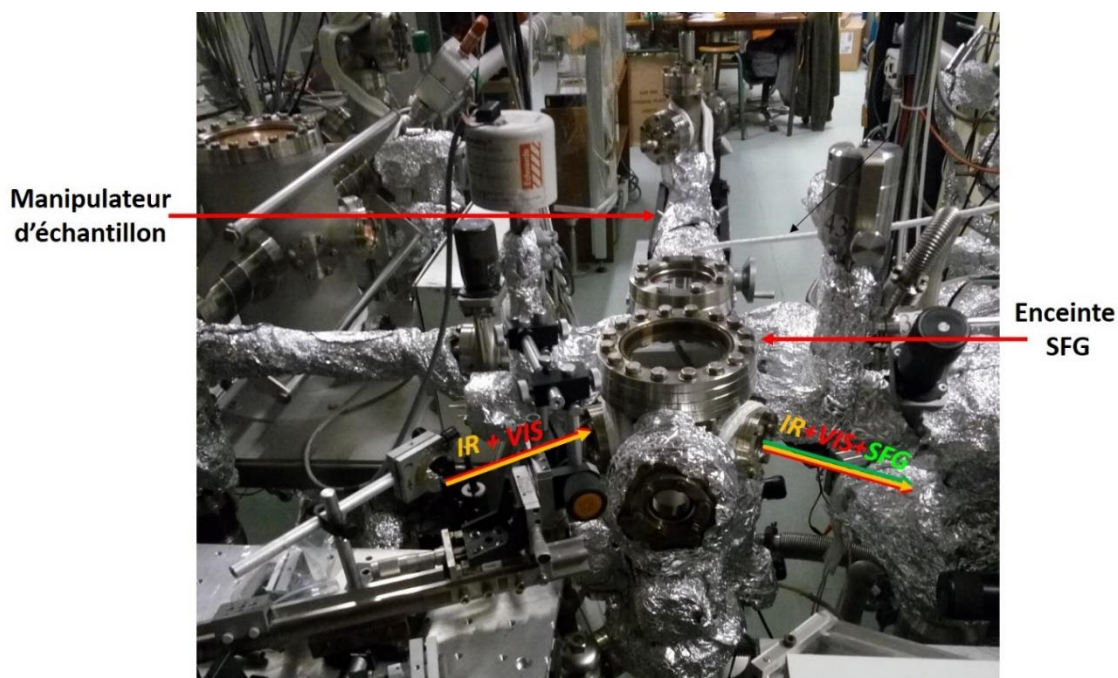


Figure 2-17 : Photographie de l'enceinte SFG.

Devant l'enceinte SFG (**Figure 2-18**), un montage optique sert à focaliser les deux faisceaux près de l'échantillon et à recueillir le faisceau SFG produit par la surface de l'échantillon. Le faisceau SFG produit est colinéaire avec les faisceaux VIS et IR. Il est colimaté par une lentille en CaF_2 en sortie de l'enceinte et envoyé par plusieurs miroirs vers l'entrée du spectromètre. Des filtres dichroïques placés justes avant le spectromètre permettent d'éliminer les faisceaux VIS et IR. Sur la fente d'entrée du spectromètre, les faisceaux SFG issus de l'échantillon et de la référence entrent à des hauteurs différentes. Ceci permet de séparer leurs spectres sur des portions différentes du CCD. Le logiciel Winspec32 peut faire l'acquisition de deux zones de la caméra en même temps.

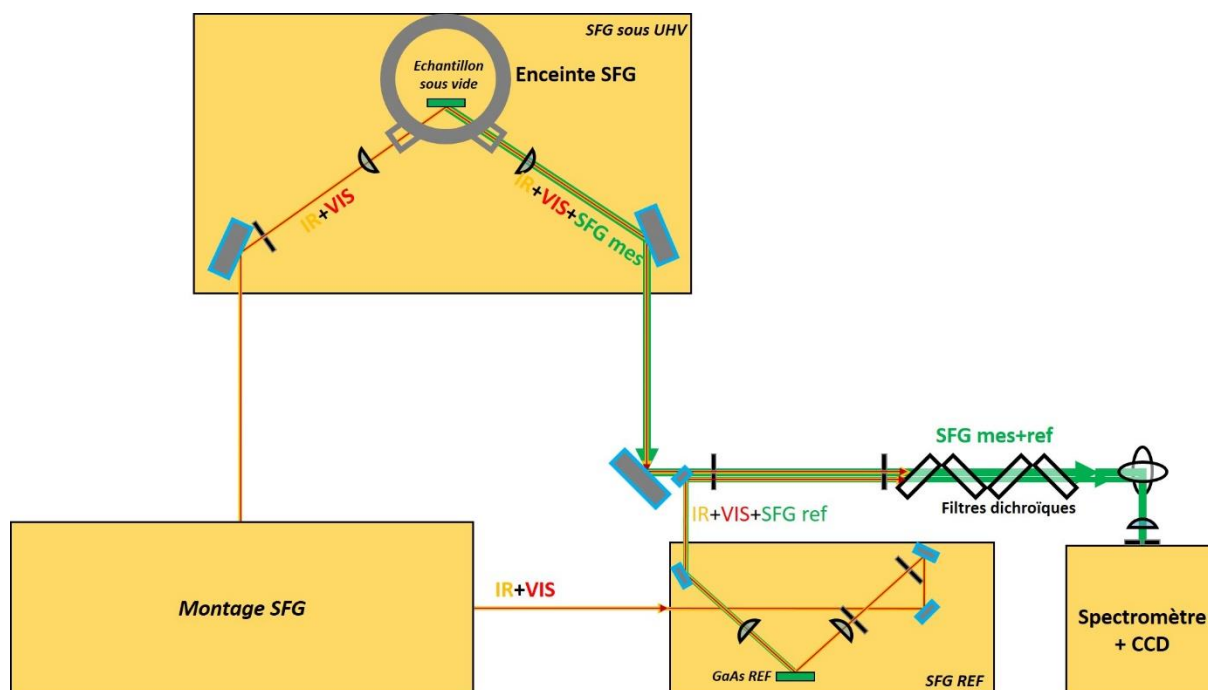


Figure 2-18 : Schéma de montage SFG sous vide (UHV), SFG de référence sur GaAs et de l'injection des faisceaux dans le spectromètre. L'émission SFG obtenue (en vert) après passage sur l'échantillon.

La caméra CCD (Roper Pixis), attachée sur le spectromètre (Jobin-Yvon), refroidie à -70°C par effet Peltier en trois étages, est utilisée pour enregistrer le spectre de SFG. Trois sources de bruit sont présentes : la lumière résiduelle de la pièce (écrans d'ordinateurs...) et les rayons cosmiques, le processus de lecture, et enfin, lorsque le niveau de signal descend en dessous de ≈ 1000 cps/pixel, le bruit statistique commence à se faire sentir sur le spectre. Les expériences SFG sont réalisées sans éclairage, les jauges à vide sont éteintes et les hublots des enceintes UHV sont obturés pour éviter la lumière parasite issue des enceintes. Le faisceau visible se propage avec de la lumière parasite. Le spectre de cette lumière est mesuré en début d'expérience avec le faisceau IR bloqué. Il est lissé et soustrait des spectres SFG. Pour les spectres de très faible intensité, il faut augmenter le temps de mesure pour limiter le bruit statistique. Pour les expériences SFG sur CO, quelques dizaines de secondes sont suffisantes parce que les spectres vibrationnels possèdent une intensité suffisamment importante.

1.5.5. Acquisition et traitement des signaux SFG

Le signal SFG provenant de l'échantillon, appelé « mesure » (Mes), est normalisé par celui de la référence (Ref). Ces deux signaux SFG sont injectés simultanément dans le spectromètre mais sont détectés en deux régions différentes de la caméra appelées régions d'intérêt (Region Of Interest - ROI). La **Figure 2-19** montre une acquisition sur toute la caméra (full chip) de signaux SFG de type non-résonnant obtenus sur GaAs sur les deux voies Mes et Ref. Les deux ROI sont mises en évidence. L'IR est centré à 2000 cm^{-1} ce qui explique la présence de raies sombres sur la gauche du spectre, qui sont dues à l'absorption par la vapeur d'eau ambiante. L'axe horizontal représente les nombres d'ondes du spectre SFG croissant de gauche à droite et l'axe vertical correspond aux positions des signaux SFG sur la caméra.



Figure 2-19: Acquisition en mode « full chip » de deux signaux SFG obtenus sur GaAs. Les lignes rouges et vertes mettent en évidence les ROI choisies pour permettre une détection séparée des signaux Mes et Ref sur la caméra.

Rappelons que nous pouvons changer la longueur d'onde des spectres SFG par rotation des cristaux de BBO et d'AgGaS₂ dans la gamme spectrale de l'OPA ($1250\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$). La coupure à 1250 cm^{-1} ne vient pas de l'OPA, mais de la limite spectrale de transmission des filtres dichroïques qui sont, à l'entrée du spectromètre, transparents au signal SFG. Des spectres SFG réalisés sur un échantillon test GaAs(111) entre $1250\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ sont présentés dans la **Figure 2-20**. Ces sont des spectres SFG non-résonnants qui possèdent la forme spectrale gaussienne de l'impulsion IR, dans laquelle les bandes d'absorption de la vapeur d'eau présente dans l'air ont creusé des trous. L'impulsion IR arrive sur l'échantillon avec ces trous. La SFG les reflète. Il est possible de supprimer ou fortement réduire ces bandes d'eau expérimentalement par purge d'air sec dans la « boîte » qui contient l'OPA et le montage SFG. Ces bandes d'absorption de l'eau ont un avantage : permettre de calibrer l'échelle de longueurs d'onde.

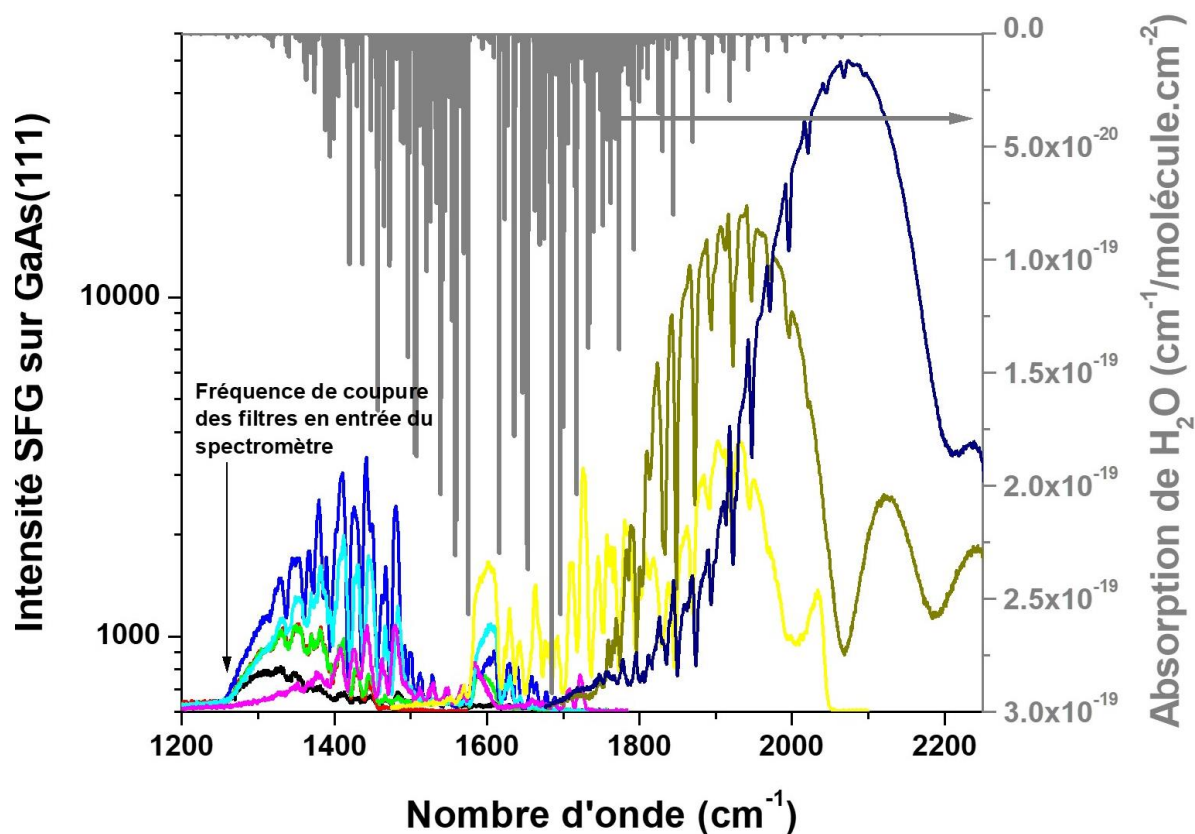


Figure 2-20 : Spectres SFG obtenus sur GaAs (111) pour différentes positions des cristaux de BBO et AgGaS₂ montrant les raies d'absorption de vapeur d'eau au-delà de 1900 cm⁻¹. Le spectre en gris est celui de l'absorption de la vapeur d'eau

Après la réalisation des expériences, le traitement des données est réalisé à l'aide d'un programme réalisé avec le langage LabVIEW. Ce programme a été conçu par mon co-encadrant Aimeric OUVRARD. Le traitement des données est réalisé en plusieurs étapes :

- 1) Suppression du signal de fond (background)
- 2) Conversion et calibrage de l'échelle des longueurs d'onde (du visible, région où la SFG est enregistrée, à l'IR)
- 3) Suppression des raies d'absorption de la vapeur d'eau éventuellement présente sur les spectres lorsque l'IR se situe entre 1400 et 2000 cm⁻¹
- 4) Ajustement numérique des spectres SFG à l'aide de l'équation 7 pour extraire les paramètres des différentes contributions au spectre SFG.

Premièrement, il faut importer le fichier contenant les données en précisant la longueur d'onde du pixel central de la CCD du spectromètre. Dans l'interface présentée dans la **Figure 2-21**, les bandes d'adsorption de l'eau sont utilisées pour calibrer directement le spectre SFG en longueur d'onde. Dans cette étape, Il faut ajuster quelques paramètres comme la densité de la vapeur d'eau, la fréquence du laser VIS.

A l'étape suivante le programme supprime les bandes d'adsorption de l'eau à partir des données de Hitran. Les spectres sont lissés afin de supprimer les artefacts générés par le programme lors de la division des spectres.

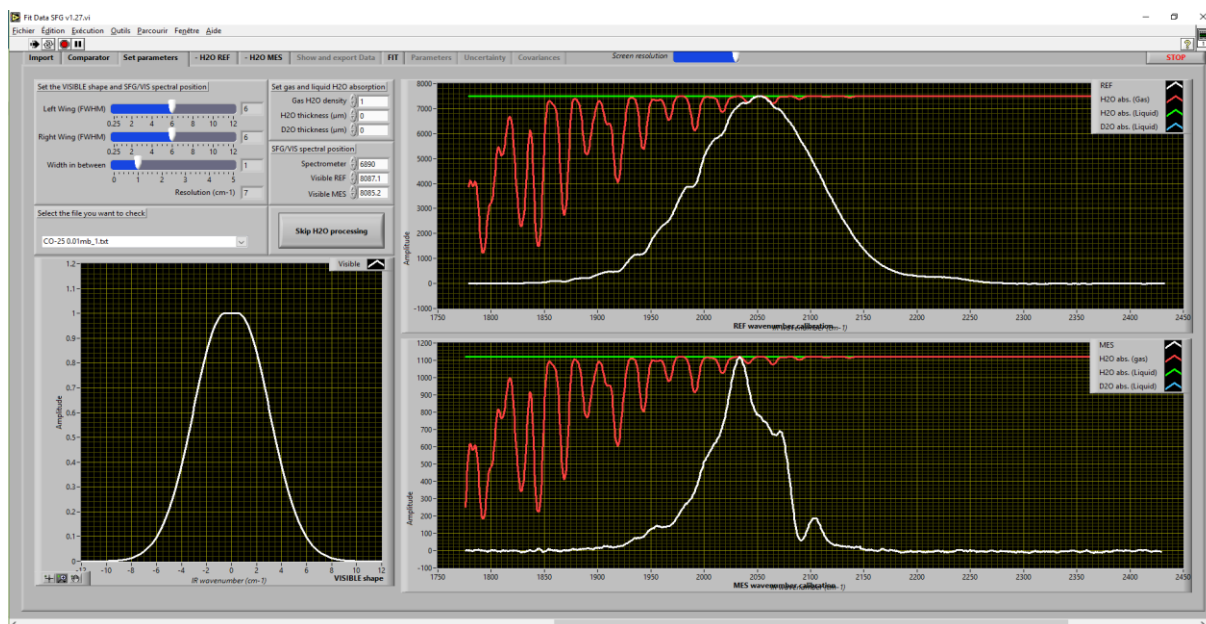


Figure 2-21: Interface LabVIEW utilisée pour calibrer les spectres SFG de référence et mesure. La fenêtre de gauche en bas montre la forme d'IR (son amplitude en fonction de sa longueur d'onde). Les deux fenêtres superposées montrent le calibrage en longueur d'onde des spectres (en blanc) de référence (en haut) et de mesure (en bas) avec les bandes d'absorption d'eau (en rouge).

La dernière étape est la déconvolution des spectres afin d'en extraire les paramètres des bandes vibrationnelles. Pour cela, **l'équation 2-7** est utilisée pour extraire les bandes déconvoluées avec leur incertitude. Tout d'abord, il faut fixer les paramètres d'ajustement : l'intensité du non résonant, la phase, la longueur d'onde et la largeur de l'IR et le nombre de bandes prévues avec leurs longueurs d'onde et leurs largeurs. Le programme réalise un calcul qui permet de superposer le spectre SFG brut et l'ajustement et d'extraire les bandes déconvoluées qui seront affichées à la fin du calcul.

1.5.6. Spectroscopie de CO comme sonde des propriétés de surfaces et des interfaces

La chimisorption de molécules sur des nanoparticules d'or [14]–[18] et de palladium [19]–[27] déposées sur des surfaces d'oxyde cristallins et des films ultraminces ont été largement étudiées pour comprendre les mécanismes fondamentaux impliqués dans les réactions catalytiques. Ces travaux montrent que la la taille des NP jusqu'à quelques nanomètres modifie la distribution de leurs sites d'adsorption, le nombre d'atomes métalliques à faible coordination et l'éventuelle oxydation subsurface, ce qui a un impact important sur les propriétés catalytiques des NP comme sur les caractéristiques de l'adsorption [14], [18], [28]. Un réactif qui a été considéré énormément en catalyse hétérogène est CO en raison de son importance comme molécule modèle. La microscopie [18], [29], [30], les calculs de théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [34], [45], la microcalorimétrie [29] et les expériences de faisceaux moléculaires [33], [34] ont été largement utilisés pour caractériser les surfaces d'oxyde et les NP supportées ainsi que l'adsorption et la désorption de CO sur ces types de surface. Parmi ces techniques, les expériences d'adsorption et de désorption avec la spectroscopie vibrationnelle optique [14], [17], [20], [26], [35] fournissent des informations importantes sur l'interaction molécule-métal (liaison chimique) et l'interaction molécule-molécule (dipolaire) par l'analyse de la vibration interne de la molécule de CO. Alors que le changement de la force de liaison chimique avec le type de substrat métallique influence peu la fréquence de vibration de CO, la nature du site d'adsorption (linéaire (« on top »), en pont, en site ternaire) et la couverture de CO sont généralement la contribution la plus forte au changement de fréquence de CO [49], [50]. L'adsorption de CO sur un métal de transition, produit un transfert d'électron de la plus haute orbitale moléculaire occupée 5σ (HOMO) de CO vers les bandes sp du Pd, ainsi qu'une rétro-donation d'électron de la bande d - de Pd vers la plus basse orbitale moléculaire inoccupée anti-liante $2\pi^*$ (LUMO) de CO [38], [39]. Le rétro-transfert d'électron vers $2\pi^*$ renforce la liaison C-Pd et affaiblit la liaison C-O, tandis que le transfert de 5σ vers le métal a peu d'effet sur la liaison C-O qui est non liante. Puisque la force de la liaison C-O est corrélée à la fréquence de vibration [39], une diminution de la fréquence de vibration est observée pendant le passage de la phase gazeuse à la phase adsorbée. L'orbitale $2\pi^*$ se recouvre avec les orbitales métalliques et la retro-donation à $2\pi^*$ augmente avec l'augmentation du nombre de coordination du site de chimisorption (linéaire, ponté, ternaire). Par conséquent, le site d'adsorption qui possède le nombre de coordination le plus

grand, aura la fréquence de vibration interne de CO le plus faible. Ainsi les sites ternaires ont pour fréquence 1820 à 1890 cm^{-1} , les sites pontés 1890 à 1990 cm^{-1} et les sites linéaires 2100 à 2150 cm^{-1} (Figure 2-22).

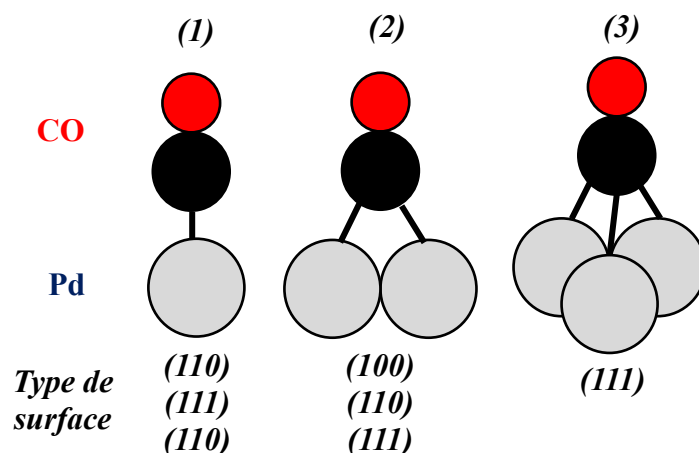


Figure 2-22 : Sites d'adsorption de CO sur Pd : (1) site linéaire, (2) site ponté et (3) site ternaire.

La molécule de CO adsorbée sur un métal possède quatre modes de vibration. Ces modes sont représentés sur la (Figure 2-23). La détection de la vibration interne de CO est la seule accessible par notre dispositif SFG pour des raisons instrumentales. Les autres modes appartiennent à la gamme spectrale d'IR lointain et moyen (50 cm^{-1} pour la translation frustrée et $\approx 500 \text{ cm}^{-1}$ pour la rotation frustrée et la vibration substrat-adsorbat). Lorsqu'une molécule de CO est adsorbée sur la surface de Pd, la fréquence de vibration interne de CO passe de 2163 cm^{-1} en phase gazeuse jusqu'à une valeur variant de 1820 à 2110 cm^{-1} suivant la coordination du site et le taux de recouvrement de CO.

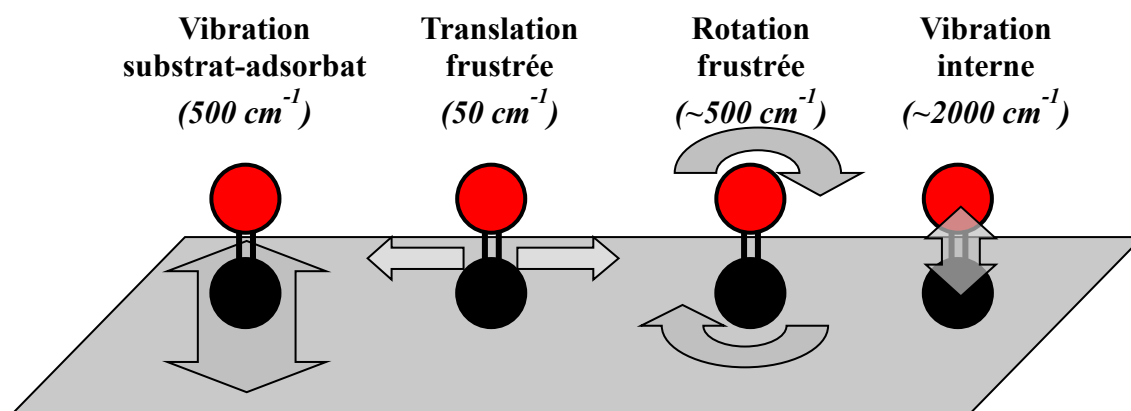


Figure 2-23 : Les modes de vibration de la molécule de CO adsorbée sur un métal.

La molécule de CO peut être utilisée comme une molécule sonde pour déterminer la coordination des sites d'adsorption [31], [36]. La connaissance de la structure des couches moléculaires sur les surfaces métalliques est essentielle pour la compréhension de nombreux processus. Ainsi, notre groupe a étudié les mécanismes d'adsorption de CO sur des NP de Pd(100) épitaxiées sur un film mince de MgO afin de comprendre l'effet de la couverture en CO [40] et de la taille des NP [41] à température ambiante. Lorsque la couverture en CO adsorbé augmente, les interactions intermoléculaires et molécule-surface conduisent à l'apparition de structures ordonnées commensurables avec la structure cristalline du substrat.

De nombreux groupes ont étudié expérimentalement et théoriquement les phases d'adsorption de CO/Pd(111) [49], [57]–[61]. La coordination de CO dépend de la couverture. A faible couverture ($\theta < 0.33 \text{ ML}$), CO s'adsorbe seulement sur les sites ternaires en formant des îlots 2D avec une phase d'adsorption $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (**Figure 2-24-a**). La fréquence de vibration de CO varie pour une couverture nulle d'environ 1820 à environ 1890 cm^{-1} à 0.33 ML. Cette variation de fréquence s'explique par le couplage dipolaire entre molécules. Au-delà de 0.33 ML, CO s'adsorbe suivant une série de phases d'adsorption désignés par $(\sqrt{3} \times n)rect$ ou $c(\sqrt{3} \times n)rect$ où n est un entier impair. La fréquence se déplace à 1920 cm^{-1} à cause d'un changement de site d'adsorption, de ternaires à pontés [44]. L'énergie d'adsorption commence à diminuer en raison d'interactions répulsives entre CO quand la distance intermoléculaire décroît. La couverture maximale est atteinte à température ambiante avant 0.5 ML. À la demi-couverture, CO s'adsorbe sur des sites pontés (1920 cm^{-1}) et linéaires (2090 cm^{-1}) suivant une structure $c(4 \times 2)$ comme indiqué dans la **Figure 2-24-b**. L'augmentation de la couverture peut être obtenue par "compression" en équilibre avec la phase gazeuse quand la pression de CO augmente, ou quand la température diminue. Pour des couvertures supérieures à 0.5 ML une nouvelle phase est observée combinant sites linéaires et ternaires [42], [43]. À la saturation ($\theta = 0.75$), deux bandes fortes et très fines à 2110 et 1895 cm^{-1} sont observées et attribués au CO adsorbés sur les sites linéaires et ternaires [42], [43] (**Figure 2-24-b**). Cette couverture de 0.75 ML ne peut être obtenue qu'à basse température ($\approx 100 \text{ K}$).

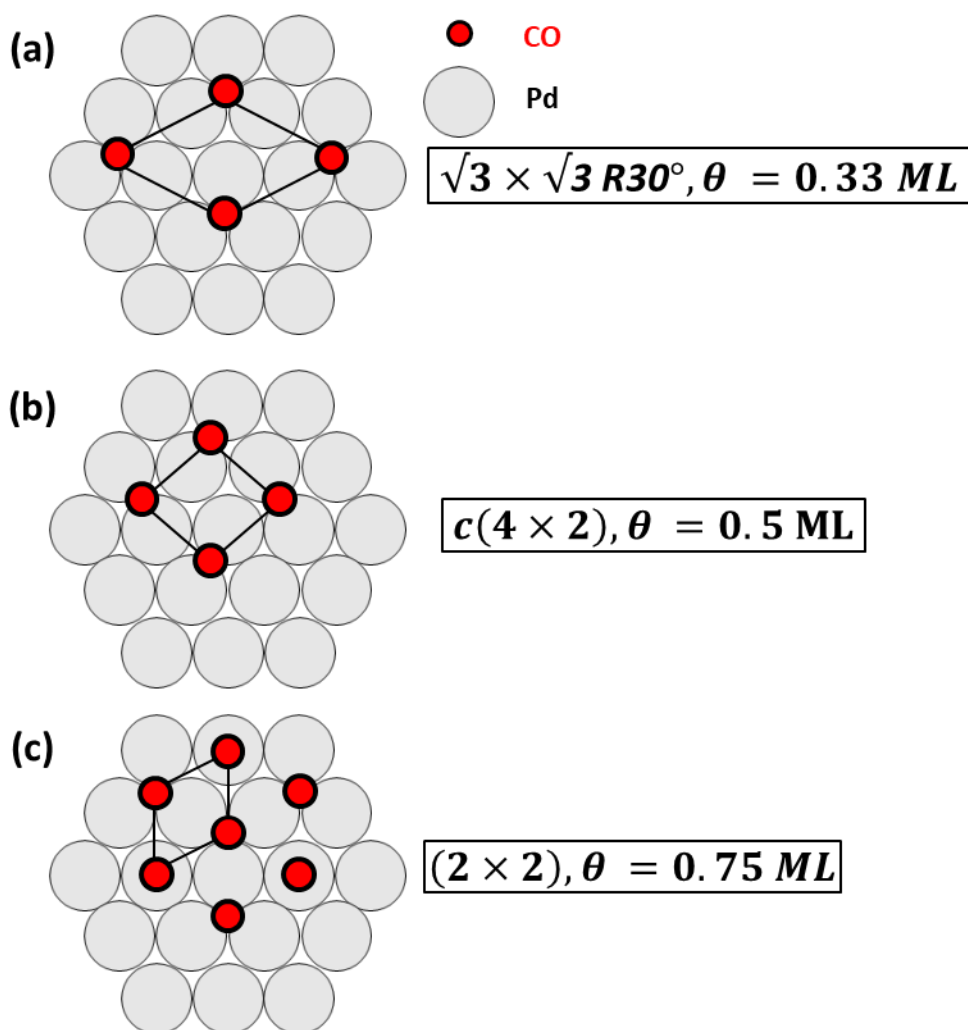


Figure 2-24 : Les phases d'adsorption de CO/Pd(111) : (a) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ à 0.33 ML, (b) $c(4 \times 2)$ à 0.5 ML et (c) (2×2) à 0.75 ML [31].

L'adsorption de CO sur Pd(100) est plus simple que sur Pd(111) car seuls les sites pontés sont occupés et qu'il n'existe qu'une seule phase d'adsorption $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ saturée à 0.5 ML [49], [57]–[61] (**Figure 2-25**[Error! Reference source not found.](#)). A couverture nulle, la molécule de CO présente une seule bande à 1890 cm^{-1} qui se décale vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la couverture sous l'effet des interactions dipolaires [36]. Pour une couverture de 0.5 ML, la fréquence de molécule de CO est autour de 1955 cm^{-1} . La phase d'adsorption est saturée. Au-delà de 0.5 ML une compression de la phase est possible en augmentant la pression. Le décalage de la fréquence vers le bleu sur les sites pontés de CO/Pd(100) est continu avec l'augmentation de la couverture de CO sur la surface. Cette augmentation est due à l'augmentation des interactions dipolaires entre les molécules de CO mais aussi à la diminution de l'interaction chimique entre les molécules de CO et la surface [36].

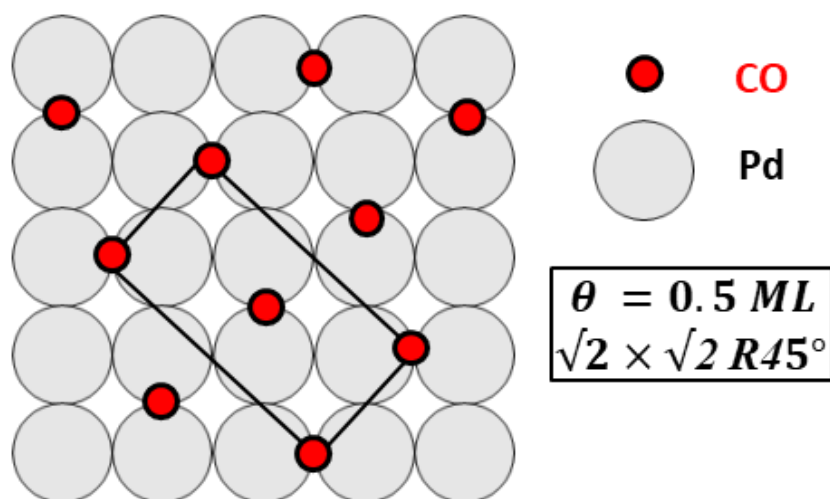


Figure 2-25 : Phase d'adsorption $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ de CO/Pd(100) à 0.5 ML de CO [36].

La spectroscopie de CO sur des NP épitaxiés a été étudiée notamment par les groupes de Goodman, Freund, Henry et Bourguignon pour des tailles de NP plus grandes que celles étudiées dans ce travail, et sur des films d'oxyde différents (Fe_3O_4 , TiO_2 , MgO). On retrouve la signature spectroscopique des facettes (100) et (111) suivant les cas, ainsi que des bandes qui sont attribuées aux sites d'arêtes. Les fréquences correspondantes sont tabulées plus loin dans ce manuscrit.

1.6. Conclusion

Ce chapitre décrit tout d'abord l'ensemble de dispositif : ultravide et optique, puis les outils de préparation des échantillons et de caractérisation des propriétés structurales par LEED. Ensuite la microscopie à effet tunnel (STM) est présentée : principe et constitution de l'enceinte STM. J'ai ensuite présenté la spectroscopie de réflectivité différentielle (DRS) qui sera utilisé pour sonder les propriétés plasmoniques de NP cœur/coquille de Pd/Au.

La suite du chapitre présente la spectroscopie de génération de somme de fréquences : description courte du phénomène d'optique non-linéaire du second ordre et son application en spectroscopie vibrationnelle des surfaces ; présentation de notre chaîne laser, du montage optique de SFG et de la détection. Finalement, nous avons décrit la chimisorption de la molécule de CO sur le Pd(111) et Pd(100), son utilisation comme sonde des surfaces par identification des sites d'adsorption.

Bibliographie

-
- [1] G. Binnig and H. Rohrer, "Scanning Tunneling Microscopy—from Birth to Adolescence (Nobel Lecture)," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 26, no. 7, pp. 606–614, 1987.
- [2] A. Rosen, "Scanning Tunneling Microscopy Studies of the Ge (111) Surface," no. 111, 2007.
- [3] M. Herz, F. J. Giessibl, and J. Mannhart, "Probing the shape of atoms in real space," *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 45401, 2003.
- [4] D. Martin, J. Jupille, and Y. Borensztein, "Silver particle sizes and shapes as determined during a deposit by in situ surface differential reflectance," *Surf. Sci.*, vol. 402–404, pp. 433–436, 1998.
- [5] J. Jupille and I. Simonsen, "Model-Free Unraveling of Supported Nanoparticles Plasmon Resonance Modes," *J. Phys. Chem.*, 2014.
- [6] X. D. Zhu, H. Suhr, and Y. R. Shen, "Surface vibrational spectroscopy by infrared-visible sum frequency generation," *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 6, pp. 3047–3050, 1987.
- [7] Z. Guo, W. Zheng, H. Hamoudi, C. Dablemont, V. A. Esaulov, and B. Bourguignon, "On the chain length dependence of CH₃ vibrational mode relative intensities in sum frequency generation spectra of self assembled alkanethiols," *Surf. Sci.*, vol. 602, no. 23, pp. 3551–3559, 2008.
- [8] B. Bourguignon, W. Zheng, S. Carrez, A. Ouvrard, F. Fournier, and H. Dubost, "Deriving the complete molecular conformation of self-assembled alkanethiol molecules from sum-frequency generation vibrational spectra," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 12, pp. 1–12, 2009.
- [9] S. Wagner, F. Leyssner, C. Kördel, S. Zarwell, R. Schmidt, M. Weinelt, K. Rück-Braun, M. Wolf, and P. Tegeder, "Reversible photoisomerization of an azobenzene-functionalized self-assembled monolayer probed by sum-frequency generation vibrational spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 29, p. 6242, 2009.
- [10] I. V. Stiopkin, H. D. Jayathilake, C. Weeraman, and A. V. Benderskii, "Temporal effects on spectroscopic line shapes, resolution, and sensitivity of the broad-band sum frequency generation," *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 23, 2010.
- [11] Y. R. Shen, *The principles of nonlinear optics*. New York: Wiley-Interscience, 1984.
- [12] Emilie BULARD, "L'adhésion bactérienne sondée à l'échelle moléculaire," Paris Sud, 2012.
- [13] A. Ghelgaoui, "Adsorption et dynamique femtoseconde de molécules de CO adsorbées sur des nanoparticules épitaxiées : sonde optique non linéaire, effets de taille et de support," Paris Sud, 2012.
- [14] M. Haruta, "Size- and Support-Dependency in the Catalysis of Gold," *Catal. Today*, vol. 36, p. 153, 1997.
- [15] D. R. Rainer, C. Xu, P. M. Holmblad, and D. W. Goodman, "Pd, Cu, and Au Particles on Al₂O₃ Thin Films: An Infrared Reflection Absorption Spectroscopy Study of Monometallic and Bimetallic Planar Model Supported Catalysts," *J. Vac. Sci. Technol., A*, vol. 15, p. 1653, 1997.
- [16] C. Lemire, R. Meyer, S. K. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund, "CO Adsorption on Oxide Supported Gold: From Small Clusters to Monolayer Islands and Three-Dimensional Nanoparticles," *Surf. Sci.*, vol. 552, p. 27, 2004.
- [17] D. C. Meier and D. W. Goodman, "The Influence of Metal Cluster Size on Adsorption Energies: CO Adsorbed on Au Clusters Supported on TiO₂," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, p. 1892, 2004.
- [18] G. Glaspell, H. M. A. Hassan, A. Elzatahry, V. Abdalsayed, and M. S. El-Shall, "Nanocatalysis on Supported Oxides for CO Oxidation," *Top. Catal.*, vol. 47, p. 22, 2008.
- [19] E. Gillet, S. Channakhone, V. Matolin, and M. Gillet, "Chemisorptional Behaviour of Pd Small Supported Particles Depending on Size and Structure: TDS, SSIMS and TEM Investigation," *Surf. Sci.*, vol. 152–153, p. 603, 1985.
- [20] T. Dellwig, J. Hartmann, J. Libuda, I. Meusel, G. Rupprechter, H. Unterhalt, and H.-J. Freund, "Complex Model Catalysts Under UHV and High Pressure Conditions: CO Adsorption and Oxidation on Alumina-Supported Pd Particles," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 162, p. 51, 2000.
- [21] K. M. Neyman, N. Rösch, and G. Pacchioni, "Modification of Structural and Chemisorption Properties of Small Palladium Clusters Supported on the MgO(001) Surface From Density Functional Calculations," *Appl. Catal., A*, vol. 191, p. 3, 2000.
- [22] S. Bertarione, D. Scarano, A. Zecchina, V. Johaneck, J. Hoffmann, S. Schaueremann, M. M. Frank, J. Libuda, G. Rupprechter, and H.-J. Freund, "Surface Reactivity of Pd Nanoparticles Supported on Polycrystalline Substrates As Compared to Thin Film Model Catalysts: Infrared Study of CO Adsorption," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, p. 3603, 2004.
- [23] T. Schalow, B. Brandt, D. E. Starr, M. Laurin, S. K. Shaikhutdinov, S. Schaueremann, J. Libuda, and H.-J. Freund, "Particle Size Dependent Adsorption and Reaction Kinetics on Reduced and Partially Oxidized Pd Nanoparticles," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, p. 1347, 2007.
- [24] A. Desikusumastuti, M. Happel, Z. Qin, T. Staudt, Y. Lykhach, M. Laurin, S. Shaikhutdinov, F. Rohr, and J. Libuda, "Particle-Size-Dependent Interaction of NO₂ with Pd Nanoparticles Supported on Model

Bibliographie

- NOx Storage Materials,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, p. 9755, 2009.
- [25] S. M. McClure and D. W. Goodman, “New Insights Into Catalytic CO Oxidation on Pt-Group Metals at Elevated Pressures,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 469, p. 1, 2009.
- [26] H. L. Abbott, A. Aumer, Y. Lei, C. Asokan, R. J. Meyer, M. Sterrer, S. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund, “CO Adsorption on Monometallic and Bimetallic Au-Pd Nanoparticles Supported on Oxide Thin Films,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, p. 17099, 2010.
- [27] J. M. Flores-Camacho, J.-H. Fischer-Wolfarth, M. Peter, C. T. Campbell, S. Schauermaun, and H.-J. Freund, “Adsorption Energetics of CO on Supported Pd Nanoparticles as a Function of Particle Size by Single Crystal Microcalorimetry,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, p. 16800, 2011.
- [28] U. Heiz and U. Landman, *Nanocatalysis*. 2007.
- [29] J.-H. Fischer-Wolfarth, J. A. Farmer, J. M. Flores-Camacho, A. Genest, I. V Yudanov, N. Rosch, C. T. Campbell, S. Schauermaun, and H.-J. Freund, “Particle-Size Dependent Heats of Adsorption of CO on Supported Pd Nanoparticles as Measured With a Single-Crystal Microcalorimeter,” *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, p. 241416, 2010.
- [30] C. M. Yim, C. L. Pang, D. R. Hermoso, C. M. Dover, C. A. Muryn, F. Maccherozzi, S. S. Dhesi, R. Pérez, and G. Thornton, “Influence of Support Morphology on the Bonding of Molecules to Nanoparticles,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 112, p. 7903, 2015.
- [31] D. Loffreda, D. Simon, P. Sautet, D. Loffreda, D. Simon, and P. Sautet, “Dependence of stretching frequency on surface coverage and adsorbate-adsorbate interactions: A density-functional theory approach of CO on Pd(111),” *Surf. Sci.*, vol. 425, no. 1, pp. 68–80, 1999.
- [32] I. V Yudanov, M. Metzner, A. Genest, and N. Rösch, “Size-Dependence of Adsorption Properties of Metal Nanoparticles: A Density Functional Study on Palladium Nanoclusters,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, p. 20269, 2008.
- [33] J. Libuda, I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, L. Piccolo, C. R. Henry, and H.-J. Freund, “The CO Oxidation Kinetics on Supported Pd Model Catalysts: A Molecular Beam/In Situ Time-Resolved Infrared Reflection Absorption Spectroscopy Study,” *J. Chem. Phys.*, vol. 114, p. 4669, 2001.
- [34] G. Sitja, S. Le Moal, M. Marsault, G. Hamm, F. Leroy, and C. R. Henry, “Transition from Molecule to Solid State: Reactivity of Supported Metal Clusters,” *Nano Lett.*, vol. 13, p. 1977, 2013.
- [35] C. Goyhenex, M. Croci, C. Claeys, and C. R. Henry, “FTIR Studies of the Adsorption of CO on Supported Metallic Clusters Pd/MgO(100),” *Surf. Sci.*, vol. 352–354, p. 475, 1996.
- [36] F. M. Hoffmann, “The Chemisorption of Carbon Monoxide on Palladium Single Crystal Surfaces: IR Spectroscopic Evidence for Localised Site Adsorption,” *Surf. Sci.*, vol. 72, p. 513, 1978.
- [37] G. Pacchioni, S.-C. Chung, S. Krüger, and N. Rösch, “Is CO Chemisorbed on Pt Anomalous Compared with Ni and Pd? An Example of Surface Chemistry Dominated by Relativistic Effects,” *Surf. Sci.*, vol. 392, p. 173, 1997.
- [38] G. Blyholder, “Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide,” *J. Phys. Chem.*, vol. 68, p. 2772, 1964.
- [39] K. W. Kolansinski, *Introduction to Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*. 1994.
- [40] A. Ouvrard, J. Wang, A. Ghalgaoui, S. Nave, S. Carrez, W. Zheng, H. Dubost, and B. Bourguignon, “CO Adsorption on Pd(100) Revisited by Sum Frequency Generation: Evidence for Two Adsorption Sites in the Compression Stage,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 34, p. 19688, 2014.
- [41] A. Ouvrard, A. Ghalgaoui, C. Michel, C. Barth, J. Wang, S. Carrez, W. Zheng, C. R. Henry, and B. Bourguignon, “CO Chemisorption on Ultrathin MgO-Supported Palladium Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 10, pp. 5551–5564, 2017.
- [42] M. Tüshaus, W. Berndt, H. Conrad, A. M. Bradshaw, and B. Persson, “Understanding the structure of high coverage CO adlayers,” *Appl. Phys. A Solids Surfaces*, vol. 51, no. 2, pp. 91–98, 1990.
- [43] W. K. Kuhn, J. Szanyi, and D. W. Goodman, “CO adsorption on Pd(111): the effects of temperature and pressure,” *Surf. Sci.*, vol. 274, no. 3, 1992.
- [44] J. Szanyi, W. K. Kuhn, and D. W. Goodman, “CO Adsorption on Pd(111) and Pd(100): Low and High Pressure Correlations,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 11, p. 1969, 1993.
- [45] H. Unterhalt, P. Galletto, M. Morkel, G. Rupprechter, and H.-J. Freund, “Sum Frequency Generation Study of CO Adsorption on Palladium Model Catalysts,” *Phys. Stat. Sol.*, vol. 188, no. 4, pp. 1495–1503, 2001.
- [46] H. Unterhalt, G. Rupprechter, and H. J. Freund, “Vibrational sum frequency spectroscopy on Pd(111) and supported Pd nanoparticles: CO adsorption from ultrahigh vacuum to atmospheric pressure,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 2, pp. 356–367, 2002.

Chapitre 3 : Elaboration de réseaux ordonnés de nanoparticules cœur/coquille

3.1. Méthode de préparation de la couche d'alumine et des nanoparticules de Pd et de Pd/Au

3.1.1. Introduction

Les nanoparticules ordonnées à grande échelle (NP) suscitent l'intérêt des chercheurs dans le domaine de la catalyse hétérogène [1] et du développement de nanostructures pour l'électronique de demain [2]. En effet leur distribution de taille étroite permet de modifier leurs propriétés (dont la réactivité) en ajustant précisément leur taille. De plus leur organisation en réseau ordonné ouvre aussi la voie à la réalisation de gabarits d'électrodes nanométriques qui peuvent être combinées avec des molécules organiques [3]. Au cours de la décennie précédente, une surface très prometteuse a été découverte : $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$, sur laquelle des NP peuvent être fabriquées en réseau avec une grande densité selon une périodicité de 4.2 ou 2.2 nm [4]–[8]. Néanmoins, l'utilisation de la recette donnée dans la littérature n'a pas permis dans notre cas d'obtenir des NP ordonnés à grande échelle. Dans ce chapitre, nous essayons de répondre à ce problème en étudiant la structure atomique et électronique de l' Al_2O_3 pour différentes conditions de croissance, et les conséquences sur l'organisation des NP à l'aide de la diffraction d'électrons lents (LEED) et de la microscopie à effet tunnel (STM). Nous mettons en évidence que la température d'oxydation lors de la préparation de la couche d'alumine doit être contrôlée avec précision et doit se situer au-delà d'une valeur seuil au-delà de laquelle la qualité de la couche d'alumine permet la nucléation ordonnée de NP.

Dans la première partie, ce chapitre décrit la préparation de la couche d'alumine et l'amélioration de la recette réalisée par notre groupe permettant la croissance ordonnée de NP de Pd. Les effets de la température d'oxydation, de recuit après oxydation, ainsi que la dose d'oxygène sur la qualité de l'oxyde, sont présentés et discutés. La meilleure recette de croissance est déduite. Dans une deuxième partie, nous étudions l'influence du flux ainsi que la quantité de Pd sur la densité et l'ordre du réseau de NP de Pd dans le cas de l'oxyde optimisé.

3.1.2. Etat de l'art : croissance de l'alumine

Le film d'alumine supporté par Ni₃Al a été découvert en 1992 par Bardi et. Al [9]. Il a étudié l'oxydation de l'alliage Ni₃Al par XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), LEED et LEIS (Low-energy ion scattering spectroscopy en anglais). A des pressions d'oxygène d'environ 5×10^{-5} mbar et à des températures supérieures à 700 K [10], une couche d'Al₂O₃ homogène pousse sur la surface de Ni₃Al en formant un film d'épaisseur uniforme de l'ordre de 5 Å. L'étape d'oxydation peut être répétée plusieurs fois pour obtenir la complétion de la couche. A la température de croissance utilisée, les atomes d'aluminium diffusent en surface, ce qui entraîne la formation d'un film d'alumine par oxydation. La couche est auto-terminée à une épaisseur de 2-3 monocouches (5-7 Å) car la diffusion à la surface de l'aluminium n'est plus possible. La différence de paramètre de maille entre le substrat et l'alumine induit une contrainte mécanique périodique dans la couche. Cette contrainte possède deux nanostructures hexagonales imbriquées qui peuvent être facilement distinguées par LEED et STM : une structure nommée « dot structure » de paramètre de maille 4.2 nm et une structure nommée « network structure » qui inclut la « dot structure », de paramètre de maille 2.2 nm. Il existe entre ces deux nanostructures une relation de $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ [4]. Le fait que l'alumine puisse être utilisée comme un gabarit a attiré l'attention des chercheurs. Ainsi, ils se sont intéressés à ses propriétés structurales et électroniques [7], [11]–[13]. La recette standard repose sur quatre étapes. C'est en premier lieu le nettoyage du cristal de Ni₃Al par bombardement ionique Ar⁺ (≈ 2 -2.5 keV, 5-8 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) qui est suivi d'un recuit à $T \approx 1000$ -1150 K. La troisième étape consiste à oxyder la surface par une dose d'O₂ égale à 40-90 L suivi enfin d'un recuit à $T \approx 1050$ K [4], [5], [7]–[10], [12]–[20].

3.1.3. Préparation de l'échantillon

Les expériences ont été réalisées sur un cristal de Ni₃Al (111) fourni par Surface Preparation Laboratory (Pays-Pas). La recette de préparation utilisée consiste à nettoyer le cristal par plusieurs cycles de bombardement ionique Ar⁺ (2 keV, 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) pendant 15 minutes sous une pression de 1.3×10^{-6} mbar d'argon (pureté 99.98%, l'Air Liquide, France) réalisé à l'aide d'un canon à ions à cathode froide (Scient Omicron), suivi d'un recuit à 1120 K pendant 15 min. Le film a été préparé à sept températures différentes d'oxydation (T_{ox}) allant de 990 à 1140 K, permettant d'étudier l'effet de la température d'oxydation sur la qualité du film d'alumine et sur l'organisation des NP. L'oxydation est réalisée en une seule étape de 40

min sous une pression d'O₂ (pureté 99.98%, l'Air liquide) allant de 5×10^{-8} jusqu'à 2×10^{-6} mbar. Ceci correspond à une exposition allant de 91 à 342 Langmuir (L). Le Langmuir est une unité d'exposition des surfaces à un gaz, égale à 1 pour une pression de 10^{-6} torr pendant 1 sec. 1 Langmuir correspond à peu près à la croissance d'une couche complète de molécules si le coefficient de collage est égal à 1 (à peu près, parce que le flux de molécules à la surface dépend non seulement de la pression mais aussi de la masse moléculaire).

Finalement, le film est recuit sans oxygène à une température supérieure de 50 K à T_{ox} . La température de l'échantillon a été mesurée par un pyromètre infrarouge (IRcon Inc., USA) avec une émissivité abaissée de 0.48 [18] à 0.31 pour tenir compte de l'absorption générée par la fenêtre en silice (35%). Une mesure de la température à l'aide d'un thermocouple de type K en contact avec le bord de l'échantillon a donné une température plus basse que le pyromètre de 50 K, mais nous avons déjà observé sur d'autres échantillons une que la température ainsi obtenue est sous-estimée d'environ 50 K. La température mesurée par le pyromètre avec une émissivité de 0.31 est donc considérée comme correcte avec une incertitude de +/-20 K.

Les NP de Pd sont épitaxiées sur l'alumine à température ambiante en utilisant une cellule d'évaporation de Knudsen (Riber) dont le flux atomique est calibré à l'aide d'une microbalance à quartz (MDC Vaccum SProducts). Différentes vitesses de croissance (0.13 à 0.67 Å/min) ont été comparées. L'épaisseur équivalente de Pd déposée varie entre 0.0025 et 2 monocouches.

3.1.4. Calcul de la taille des nanoparticules en fonction de la quantité de Pd déposée

La nucléation homogène des NP de Pd sur la surface d'alumine est un point critique pour obtenir des NP cœur/coquille (Pd/Au) plasmoniques ordonnées à longue distance et monodispersées en taille, nécessaires au projet. L'évolution de leur taille avec la quantité déposée doit être connue avec précision. Dans ce but, le diamètre des NP de Pd en fonction de l'épaisseur de Pd déposée (coefficient de collage unitaire) est calculé en supposant que la zone de capture du Pd par les NP est de forme hexagonale dont la distance entre les centres de ces hexagones est de 4.2 nm, et que le volume des NP (considérées en première approximation comme étant des demi-sphères suivant la littérature) est égal au volume de Pd déposé sur cette surface :

$$V_{hexagone}^{deposé} = \frac{1}{2} V_{sphere} \Leftrightarrow Ep \cdot 2\sqrt{3} \cdot \left(\frac{dist_{NP}}{2}\right)^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi R_{NP}^3 \quad (3-8)$$

Ep est l'épaisseur équivalente du dépôt, $dist_{NP}$ est la distance entre hexagones (NP) et R_{NP} est le rayon des NP. La distance entre NP peut être exprimée en fonction de la densité d du réseau de NP autorisé par le réseau de centre de nucléation de la structure « dot » qui vaut $6.54 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$:

$$Ep \cdot 2\sqrt{3} \cdot \frac{1}{2\sqrt{3} \cdot d} = \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_{NP}}{2}\right)^3 \quad (3-9)$$

Après simplification, on explicite le diamètre D_{NP} des NP :

$$D_{NP} = 2 \sqrt[3]{\frac{3}{2\pi} \cdot \frac{Ep}{d}} \quad (3-10)$$

Une description plus réaliste de la forme des NP sera proposée dans le **Chapitre 4** et sera comparée aux résultats de spectroscopie SFG. Les résultats de ce calcul sont illustrés dans la **Figure 3-1-a**. A des dépôts de 0.05, 0.5 et 2 ML de Pd correspondent à des diamètres de 0.8, 1.8 et 2.8 nm respectivement. Des représentations schématiques des vues de haut du réseau hexagonal de NP pour 0.05, 0.5 et 2 ML de Pd sont illustrées dans la **Figure 3-1-b**.

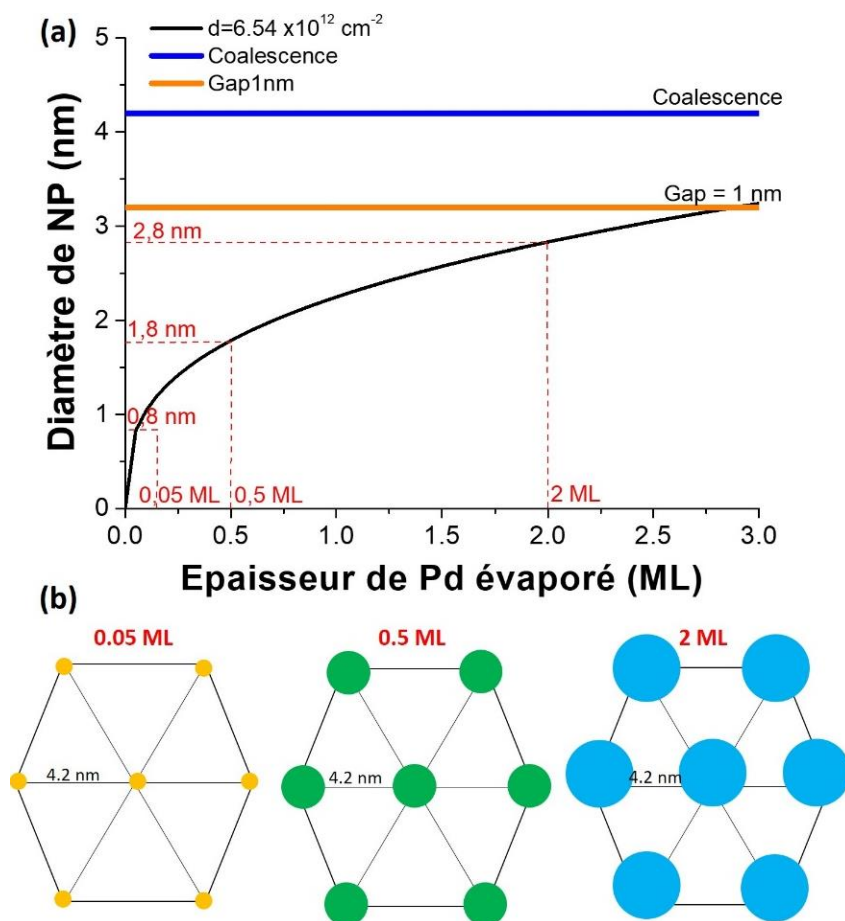


Figure 3-1 : (a) Evolution du diamètre des NP (nm) en fonction de l'épaisseur équivalente de Pd déposé (ML) et (b) vue de haut (réseau hexagonal) et latérale de NP pour 0.05 ; 0.5 et 2 ML de Pd.

Dans le projet LEMON, la taille ciblée des NP de cœur/coquille est de l'ordre de 3.2 nm pour avoir un gap de l'ordre de 1 nm entre les NP qui sont séparées de 4.2 nm. Cette valeur correspond à la longueur des molécules qui serviraient de ponts entre les NP. L'épaisseur minimale de la coquille étant d'une monocouche (2 Å), il faut donc obtenir des NP de Pd de 2.8 nm de diamètre (environ 2 ML de Pd déposé d'après le calcul présenté dans la **Figure 3-1-a**). Toutefois, une épaisseur d'or plus importante est nécessaire pour observer une réponse plasmonique (voir **Chapitre 4**). Pour cela la taille du cœur doit être réduite.

Plusieurs paramètres de croissance peuvent être changés, comme la quantité totale de Pd (dont dépend la taille des NP), le ratio entre les composés chimiques (Pd/Au ou Pd/Ag). Les conséquences sur la qualité du réseau peuvent être importantes. Une approche multi techniques (microscopie STM et spectroscopie SFG et DRS) nous apportera les informations topographiques, morphologiques et structurelles de ces réseaux de NP et nous aidera à trouver les meilleurs paramètres de croissance pour le projet. Dans ce but, plusieurs quantités totales,

ratios et composés chimiques de NP ont été étudiés afin d’optimiser la qualité et l’ordre du réseau de NP. Tout d’abord pour une épaisseur équivalente de Pd de 2 ML, la qualité du réseau de NP a été étudiée en déposant trois quantités d’or d’environ : 0.9, 3.6 et 7.6 ML afin de réaliser trois épaisseurs de coquille d’or d’environ : 1, 3 et 5 ML respectivement, en supposant que la densité est toujours égale à $6.54 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, quelle que soit la quantité d’or déposée. Nous calculons que la coalescence est déjà atteinte pour une coquille d’épaisseur 3 ML d’or (**Figure 3-2**). Néanmoins, la coalescence sera atteinte à des épaisseurs de coquille d’or plus élevées si le ratio Pd/Au est plus petit.

Finalement, nous avons choisi deux épaisseurs équivalentes de Pd (0.2 et 2 ML) sur lesquelles plusieurs épaisseurs de coquille d’or ont été déposées. Les images STM de cette étude sont présentées dans la partie 3.4 de ce chapitre.

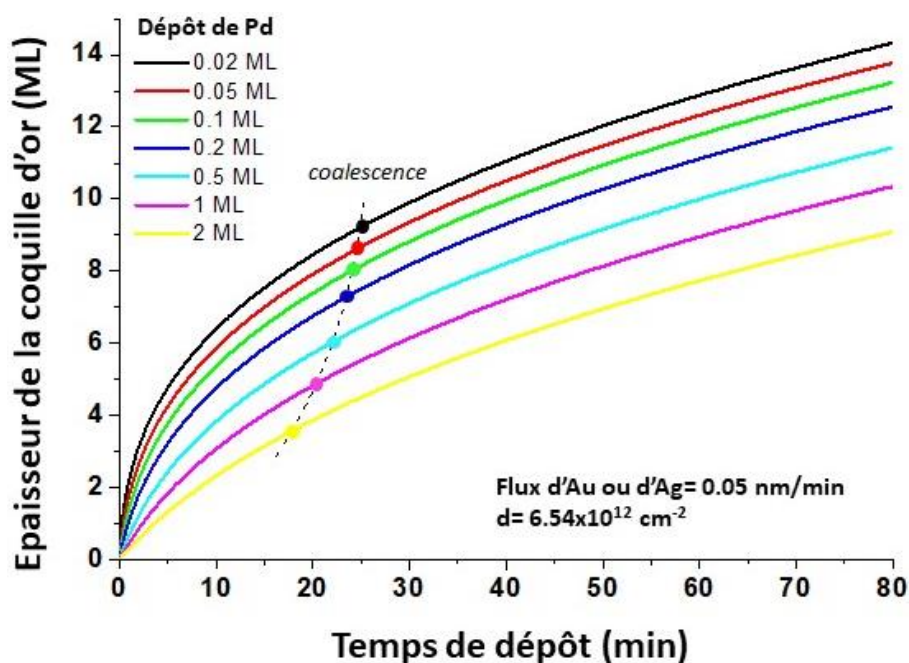


Figure 3-2: Epaisseur estimée de la coquille d’or (ML) en fonction du temps de dépôt (min).

3.2. Optimisation du film d’alumine

Nous avons étudié par LEED et STM les effets de la température d’oxydation, de recuit de l’oxyde, et de la pression d’O₂ sur la qualité du film mince d’alumine, nous permettant de déterminer les paramètres de croissance conduisant à l’obtention d’un réseau ordonné de nanoparticules.

La **Figure 3-3** montre le cliché LEED du substrat Ni₃Al(111) effectué à 300 K après le nettoyage (bombardement et recuit). Nous observons la superstructure $p(2 \times 2)$ du substrat qui provient de la couche supérieure où chaque atome d'aluminium est entouré par quatre atomes de nickel. L'étroitesse des spots, le faible niveau du fond de diffusion et la présence d'une seule structure indiquent que la surface est monocristalline avec des terrasses étendues sur plusieurs dizaines de nanomètres.

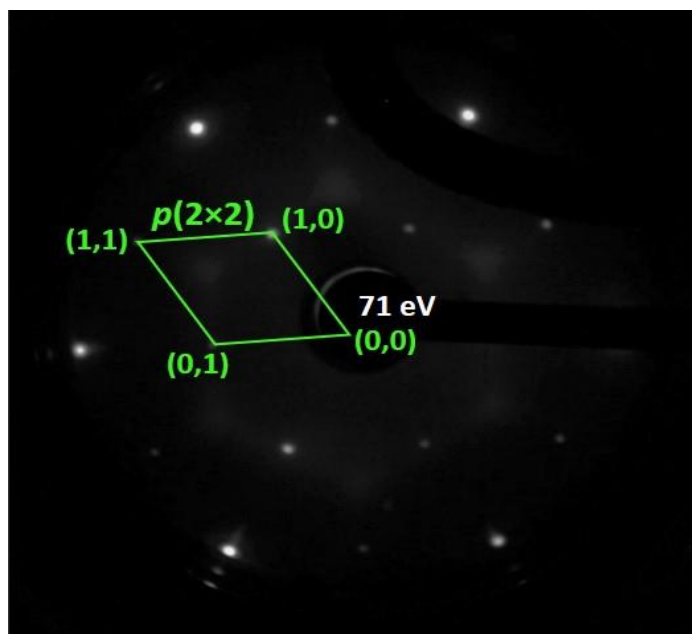


Figure 3-3: Cliché LEED à 71 eV du Ni₃Al (111) présentant la superstructure $p(2 \times 2)$ de la surface du substrat.

3.2.1. Etude des propriétés structurales de l'alumine par LEED

3.2.1.1. Effet de la température

La **Figure 3-4** montre les clichés LEED (71 eV) et l'intensité de certains spots du film d'alumine sur Ni₃Al(111) obtenu à des températures d'oxydation entre 990 K et 1140 K. En accord avec la littérature [11], [12], nous observons à toutes les températures d'oxydation T_{ox} la reconstruction du substrat $p(2 \times 2)$ et la combinaison des structures « network » (périodicité de 2.2 nm) et « dot » (périodicité de 4.2 nm) provenant du film d'Al₂O₃, en relation ($\sqrt{67} \times \sqrt{67}$) R12.2° avec le réseau de Ni₃Al(111). (**Figure 3-4-a et b**). Les spots $p(2 \times 2)$ sont entourés par un anneau composé de six paires de spots liées à la superposition de deux domaines du film d'alumine ayant un angle de 24° entre eux [12]. Nous avons analysé l'intensité LEED sur différents types de spots, appartenant aux deux structures ou uniquement à la structure dot (cadres bleus et rouges dans le carré pointillé en bleu de la **Figure 3-4-a**) et tracés sur la **Figure**

3-4-c. Nous observons que la netteté et le contraste des spots LEED dépendent de la température d'oxydation (**Figure 3-4-b**) et sont optimaux pour 1090 K tandis que l'intensité du fond diminue continuellement avec T_{ox} .

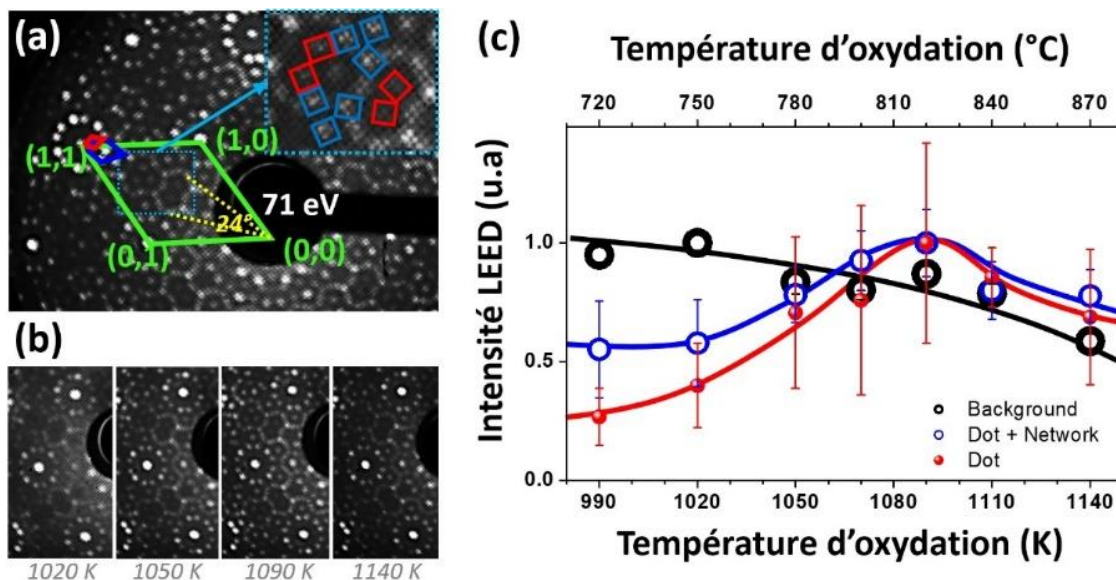


Figure 3-4: (a) Cliché LEED. Les cellules unitaires sont indiquées : structures $p(2 \times 2)$ de Ni₃Al (111) (vert), « network » (bleu, 2.2 nm) et « dot » (rouge, 4.2 nm) de la couche d'alumine. Les cadres bleus et rouges mettent en évidence les spots utilisés pour l'analyse des intensités. (b) Clichés LEED du film d'alumine élaboré à $T_{ox} = 1020, 1050, 1090$ et 1140 K. (c) Intensités des spots LEED normalisés en fonction de T_{ox} pour la structure dot, les structures dot+network et l'intensité du fond diffus.

A des T_{ox} faibles, les spots attribués à la superposition des structures dot et dot + network sont significativement plus larges qu'à des T_{ox} supérieures à 1050 K. L'intensité de la structure dot (courbe rouge de la **Figure 3-4-c**) est plus affectée par T_{ox} que la superposition des deux structures (courbe bleue de la **Figure 3-4-c**). L'augmentation de l'intensité LEED peut être directement liée à l'amélioration de la structure dot uniquement. La réduction du fond diffus LEED indique une augmentation de la taille des terrasses d'alumine et/ou la réduction de la quantité de défauts, comme on le verra plus loin.

3.2.1.2. Effet de la dose de dioxygène

La dose de dioxygène utilisée lors de l'oxydation affecte également la qualité des clichés LEED. La **Figure 3-5-a** montre les clichés LEED ainsi que la variation de l'intensité des spots avec la dose de dioxygène de 91 à 342 L (**Figure 3-5-b**). L'intensité des spots augmente d'un facteur deux à des doses plus élevées, mais ils sont alors associés à un fond diffus plus fort. La netteté des spots n'est pas affectée et la contribution des deux structures à

l'intensité du cliché LEED est améliorée. Par contre, l'intensité relative entre les deux structures reste la même. Contrairement à l'effet de la température d'oxydation, l'effet de la dose d'O₂ ne suggère pas d'amélioration d'une structure par rapport à l'autre, mais plutôt une amélioration globale de la couche.

Nous avons réalisé des mesures de spectroscopie I(V) locale par STM. Elles montrent que le courant tunnel pour des tensions inférieures à 3-4 V est d'autant plus faible que la dose est élevée, indiquant une conductivité plus faible. Selon la littérature, on ne peut pas attribuer cette baisse de conductivité à une augmentation de l'épaisseur, car la croissance d'alumine est auto-limitée car la diffusion de l'oxygène à travers la couche n'est plus permise au-delà de 2 ML d'Al₂O₃. Cette couche auto-terminée passive la surface, comme celle de l'aluminium ou de l'acier inoxydable à la surface duquel quelques couches de Cr₂O₃ évitent l'oxydation du fer. Il semble donc que la diminution de la conductivité avec la dose d'oxygène corresponde à la réduction du nombre de défauts.

Nous avons également étudié l'effet de la pression d'oxygène. L'oxydation à 5×10⁻⁸ mbar pour une dose de 342 L ne présente pas d'amélioration d'après le LEED, mais le STM révèle la présence d'un nombre de terrasses plus important que pour des pressions plus élevées (non présentés ici). Il ne semble donc pas adéquat de diminuer la pression d'oxygène.

La meilleure recette d'oxydation d'après les résultats LEED est la suivante : 15 min sous 5×10⁻⁸ mbar d'O₂, 5 min - 1×10⁻⁷ mbar, 3 min - 5×10⁻⁷ mbar, 2 min - 2×10⁻⁶ mbar et 15 min - 5×10⁻⁸ mbar correspondant à une dose totale de 342 L O₂.

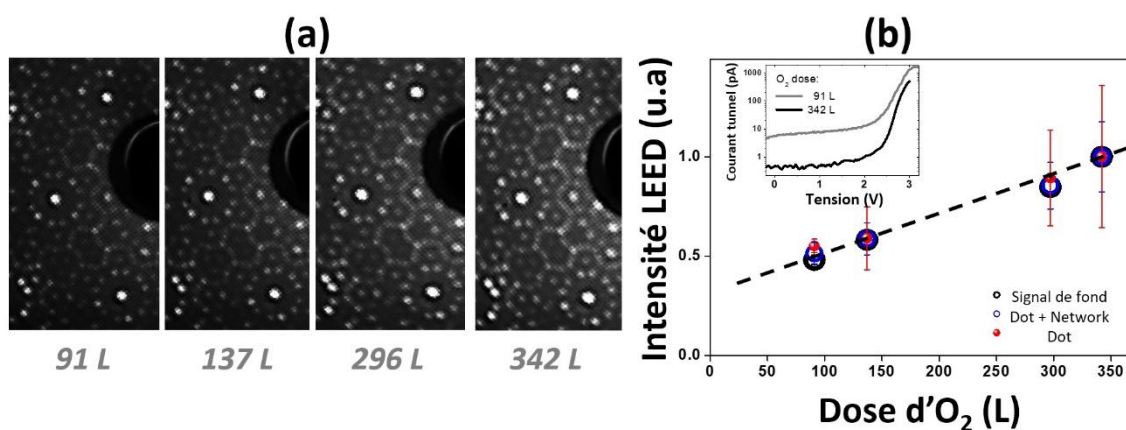


Figure 3-5: Effet de la dose d'O₂ sur les clichés LEED du film d'alumine. (a) Clichés LEED du film d'alumine élaboré avec une dose d'O₂ de 91, 137, 296 et 342 L. (b) Intensités des spots LEED en fonction de la dose d'O₂ pour la structure dot, la superposition des structures dot et network, et le fond diffus. En insert : caractéristique I(V) mesurée par STM pour 91 et 342 L.

3.2.2. Etude des propriétés de l'alumine par STM

3.2.2.1. Topographie du film d'alumine

Les **Figure 3-6-a-b** montrent les images STM de la surface nue de Ni₃Al(111) à grande échelle et à la résolution atomique tandis que les images du film ultra-mince d'alumine obtenu à différentes températures d'oxydation sont présentées sur la **Figure 3-6-c-d**. Le substrat de Ni₃Al après bombardement et recuit montre de grandes terrasses avec une rugosité atomique. À l'échelle atomique, on observe la structure $p(2 \times 2)$ de l'aluminium ainsi que des adsorbats à température ambiante (les taches blanches sur la **Figure 3-5-b**). En effet Ni₃Al est très réactif. Il est donc légèrement contaminé par les molécules du gaz résiduel de l'enceinte UHV.

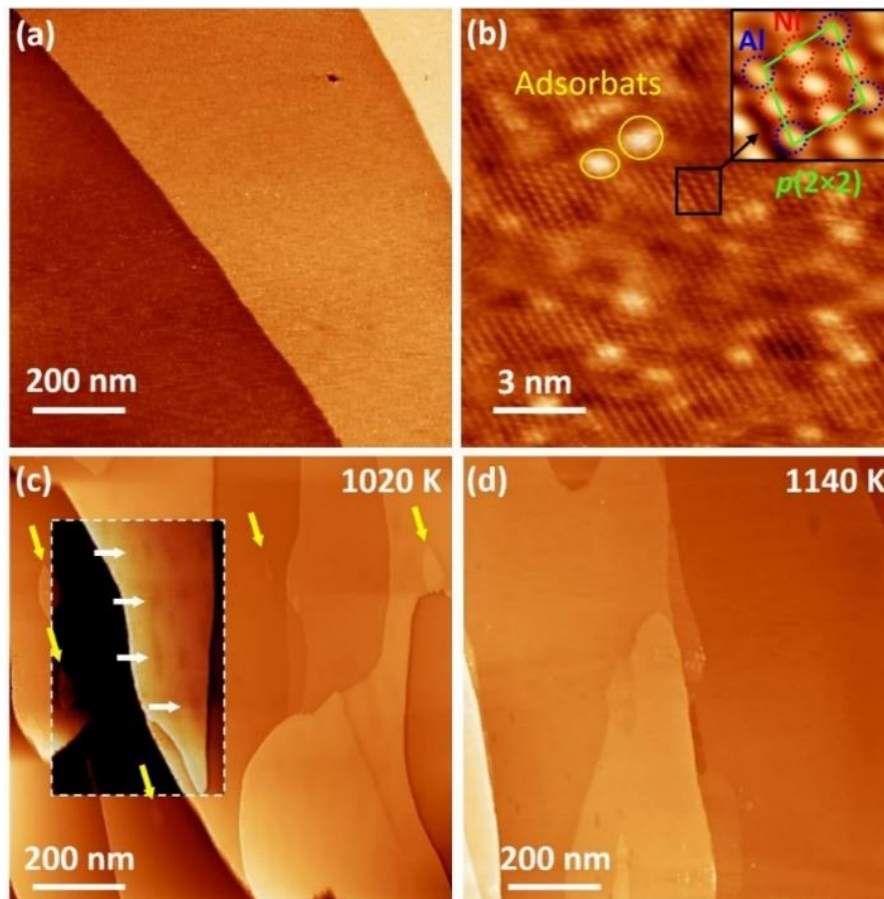


Figure 3-6: Images STM du Ni₃Al (111) nettoyé et de l'alumine. (a) Image à grande échelle ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$, 0.3 V, 0.1 nA) et (b) résolution atomique ($15 \times 15 \text{nm}^2$) mettant en évidence la structure $p(2 \times 2)$ de la surface Ni₃Al (111). (c) et (d) STM images à grande échelle du film d'alumine ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$, 0.7 V, 0.1 nA) préparé à 1020 et 1140 K respectivement. En insert : le contraste a été augmenté pour mettre en évidence la présence de défaut topographique appelés « dépressions ».

Nous observons que l'oxydation à « basse température », celle utilisée dans la littérature (<1050 K), conduit à la formation d'un grand nombre de terrasses (~ 200 nm de largeur), avec des défauts topographiques qui apparaissent comme des « dépressions » d'une profondeur d'1 Å environ, comme il a été souligné dans le cadre de la **Figure 3-6-c** (flèches blanches) avec un contraste exagéré. À des températures plus élevées (> 1050 K), la largeur des terrasses peut atteindre 800 nm, limitée par la taille de la terrasse du substrat. Il est également noté la présence d'îlots en forme de gouttes (flèches jaunes), dont la densité diminue quand T_{ox} augmente (**Figure 3-6-c-d**). A $T_{ox}=1140$ K, ces îlots ont pratiquement disparu (**Figure 3-6-d**). Leur structure, leurs propriétés électroniques et leurs possibles origines sont discutées plus loin.

3.2.2.2. Structure électronique du film d'alumine

La contrainte périodique dans le film d'alumine élaboré est étudiée en utilisant le STM avec des tensions de polarisation pointe/surface de 2.3 et 3.2 V qui permettent de mettre en évidence les structures dot et network respectivement (**Figure 3-7** et **Figure 3-9**). La structure network est observée sur la **Figure 3-7a** pour la température de préparation du film d'alumine la plus basse (1020 K). On peut remarquer que les « dépressions » (contour blanc) n'affectent pas la contrainte périodique à longue distance. La **Figure 3-7-b** montre un agrandissement. Des trous sombres de forme hexagonale avec une périodicité de 2.2 nm sont observés (hexagone bleu clair sur la **Figure 3-7-b**) en accord avec la littérature [9, 11]. Les mailles élémentaires des structures network et dot sont représentées. La **Figure 3-7-c** présente une image à grande échelle de la couche d'alumine obtenue à la plus haute température d'oxydation (1140 K). Il est observé deux domaines tournés de 24° l'un sur l'autre en accord avec les mesures LEED et la littérature [11], [12]. Les deux domaines sont également mis en évidence par l'analyse de Fourier (voir le cadre de la **Figure 3-7-c**), mais ils sont rarement observés dans des images de 200×200 nm². La taille minimale des domaines est estimée à plus de 200 nm, ce qui est comparable à la taille de la terrasse d'alumine (**Figure 3-7**). Des défauts localisés sont présents à n'importe quelle T_{ox} . Ils apparaissent comme des hexagones fusionnés (contour de gris). Aucun effet de la température d'oxydation n'est noté sur la taille du domaine, sur la densité des défauts locaux ni sur la qualité de l'ordre à longue distance de la structure network.

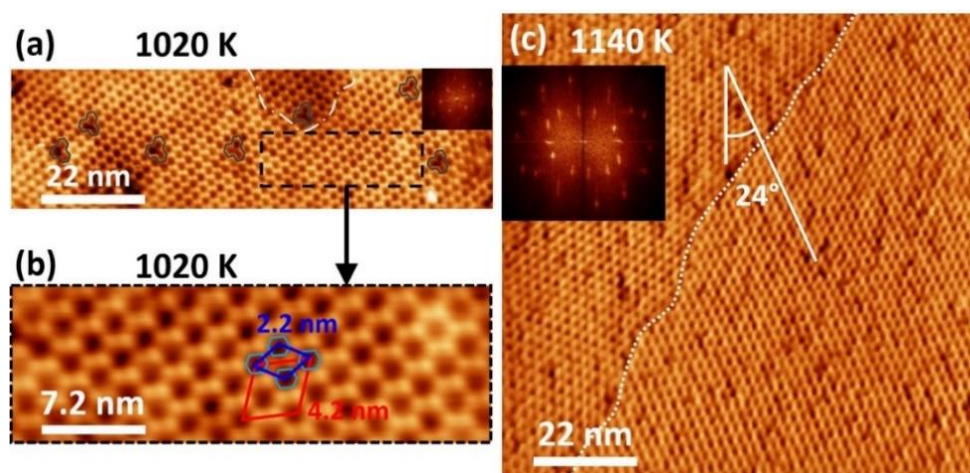


Figure 3-7 : Images STM de la structure network dans le film d'alumine à 3.2 V et 50 pA. (a) scan de $30 \times 110 \text{ nm}^2$ pour la température d'oxydation la plus basse (1020 K) avec son analyse FFT. Les dépressions et les défauts locaux sont soulignés par des contours blancs et gris, respectivement. (b) Agrandissement ($11 \times 36 \text{ nm}^2$) permettant de visualiser les deux structures. (c) Image ($110 \times 110 \text{ nm}^2$) pour la température d'oxydation la plus élevée (1140 K) montrant deux domaines tournés de 24° l'un par rapport à l'autre avec l'analyse FFT de l'image.

Contrairement à la structure network scannée à 3.2 V, la structure dot étudiée à 2.3 V dépend fortement de la température d'oxydation (**Figure 3-8**). La structure dot présente des lacunes, dont la densité diminue quand T_{ox} augmente, la densité de points atteignant plus de 90% à 1140 K (**Figure 3-8-a-b**). L'analyse de Fourier identifie nettement la structure périodique de 4.2 nm. La cellule unitaire de la structure dot est représentée sur la **Figure 3-8-c** (cercles bleus clairs). La maille de la structure network est représentée à titre de comparaison.

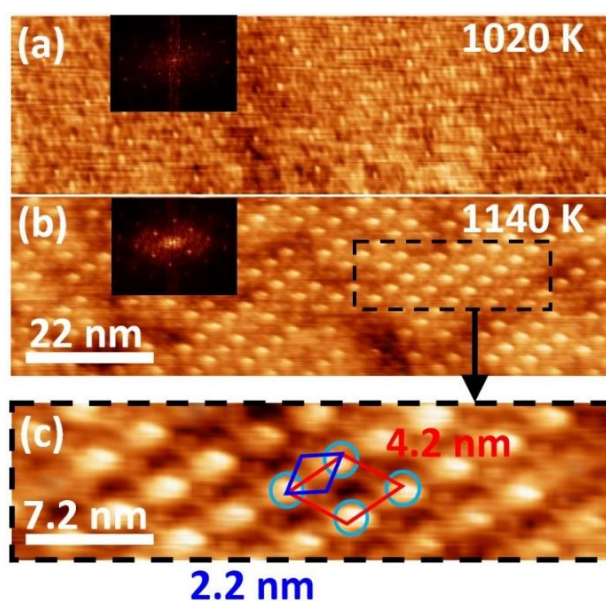


Figure 3-8: Images STM ($30 \times 110 \text{ nm}^2$) de la structure électronique de l'alumine à 2.3 V et 50 pA pour différentes températures d'oxydation avec leur analyse FFT en insert : (a) 1020 K, (b) 1140 K.

(c) Agrandissement ($9 \times 36 \text{ nm}^2$) de (b) pour identifier les cellules unitaires des deux superstructures à la température d'oxydation la plus élevée.

Nous nous sommes aussi intéressés aux propriétés structurales et électroniques des îlots en forme de goutte (**Figure 3-9**). Ces îlots ne présentent aucune des structures périodiques normalement observées à 3.2 V ou 2.3 V. Dans la même image, nous observons un autre type de terrasse qui ne semble pas non plus être en contrainte. Elles ont une conductivité différente de celle des îlots. Les mesures locales de spectroscopie $I(V)$ montrent que ces îlots et les terrasses non-contraintes ont une structure électronique semblable à celle d'un oxyde, mais avec une densité d'états plus élevée dans la gamme 1.5-2.5 eV, que pour l' Al_2O_3 contraint (**Figure 3-9-b**). Cela suggère que ces îlots et ces terrasses ont une stœchiométrie et une reconstruction de surface différentes de celles de l'alumine. Les images STM ne permettent pas d'en dire davantage. La capacité des îlots et des terrasses non-contraintes à être utilisés comme gabarit pour le réseau de NP ordonnées est discutée plus loin.

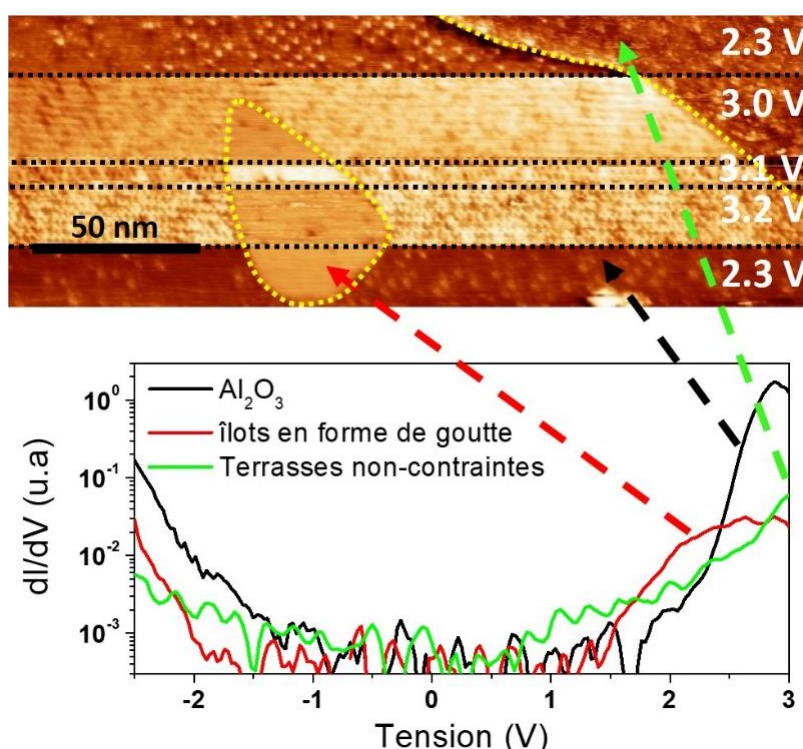


Figure 3-9: Propriétés électroniques des îlots entourés par l' Al_2O_3 et de la terrasse sans contrainte. (a) Image STM ($100 \times 250 \text{ nm}^2$) obtenue à différents potentiels appliqués sur l'échantillon (2.3, 3.0, 3.1 et 3.2 V pour un courant tunnel de 50 pA). (b) Spectroscopie $I(V)$ en boucle ouverte montrant la densité locale des états (dI/dV) du film d' Al_2O_3 , les îlots et les terrasses non-contraintes.

3.3. Réseaux ordonnés de nanoparticules de Pd sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}$ (111)

Après avoir réalisé l'étude détaillée précédente sur la préparation du film d'alumine ordonné, nous avons étudié ensuite la nucléation et la croissance de NP de Pd selon un réseau ordonné à longue distance.

3.3.1. Effet de la température de préparation de l'alumine

La **Figure 3-10** présente les images STM de NP de Pd obtenues après dépôt d'une épaisseur équivalente de 0.2 ML de Pd sur des films d'alumine préparés à différentes températures d'oxydation. La vitesse de croissance du Pd est de 0.18 Å/min. Comme on peut le remarquer, à faible T_{ox} (1020 K), une nucléation désordonnée des NP est observée sur la terrasse et aussi le long des marches (**Figure 3-10-a**). La densité de NP est estimée à environ $1.8 \pm 0.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, beaucoup plus faible que la valeur attendue pour la nucléation le long de la structure dot ($6.54 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$). L'augmentation de T_{ox} à 1050 K conduit à une augmentation de la densité de près d'un facteur deux, mais toujours sans ordre ou avec des groupes de moins d'une dizaine de NP localement ordonnés (**Figure 3-10-b**). La nucléation ordonnée de NP le long de la structure dot apparaît pour T_{ox} comprise entre 1050 et 1090 K. L'organisation en réseau de NP est aussi confirmée par l'analyse de Fourier des images (**Figure 3-10-c**). La densité augmente de $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (80% de remplissage) pour $T_{ox} = 1090 \text{ K}$ à $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (densité de remplissage de 92%) pour $T_{ox} = 1140 \text{ K}$ (**Figure 3-10-d**).

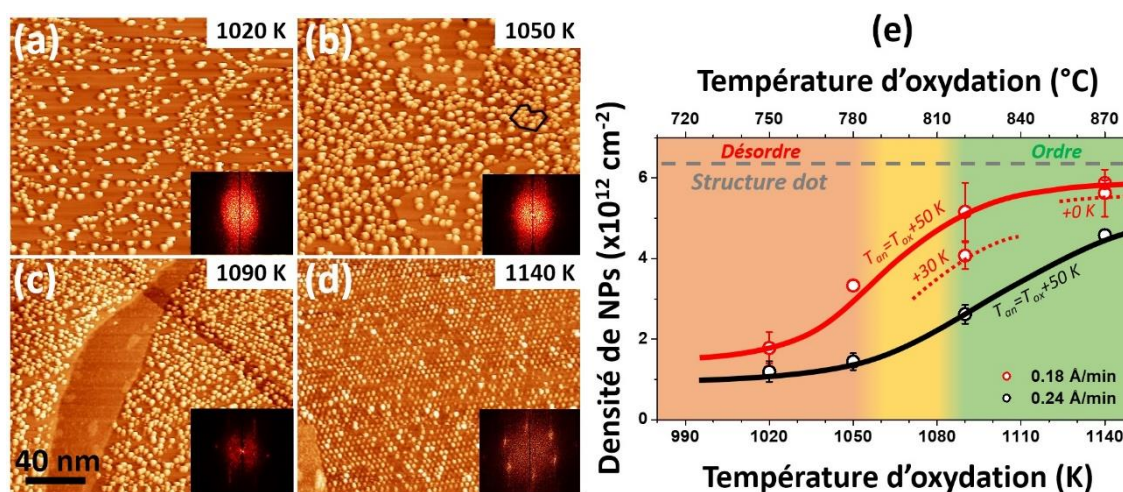


Figure 3-10: Images STM ($200 \times 200 \text{ nm}^2$, 1 V et 12 pA) de NP de Pd (0,2 ML de Pd déposé à la vitesse de 0.18 Å/min) pour les températures d'oxydation T_{ox} = (a) 1020 K, (b) 1050 K, (c) 1090 K, (d) 1140 K et $T_{an} = 1120 \text{ K}$. Une analyse FFT est présentée pour chaque image. (e) La variation de la densité de NP observée en fonction de la température d'oxydation pour deux flux de Pd (0.18 et 0.24 Å/min) et différentes températures de recuit T_{an} .

Pour 1090 et 1140 K, l'effet de la température de recuit T_{an} de l'oxyde sur la densité de NP est également indiqué sur la figure. Il montre que quand T_{an} est plus élevée, la densité de NP est sensiblement améliorée. Ainsi, augmenter T_{ox} de 40 K et T_{an} de 20 K conduit à une amélioration de la densité de $\approx 25\%$ ($T_{ox} = 1050 \text{ K}$ avec $T_{an} = T_{ox} + 50 \text{ K} = 1100 \text{ K}$ et $T_{ox} = 1090 \text{ K}$ avec $T_{an} = T_{ox} + 30 \text{ K} = 1120 \text{ K}$) (**Figure 3-10-b-c et e**), alors que l'augmentation de T_{an} de 20 K à T_{ox} constant à 1090 K conduit à une augmentation de la densité du même ordre. On peut remarquer que le mécanisme de croissance du Pd est très différent sur les îlots en forme de goutte (**Figure 3-10-b**). La densité de nucléation y est beaucoup plus faible ($\sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) et désordonnée, alors que sur les terrasses sans contraintes, une croissance en îlots 2D (Stranski-Krastanov) est observée. Nous utilisons ces terrasses sans contraintes où la couverture de Pd est facile à mesurer pour calibrer précisément la quantité du Pd déposé. Ceci est plus précis que la calibration faite avec la microbalance à quartz.

3.3.2. Effet du flux de Pd

Pour un flux de Pd de 0.67 Å/min (**Figure 3-10-e**), les NP ont une densité nettement plus faible qu'à 0.18 Å/min. La **Figure 3-11** montre l'effet d'une vitesse de croissance de Pd encore plus grande (0.67 Å/min) sur la nucléation des NP. A ce taux de dépôt, les NP ont un diamètre important et ne sont pas ordonnées (**Figure 3-11-a**). L'interprétation qualitative est

que quand le flux de Pd est grand, les atomes de Pd arrivent à coalescer entre eux avant de trouver un site de nucléation de l'alumine. Ils peuvent alors nucléer en dehors du réseau.

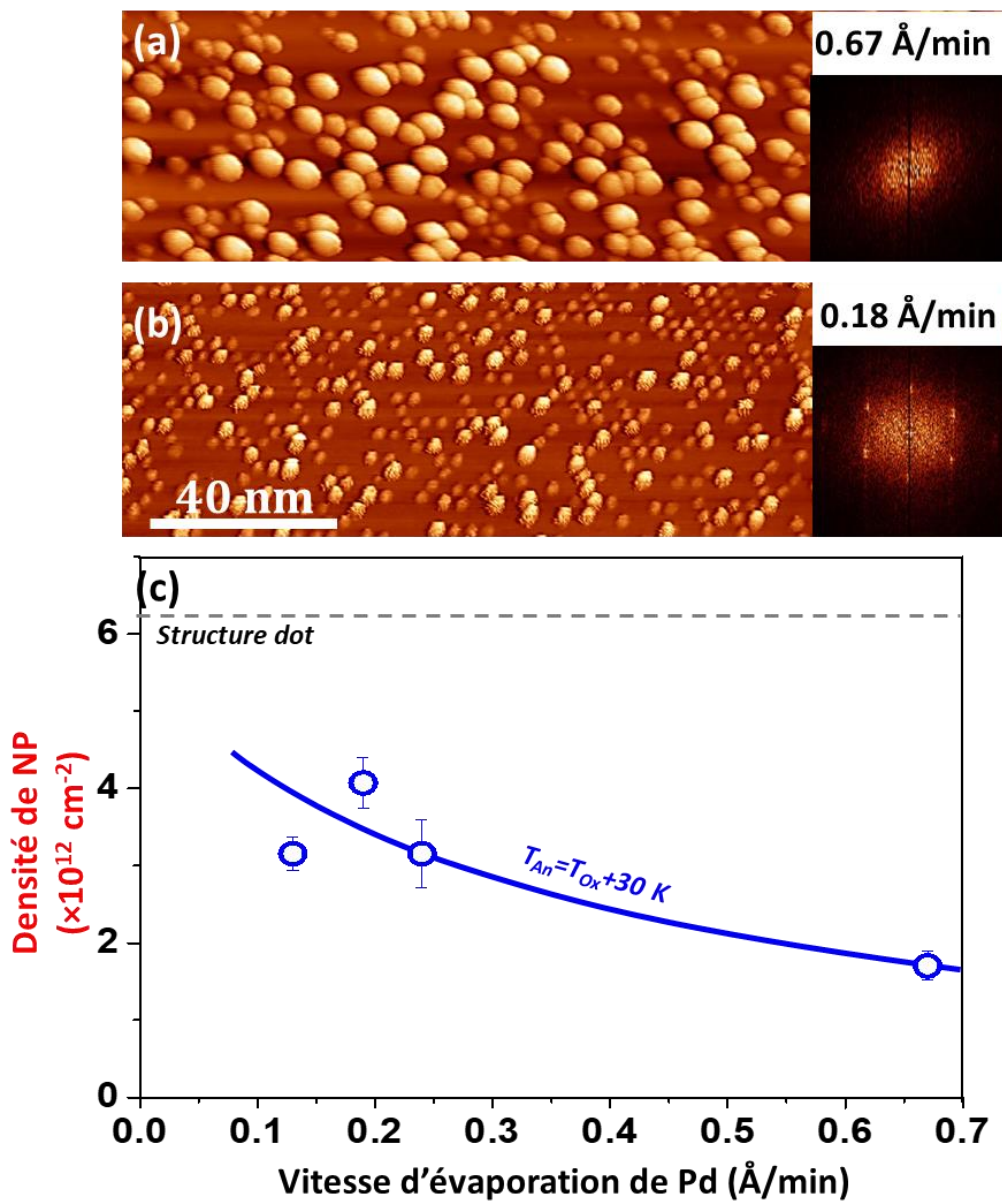


Figure 3-11: Effet de la vitesse d'évaporation du Pd sur la densité et l'ordre des NP sur l' Al_2O_3 élaboré à 1090 K. (a) et (b) : images STM ($60 \times 200 \text{ nm}^2$) d'un dépôt de 0.2 ML de Pd pour des flux de 0.67 et 0.18 Å/min, respectivement. Les FFT des images sont données en insert. (c) Densité de NP en fonction de la vitesse d'évaporation. La densité maximale de la structure dot, de l'ordre de $6.54 \times 10^{12} \text{ NP/cm}^2$ est indiquée par la ligne pointillée.

Les meilleurs paramètres de croissance pour notre substrat sont une température d'oxydation T_{ox} de 1140 K, une dose d'oxygène de $\sim 340 \text{ L}$, une température de recuit T_{an} de 1190 K, pour un flux de Pd de 0.18 Å/min. Pour valider cette recette, nous avons utilisé ce protocole optimisé sur un cristal de $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ neuf fourni par la même entreprise provenant

du même lot. Des NP ordonnées à longue distance ont été obtenues pour 0.2 ML de Pd après seulement cinq cycles de nettoyage, comme le montre la **Figure 3-12**. La densité des NP est légèrement inférieure à celle de l'échantillon précédent. Elle sera probablement améliorée après davantage de cycles de nettoyage.

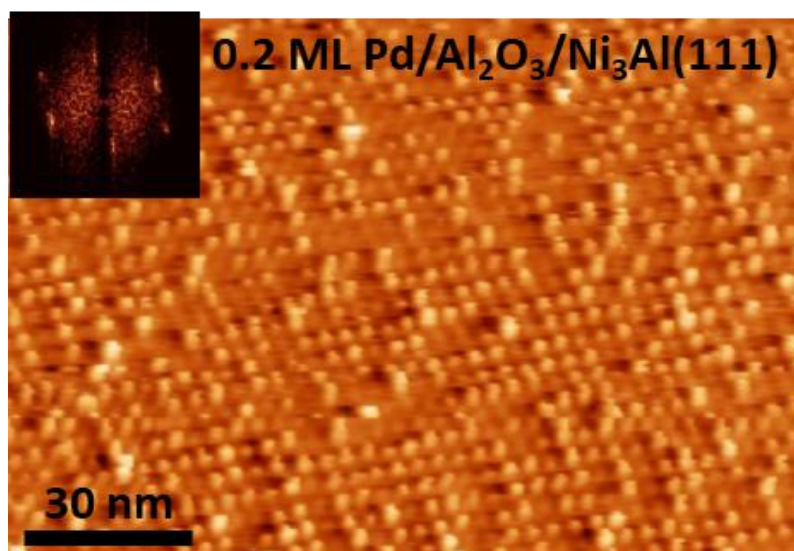


Figure 3-12: Image STM (80 x 150 nm², 1 V et 12 pA) de NP ordonnées à longue distance (avec analyse FFT en insert) pour 0.2 ML Pd déposée obtenue sur un nouvel échantillon après cinq cycles de nettoyage.

3.3.3. Effet de la quantité déposée de Pd

Les images STM de NP de Pd sur Al₂O₃/Ni₃Al(111) correspondant à quatre quantités déposées (0.0025, 0.05, 0.5 et 2 ML) sont présentées sur la **Figure 3-13-a-d** avec leur analyse de Fourier en insert. Pour tous les dépôts de Pd, la nucléation de NP se produit le long de la structure dot, en accord avec la littérature [4], [7], [19]. La densité de NP déduite de la **Figure 3-13-a-d** et des dépôts supplémentaires de 0.01 à 9 ML de Pd sont présentés dans la **Figure 3-13-e**. Pour une très faible quantité de Pd de 0.0025 à 0.01 ML de Pd (correspondant de 0.5 à 2 atomes par site de nucléation), le régime de nucléation de NP est observé (les sites ne sont pas tous occupés). En conséquence, le diamètre des NP est plus grand que celui calculé. Pour les dépôts supérieurs à 0.1 ML (>20 atomes/site), le régime de croissance de NP a lieu (densité stable de NP). La densité de NP est proche de la densité maximale (90% des sites remplis). Nous observons des NP à haute densité et ordonnées à longue distance au-dessus de 2 ML de Pd, alors que des NP à densité plus faible et désordonnées ont été rapportées dans la littérature pour un dépôt de 1.4 ML de Pd [21]. La coalescence a déjà commencé pour un dépôt de 3 ML

de Pd alors que le modèle de demi-sphère la prévoit autour de 6.5 ML, suggérant une plus faible stabilité des NP au-delà d'un dépôt de 2 ML. Pour n'importe quelle quantité de Pd, une distribution bimodale de la hauteur des NP est observée. Pour 2 ML de Pd 30% des NP apparaissent plus hautes. La TF de l'image de la **Figure 3-13-d** montre qu'il reste un degré d'ordre suivant la structure dot (insert gauche sur la **Figure 3-13-d**).

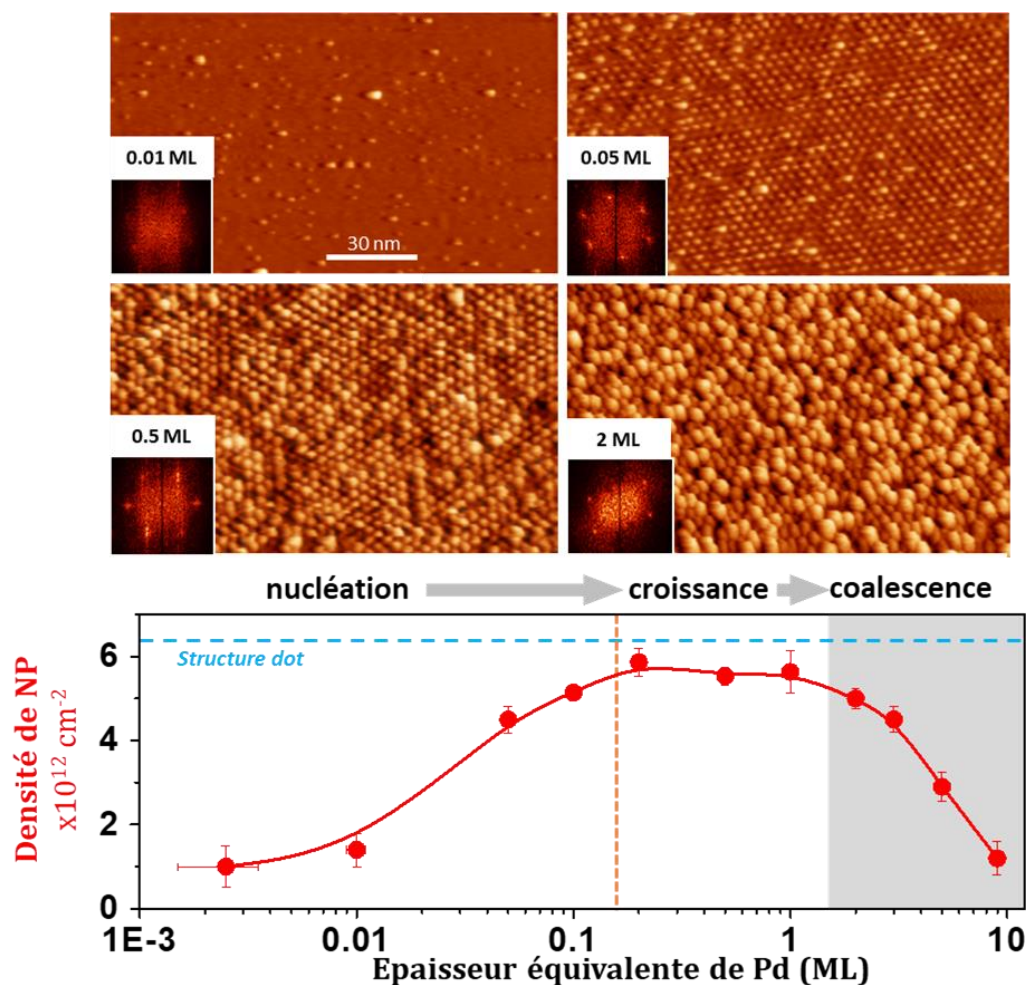


Figure 3-13: Images STM ($140 \times 100 \text{ nm}^2$, 1 V, 12 pA) de NP de Pd déposées sur Al₂O₃/Ni₃Al(111) pour (a) 0.01; (b) 0.05; (c) 0.5 and (d) 2 ML d'épaisseur équivalente de Pd. En insert : transformée de fourrier pour chaque image STM. (d) Un contraste exagéré est utilisé pour mettre en évidence l'ordre des NP de hauteur plus importante. (e) Evolution de la densité de NP en fonction de l'épaisseur équivalente de Pd.

La mesure du diamètre des NP s'est révélée difficile en raison de la forte densité des NP et de la convolution du profil de hauteur par la pointe. Les mesures réalisées sont considérées comme de valeurs supérieures surtout pour les petites NP (**Figure 3-13**).

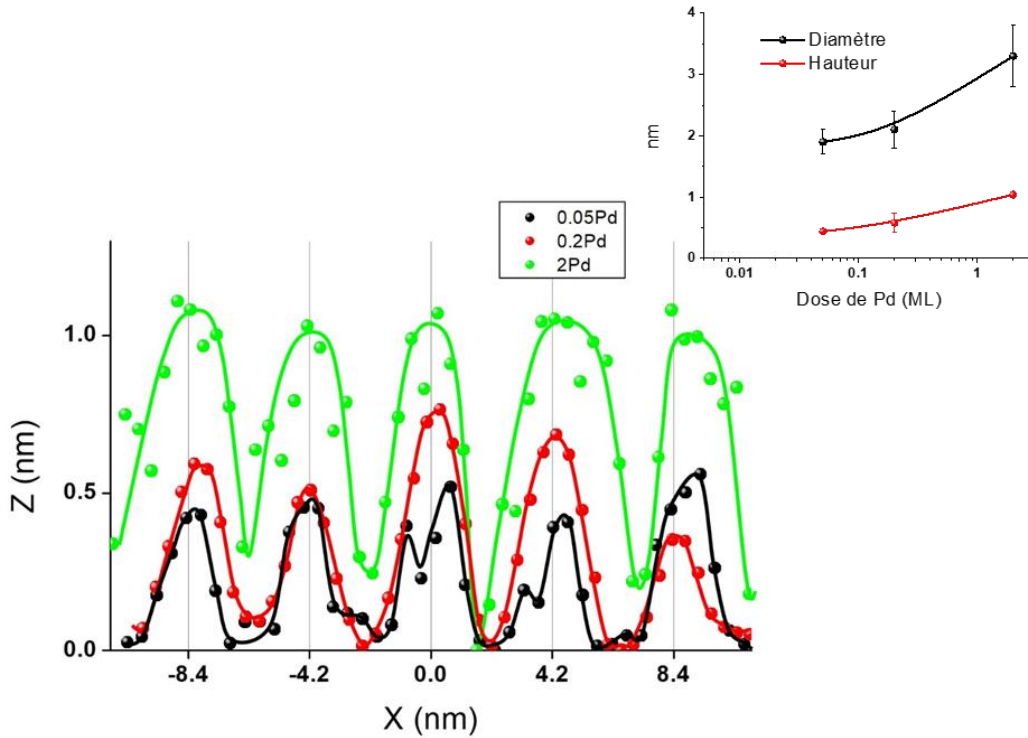


Figure 3-14 : Profil de hauteur de NP de Pd

La mesure de la hauteur des NP se heurte à une difficulté qui est que le passage de la pointe induit une transformation de l'image dont on ne connaît pas l'origine. Une même NP peut apparaître plus haute après ce passage (Figure 3-14). Ce phénomène apparaît surtout pour les grosses NP et est en cours d'étude.

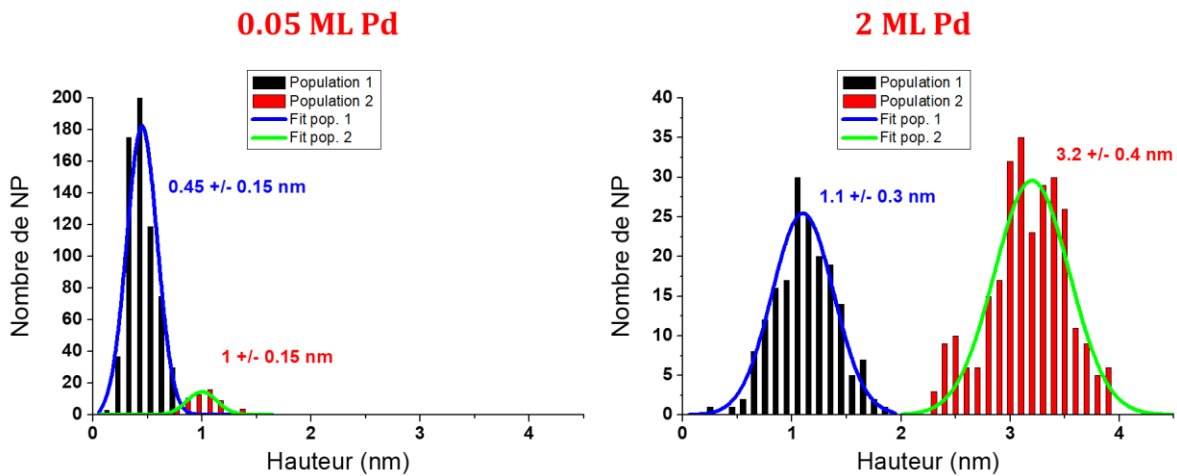


Figure 3-15 : Histogramme de taille de NP de Pd.

3.4. Nanoparticules cœur/coquille Pd/Au

Nous avons réalisé des dépôts d'or sur les réseaux ordonnés de Pd afin d'étudier l'apparition de la résonance plasmon en fonction de la taille des NP cœur/coquille. La méthode de préparation utilisée est celle développée par Hamm et al [17] qui permet l'auto-organisation des NP cœur/coquille. Les agrégats de Pd sont utilisés comme germes pour la croissance de la coquille d'or, l'or ne donnant pas lieu à un réseau ordonné de NP. Deux épaisseurs équivalentes de Pd : 0.2 et 2 ML ont été choisies, sur lesquelles plusieurs épaisseurs d'or ont été déposées. La **Figure 3-16** présente une série d'images STM correspondant aux surfaces de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ recouvertes par des NP de Pd ou de Pd/Au avec une épaisseur de coquille croissante. Un dépôt de 2.8 ML d'or a été réalisé sur 0.2 ML de Pd (**Figure 3-16-b**). Nous observons clairement une augmentation de la taille des NP et une diminution de la densité des NP due par coalescence partielle. Trois autres dépôts de 0.9, 3.6, et 7.6 ML d'or ont été réalisés sur 2 ML de Pd (**Figure 3-16-d-e-et f**). Ces valeurs ont été choisies pour obtenir des épaisseurs de coquille d'or de 1, 3 et 5 ML si la densité des NP reste proche de la valeur maximale autorisée par la structure « dot ». Au-delà de 1 ML d'or déposée sur les cœurs de Pd, nous observons une perte rapide de l'organisation suivant le réseau hexagonal, visible sur la transformée de Fourier de l'image STM (**Figure 3-16-d**) par la disparition des taches de diffraction du réseau hexagonal. La coalescence a déjà démarré pour un dépôt de 3.6 ML et se poursuit au-delà de 7.6 ML d'or (**Figure 3-16-f**).

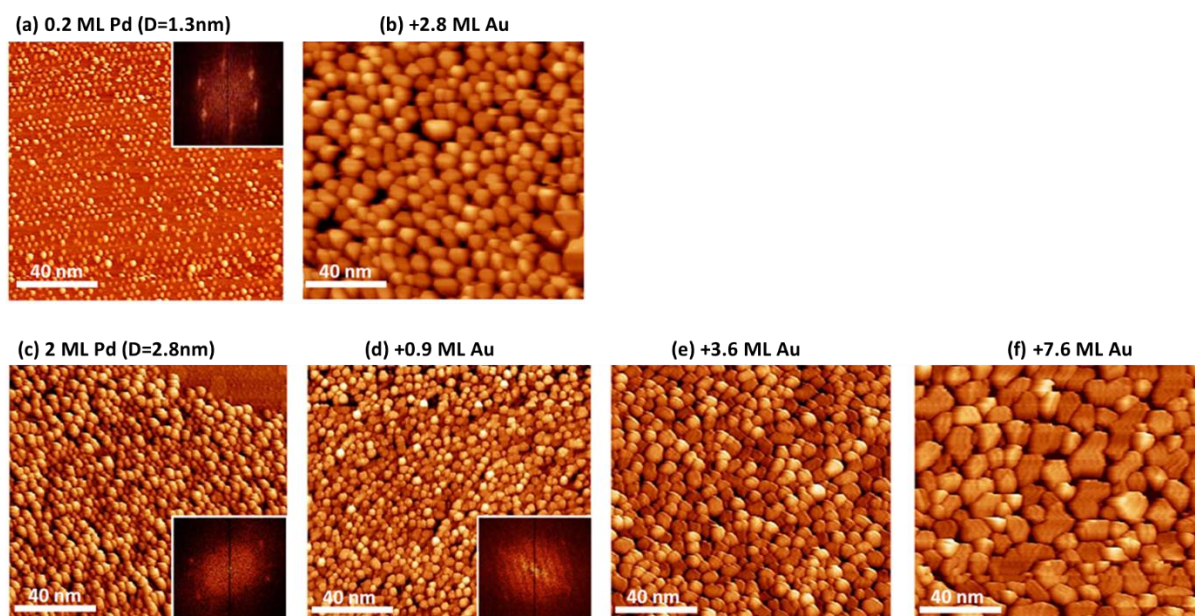


Figure 3-16: Images STM ($120 \times 120 \text{ nm}^2$, 1 V, 12 pA) de cœurs de Pd pour un dépôt de (a) 0.2 ML et (c) 2 ML de Pd et de dépôts d'or de (b) 2.8 ML sur 0.2 ML de Pd et (d) 0.9, (e) 3.6 et (e) 7.6 ML d'or sur 2 ML de Pd. En insert : transformée de Fourier pour les images STM (a), (c) et (d).

L'évolution de la densité de NP Pd/Au déduite des images STM est présentée dans la **Figure 3-17** en fonction de (a) la quantité d'or déposée et (b) l'épaisseur de la coquille d'or déduite en tenant compte de la densité mesurée et (c) une représentation schématique des NP cœur/coquille de Pd/Au. La densité de NP diminue rapidement avec le dépôt d'or (**Figure 3-17-a**). Cet effet a été déjà observé par Hamm et al [17], Marsault et al [21], et Bailly et al [22] sur des NP de Pd de tailles plus petites (0.4 ML de Pd + 0.4 ML d'or). On observe que la pente de diminution de la densité en fonction de la quantité d'or déposée est indépendante de la taille du cœur. En traçant la densité de NP en fonction de l'épaisseur de la coquille, on constate que la densité est pratiquement deux fois plus grande dans le cas des petits cœurs de Pd, ce qui n'est pas surprenant. Compte tenu de la baisse importante de densité, les épaisseurs de coquille sont très différentes de celles calculées pour les grandes épaisseurs (1.1, 4 et 9.2 ML au lieu de 1, 3 et 5 ML).

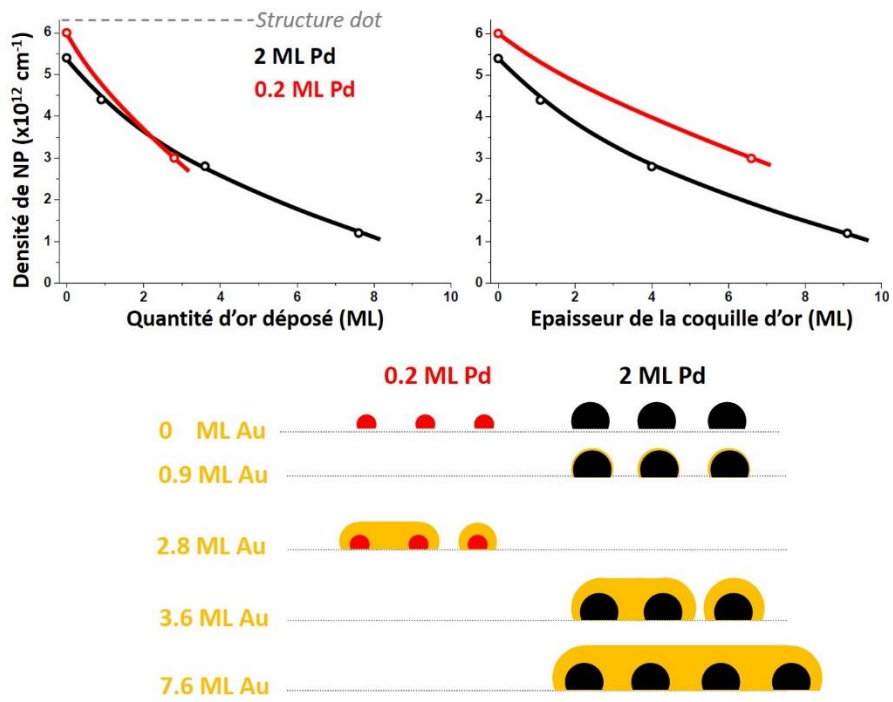


Figure 3-17 : Evolution de la densité de NP Pd/Au en fonction de (a) la quantité d'or déposée (ML), (b) l'épaisseur de la coquille d'or réalisée (ML). Les courbes rouges et noires correspondent à des dépôts de 0.2 et 2 ML de Pd sur l'alumine et (c) représentation schématique des NP cœur/coquille de deux tailles de Pd 0.2 et 2 ML.

3.5. Discussion

3.5.1. Température optimale pour obtenir une couche ordonnée de NP

La nucléation d'un réseau ordonné de NP sur le film d'alumine repose sur le fait que l'énergie d'adsorption est modulée par la contrainte périodique dans le film d'alumine, et présente de faibles maxima sur la structure dot. Cette modulation est insuffisante dans le cas de l'or pour y permettre la nucléation de NP. Les défauts pouvant être le lieu où l'énergie d'adsorption est élevée, il est obligatoire de réaliser un film d'alumine de haute qualité pour obtenir une couche ordonnée. La réalisation de la couche d'oxyde implique des processus complexes, incluant l'interdiffusion des différents types d'atomes (Ni, Al, O) sur plusieurs couches atomiques, dont la ségrégation d'aluminium vers la surface et l'oxydation sélective des atomes d'aluminium. Ces processus nécessitent de casser et reformer des liaisons chimiques et ne peuvent donc aboutir à une couche bien ordonnée qu'à partir d'une température élevée. Le STM montre que c'est la structure « dot », selon laquelle s'ordonnent les NP, qui est dépendante de la température d'oxydation.

Nous avons eu besoin d'une température plus élevée que celle rapportée dans la littérature pour parvenir à un réseau ordonné de NP. C'est l'impossibilité d'obtenir un réseau ordonné à la température d'oxydation standard (1000 K) utilisée dans la littérature [4], [15], [17], [19] qui a motivé l'étude rapportée dans ce chapitre, qui reproduit en partie des résultats de la littérature avec un décalage de température. Nous sommes sûrs de notre mesure de température. Il se peut que la mesure rapportée dans la littérature ne soit pas précise, ou que la température adéquate soit dépendante de l'échantillon, en raison de variations de la stœchiométrie et/ou de la sensibilité de Ni_3Al au mode de préparation. La variation de stœchiométrie a déjà été suggérée [5] pour expliquer la nécessité d'une température de recuit plus grande pour certains échantillons, et le grand nombre de cycles de nettoyage nécessaires pour obtenir un réseau ordonné. Sur ce dernier point, notre échantillon a subi un nombre très élevé de cycles de préparation. Mais nous avons appliqué notre recette optimisée sur un second échantillon provenant du même lot : des NP ordonnées à longue distance ont été obtenues après seulement cinq cycles de nettoyage, ce qui indique que pour des échantillons identiques, le protocole optimisé est rapidement efficace.

3.5.2. Qualité de la couche d'oxyde et défauts non ponctuels

Plusieurs types de défauts non ponctuels ont été observés : (i) des dépressions, (ii) des îlots en forme de gouttes qui sont isolants (présence d'un gap) à un « courant de fuite » près, tous deux insérés dans le film d'alumine contraint « normal », (iii) des terrasses sans contraintes qui sont isolantes également. Les dépressions de 1Å de profondeur observées à basse température d'oxydation pourraient s'expliquer par une inhomogénéité de la couche sous-jacente à la couche d'alumine, qui serait par exemple plus riche en Nickel [2] et qui aurait une conductivité différente. L'augmentation de la température d'oxydation réduit la quantité de dépressions et d'îlots. On peut penser que la température plus élevée agit en favorisant l'interdiffusion des atomes et donc l'homogénéité de la surface sous la couche d'alumine. Par contre l'étendue des terrasses sans contrainte (sur lesquelles le Pd croît de manière « standard » selon un mécanisme d'îlots 2D Stranski Krastanov) ne dépend pas de la température. Ces terrasses révèlent donc des défauts de plus grande ampleur, qui pourraient être liés à une inhomogénéité du substrat de Ni₃Al. On ne sait pas bien où sont les atomes de nickel qui sont en excès par rapport à la stœchiométrie de Ni₃Al une fois que les atomes d'aluminium sont oxydés. Il se peut aussi que les inhomogénéités résultent d'une ségrégation entre atomes de Ni et d'Al pendant le nettoyage préalable à l'oxydation.

L'expérience montre qu'un excès d'oxygène est nécessaire. L'analyse LEED montre une augmentation de l'intensité des spots avec la dose d'oxygène, et la spectroscopie STM met en évidence une diminution du courant tunnel résiduel dans le gap de l'alumine quand la dose passe de 91 à 342 L d'O₂. On peut conclure que la couche d'alumine souffre de lacunes d'oxygène quand la dose est trop faible. Le film d'alumine obtenu à une dose élevée d'O₂ devrait conduire à un meilleur découplage entre les NP et le substrat sous-jacent [23]–[25].

L'augmentation de la densité de NP quand le flux de Pd diminue suggère une limitation cinétique à une bonne répartition des atomes de Pd entre les NP, un effet non linéaire qui amplifierait, à haut flux, les fluctuations de taille.

3.5.3. Défauts ponctuels

Il y a deux sortes de défauts :

- les défauts ponctuels de la structure « network » de la couche d'alumine (**Figure 3-7**). Il n'est pas exclu qu'ils soient liés à la pureté insuffisante de l'oxygène.

- les défauts dans le réseau de NP. Il y en a de deux sortes : les NP manquantes, et la présence de NP d'intensités différentes. Les NP manquantes sont sans doute liées aux défauts ponctuels de la couche d'alumine. En revanche, la présence de particules d'intensités différentes n'est pas simple à expliquer. Il serait surprenant que les particules plus brillantes soient plus grosses que les autres, car elles ont le même rayon de capture d'atomes de Pd que les autres. Leur présence est reliée à une autre observation, qui est encore à expliquer : le premier passage de la pointe STM modifie l'intensité de certaines particules. Il semble donc que le passage de la pointe puisse induire une transformation stable des NP, sans doute à l'interface alumine - palladium. Des expériences complémentaires sont en cours pour comprendre la nature de ce phénomène.

Des dépôts de NP de Pd ont été réalisés sur des films minces d'alumine optimisés. Des réseaux ordonnés de NP de densité proche de celle de la structure dot ($6,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) peuvent être obtenus dans une large gamme de taille de quelques atomes à plus de 500 atomes. A faible quantité de Pd ($< 0.05 \text{ ML de Pd}$), on observe que cette quantité n'est pas suffisante pour remplir les sites de nucléation fournis par la structure dot. Selon la littérature, les sites du réseau de nucléation des NP sont parfaitement remplis autour de $0.05\text{-}0.1 \text{ ML de Pd}$ [21], en accord avec nos résultats. Au-delà de 2 ML de Pd , la densité de NP diminue à cause de la coalescence et les NP sont alors moins ordonnées.

3.6. Conclusion

Ce chapitre est né du fait que nous n'avons pas réussi dans un premier temps à reproduire les résultats de la littérature. De ce fait, nous avons repris tout le processus d'optimisation de la préparation de la couche d'alumine. Il a alors été possible d'obtenir des réseaux ordonnés de NP de Pd et de NP cœur-coquille Pd-Au. Il fallait donc oxyder l'échantillon à température plus élevée que celle indiquée dans la littérature. La raison de cette différence de température reste incertaine. La « délicatesse » des cristaux bimétalliques, peut-être leur stœchiométrie imparfaite, et la complexité des processus en jeu, font que la température optimale semble variable d'un substrat à l'autre. Il reste des questions ouvertes. La plus intéressante semble être l'effet de la pointe sur les NP, que nous allons étudier plus en détail plus tard. Les réseaux de NP obtenus dans la gamme de taille 0.2 - 0.5 ML de Pd répondent bien à notre objectif principal, qui est de présenter une distribution de taille réduite et un ordre satisfaisant pour pouvoir les étudier par des spectroscopies optiques afin d'obtenir des informations complémentaires : sites d'adsorption, propriétés plasmoniques éventuelles dans le cas des cœur-coquille, transferts de charge entre molécules et NP par expériences résolues en temps à l'échelle femtoseconde... Les résultats de ces premières études complémentaires au STM sont présentés dans le **chapitre 4**.

Bibliographie

- [1] G. Sitja, S. Le Moal, M. Marsault, G. Hamm, F. Leroy, and C. R. Henry, "Transition from Molecule to Solid State: Reactivity of Supported Metal Clusters," *Nano Lett.*, vol. 13, p. 1977, 2013.
- [2] S. Vlaic, L. Gragnaniello, S. Rusponi, A. Cavallin, F. Donati, Q. Dubout, C. Piamonteze, J. Dreiser, F. Nolting, and H. Brune, "Interlayer exchange coupling in ordered Fe nanocluster arrays grown on Al₂O₃/Ni₃Al(111)," *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 24, p. 245402, 2014.
- [3] A. Ouvrard project ANR-15-CE09-0007, "L e m o n," pp. 1–30, 2015.
- [4] C. Becker, A. Rosenhahn, A. Wiltner, K. Von Bergmann, J. Schneider, P. Pervan, M. Milun, M. Kralj, and K. Wandelt, "Al₂O₃-films on Ni₃Al(111): a template for nanostructured cluster growth," *New J. Phys.*, vol. 4, no. 111, pp. 75–75, 2002.
- [5] M. Schmid, G. Kresse, A. Buchsbaum, E. Napetschnig, S. Gritschneider, M. Reichling, and P. Varga, "Nanotemplate with holes: Ultrathin alumina on Ni₃Al(111)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 19, pp. 1–4, 2007.
- [6] H.-J. Freund and G. Pacchioni, "Oxide ultra-thin films on metals: new materials for the design of supported metal catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 10, p. 2224, 2008.
- [7] A. Buchsbaum, M. De Santis, H. C. N. Tolentino, M. Schmid, and P. Varga, "Highly ordered Pd, Fe, and Co clusters on alumina on Ni₃Al(111)," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 11, pp. 1–12, 2010.
- [8] L. Gavioli, E. Cavaliere, S. Agnoli, G. Barcaro, A. Fortunelli, and G. Granozzi, "Template-assisted assembly of transition metal nanoparticles on oxide ultrathin films," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 86, no. 3–4, pp. 59–81, 2011.
- [9] U. Bardi, A. Atrei, and G. Rovida, "Initial stages of oxidation of the Ni₃Al alloy: structure and composition of the aluminum oxide overlayer studied by XPS, LEIS and LEED," *Surf. Sci.*, vol. 268, no. 1–3, pp. 87–97, 1992.
- [10] A. Rosenhahn, J. Schneider, C. Becker, and K. Wandelt, "Formation of Al₂O₃-layers on Ni₃Al(111)," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 142, no. 1, pp. 169–173, 1999.
- [11] C. Becker, J. Kandler, H. Raaf, R. Linke, T. Pelster, M. Dräger, M. Tanemura, and K. Wandelt, "Oxygen adsorption and oxide formation on Ni₃Al(111)," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, no. 3, pp. 1000–1005, 1998.
- [12] S. Degen, a. Krupski, M. Kralj, a. Langner, C. Becker, M. Sokolowski, and K. Wandelt, "Determination of the coincidence lattice of an ultra thin Al₂O₃ film on Ni₃Al(111)," *Surf. Sci.*, vol. 576, pp. L57–L64, 2005.
- [13] G. Hamm, C. Barth, C. Becker, K. Wandelt, and C. R. Henry, "Surface structure of an ultrathin alumina film on Ni₃Al(111): A dynamic scanning force microscopy study," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 12, pp. 22–25, 2006.
- [14] G. Barcaro, A. Fortunelli, G. Granozzi, and F. Sedona, "Cooperative phase transformation in Self-Assembled Metal-on-Oxide arrays," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 4, pp. 1143–1146, 2009.
- [15] C. Becker, K. Von Bergmann, A. Rosenhahn, J. Schneider, and K. Wandelt, "Preferential cluster

Bibliographie

- nucleation on long-range superstructures on Al₂O₃/Ni₃Al(1 1 1),” *Surf. Sci.*, vol. 486, no. 1–2, pp. L443–L448, 2001.
- [16] D. Franz, S. Runte, C. Busse, S. Schumacher, T. Gerber, T. Michely, M. Mantilla, V. Kilic, J. Zegenhagen, and A. Stierle, “Atomic structure and crystalline order of graphene-supported Ir nanoparticle lattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 6, pp. 1–5, 2013.
- [17] G. Hamm, C. Becker, and C. R. Henry, “Bimetallic Pd-Au nanocluster arrays grown on nanostructured alumina templates,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 8, p. 1943, 2006.
- [18] Y. Lei, A. Uhl, C. Becker, K. Wandelt, B. C. Gates, R. Meyer, and M. Trenary, “Adsorption and reaction of Rh(CO)₂(acac) on Al₂O₃/Ni₃Al(111),” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 6, pp. 1264–1270, 2010.
- [19] M. Marsault, G. H. A. Wörz, G. Sitja, C. Barth, and C. R. Henry, “Preparation of regular arrays of bimetallic clusters with independent control of size and chemical composition,” *Faraday Discuss.*, vol. 138, p. 407, 2008.
- [20] M. Moors, A. Krupski, S. Degen, M. Kralj, C. Becker, and K. Wandelt, “Scanning tunneling microscopy and spectroscopy investigations of copper phthalocyanine adsorbed on Al₂O₃/Ni₃Al(111),” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 14, pp. 4251–4257, 2008.
- [21] M. Marsault, G. Sitja, and C. R. Henry, “Regular arrays of Pd and PdAu clusters on ultrathin alumina films for reactivity studies,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 48, pp. 26458–26466, 2014.
- [22] A. Bailly, G. Sitja, M. C. Saint-Lager, S. Le Moal, F. Leroy, M. De Santis, C. R. Henry, and O. Robach, “Influence of Palladium on the Ordering, Final Size, and Composition of Pd-Au Nanoparticle Arrays,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 46, pp. 25864–25874, 2017.
- [23] M. Sterrer, T. Risse, U. Martinez Pozzoni, L. Giordano, M. Heyde, H.-P. Rust, G. Pacchioni, and H.-J. Freund, “Control of the Charge State of Metal Atoms on Thin MgO Films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 96107, 2007.
- [24] X. Shao, N. Nilus, and H.-J. Freund, “Crossover From Two- to Three-Dimensional Gold Particle Shapes on CaO Films of Different Thicknesses,” *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, p. 115444, 2012.
- [25] A. Ouvrard, A. Ghalgaoui, C. Michel, C. Barth, J. Wang, S. Carrez, W. Zheng, C. R. Henry, and B. Bourguignon, “CO Chemisorption on Ultrathin MgO-Supported Palladium Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 10, pp. 5551–5564, 2017.

Chapitre 4 : Etude des propriétés structurales et plasmoniques de NP mono et bimétalliques de Pd et Pd/Au

4.1. Introduction

Nous avons discuté dans le **Chapitre 3** de la recette optimisée, notamment en élevant la température d'oxydation, pour obtenir une couche d'alumine ordonnée à grande échelle, nécessaire pour élaborer des réseaux ordonnés de NP de Pd. Nous avons étudié l'effet de la taille des NP de Pd et de l'épaisseur de la coquille d'or sur la densité et l'organisation de NP mono et bimétalliques de Pd et Pd/Au au moyen de la microscopie à effet tunnel (STM). Mais nous n'avons pas obtenu d'information précise sur la forme des nanoparticules en raison de leur très petite taille et de la faible distance entre nanoparticules, qui induisent un effet de convolution très important par la forme de la pointe STM. Selon la littérature, les nanoparticules sont facettées, la forme générale étant proche d'une demi-sphère. Les nanoparticules étant épitaxiées, les plans d'atomes, incluant la facette supérieure, sont d'orientation (111). Les facettes latérales sont alors d'orientation (100). Ce chapitre est consacré à la caractérisation des propriétés structurales et plasmoniques des NP de Pd et Pd/Au. Nous montrerons que la spectroscopie de génération de fréquence somme (SFG) permet de préciser la géométrie des NP de Pd, ainsi que la diffusion d'atomes de Pd dans la coquille d'Or. Pour cela, les NP sont exposées à CO. Les molécules de CO adsorbées NP révèlent la nature des sites disponibles sur les NP au moyen de la spectroscopie vibrationnelle.

Nous étudierons ensuite les propriétés plasmoniques des NP Pd/Au et Pd/Ag à l'aide de la spectroscopie de réflectivité différentielle (DRS). Nous avons mesuré les spectres DRS pendant le dépôt d'or ou d'argent sur les NP de Pd. Les spectres dépendent de l'épaisseur de la coquille et de la taille du cœur. Nous interprétons ces résultats à la lumière des résultats de SFG. En effet, la diffusion du Pd dans la coquille affecte fortement les propriétés plasmoniques des NP cœur/coquille.

4.2. Sonde de la géométrie des cœurs de Pd par spectroscopie SFG

4.2.1. Effet de la taille des NP de Pd

Nous utilisons la spectroscopie SFG dans la gamme spectrale des carbonyles (1800-2160 cm^{-1}) pour sonder la vibration interne du CO adsorbé sur les NP. Une large gamme de pression a été utilisée pour faire varier la couverture en CO de manière à observer des sites plus ou moins liés. A 300 K, jusqu'à 10^{-6} mbar environ, CO est fortement lié, au sens où la couverture de CO reste stable quand la pression de CO est ramenée en dessous des 10^{-10} mbar. Au-delà (jusqu'à 10 mbar dans cette étude), CO peut être adsorbé dans des sites où il est faiblement lié, la population des sites n'étant possible qu'en équilibre avec la phase gazeuse par adsorption/désorption continue. L'ensemble des sites d'adsorption ne peut être observé qu'à haute pression. La spectroscopie de CO a été décrite dans le **paragraphe 2.6**. La nature des sites d'adsorption (ternaires, pontés ou linéaires, terrasses ou arêtes) peut être déduite de la fréquence des bandes de vibration de CO [1]–[3] (**Tableau 4-1**).

La **Figure 4-1** présente les spectres SFG enregistrés sans CO, à 10^{-8} mbar et à 1 mbar de CO, avec leurs ajustements numériques, la contribution non-résonnante (NR) et les bandes de CO déconvoluées, pour différentes tailles de NP correspondant à des épaisseurs équivalentes de Pd de 0.0025, 0.05, 0.5 et 2 ML. Les spectres « sans CO » sont enregistrés après recuit de la surface. On remarque que dans certains cas (**Figure 4-1-b et c**) il restait du CO, ou que CO a eu le temps de se réadsorber. L'observation d'une bande de CO dans le cas de 0.0025 ML de Pd signifie qu'on atteint par SFG une sensibilité de l'ordre de 10^{-5} ML de CO, ce qui est remarquable, et résulte certainement de l'exaltation des champs électromagnétiques au voisinage des NP, qui serait à peu près d'un facteur 30 (l'intensité de SFG dépendant du produit des intensités des deux champs visible et IR). Il se peut aussi que l'hyperpolarisabilité de CO soit plus grande sur de très petites nanoparticules, les plus petites étant en fait des molécules Pd_4CO . Cinq bandes vibrationnelles de CO ont été observées (**Tableau 4-1**). Trois d'entre elles sont attribuées à la liaison du CO sur des sites pontés (bandes orange et magenta de 1900 à 1970 cm^{-1}) et linéaires (bande bleue autour de 2090 cm^{-1}) des facettes (111) et (100) [1], [2]. On ne peut malheureusement pas distinguer les facettes (100) et (111) par l'intermédiaire des sites pontés. Une autre bande (verte) peut être attribuée au CO lié linéairement aux arêtes de NP (2040-2070 cm^{-1}) selon des travaux antérieurs sur NP de Pd sur couche mince de MgO [3]. La présence simultanée de CO ponté et linéaire indique que très certainement une couverture

locale de 0.6 ML est atteinte sur la facette (111) [4], [5]. Sur les facettes (100), la couverture est probablement supérieure à 0.5 ML également [6].

La cinquième bande (bande grise à 2010 cm^{-1}) est en dehors des fréquences correspondant à un site ponté ou linéaire de facette de Pd. On l'observe même après une très faible exposition à CO. D'autre part, nous l'avons observé directement sur l'alumine : nous l'attribuons donc à des défauts de l'alumine, ou à des sites sur l'alumine voisins des NP, puisqu'on l'observe avec une plus grande intensité en présence des NP.

Tableau 4-1 : Fréquences observées dans les spectres SFG des NP de Pd/ Al_2O_3 , comparées aux fréquences observées sur monocristal de Pd (100) et (111), et sur NP épitaxiées sur un film de MgO sur Ag(100).

	Fréquences (cm^{-1})				
	Ternaires	Pontés	Alumine	Arêtes	Linéaires
Pd (111) 0.75 ML	1895				2110
Pd (111) 0.6 ML		1960			2090
Pd (100) 0.5 ML		1955			
NP : facettes à 10^{-8} mbar		1910			
NP : facettes à 1 mbar		1960 à 1970 (suivant la taille)			2090 à 2100 (suivant la taille)
NP : autres sites			2010	2040 à 2060 (suivant la taille)	
NP / MgO / Ag(100)		1880-1990 (suivant pression, taille)		2040 à 2080 (suivant pression, taille)	

L'interprétation des spectres est assez simple : quand les NP sont très petites (0.025 et 0.01 ML de Pd, soit 4 et 10 atomes), la bande observée n'est pas attribuable à une facette (qui serait un losange de 4 atomes et un assemblage en structure hexagonale à 10 atomes, respectivement). La NP grossit donc très rapidement sur 2 plans : un triangle avec un atome sur le dessus (0.025 ML), CO ne pouvant alors s'adsorber que sur des « mini-arêtes », ou un hexagone avec un triangle sur le dessus (0.01 ML). Ce n'est qu'à 0.05 ML de Pd (≈ 20 atomes) qu'il apparaît un peu d'intensité dans les bandes correspondant aux facettes. Les bandes d'arête et de facette deviennent d'intensité équivalente vers 0.2 ML de Pd (50 à 60 atomes par NP). Sur les « grosses » NP (2 ML de Pd, soit >500 atomes), pour lesquelles les sites de facettes prennent nécessairement une taille prépondérante, l'intensité des sites de facette domine largement.

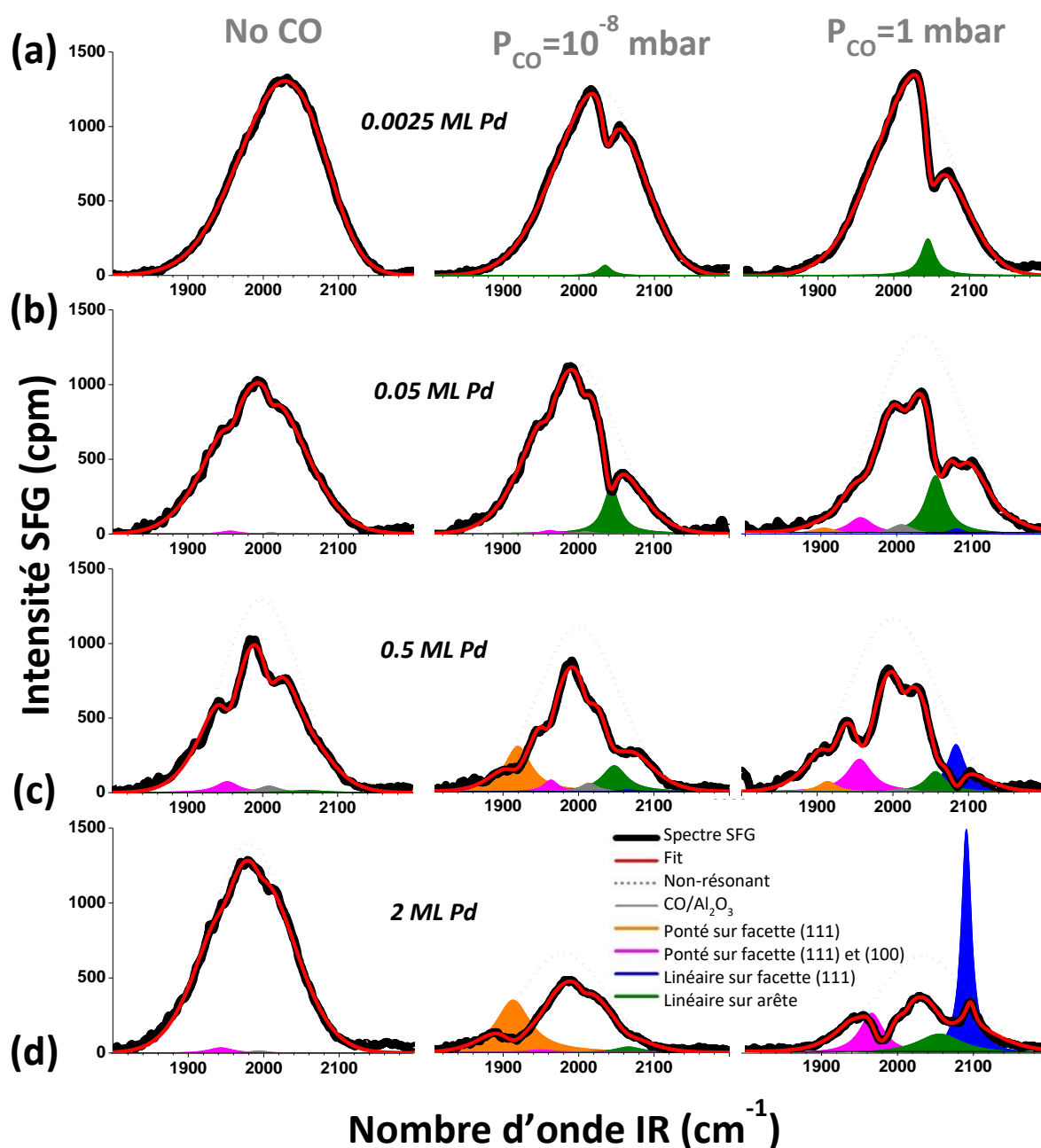


Figure 4-1: Spectres SFG pour des dépôt de Pd de (a) 0.0025, (b) 0.05; (c) 0.5 et (d) 2 ML sans CO et à deux pressions statiques de CO (10^{-8} and 1 mbar). Le signal non-résonant (ligne pointillée grise) et les différentes bandes vibrationnelles interférant dans le spectre SFG ont été déconvoluées. Pour faciliter la lecture de ces données, toutes les intensités de bandes ont été multipliées par un facteur deux sauf les spectres (d) à 1 mbar.

Le **Figure 4-2** montre l'évolution de l'intensité de la réponse non résonante (NR) de SFG dans une gamme de pression de CO allant de 10^{-10} à 10^{-3} mbar pour les différentes épaisseurs équivalentes de Pd étudiées. Le signal NR dépend très peu de la pression de CO, indiquant que les états électroniques responsables du NR ne s'hybrident pas significativement avec les orbitales moléculaires de CO. Il dépend de manière négligeable (inférieure à la précision de

mesure) de la taille des NP. Une forte variation a été observée pour les NP de Pd supportées par un film ultramince de MgO/Ag (100) [3]. Le NR est dû aux états électroniques autour du niveau de Fermi. Son augmentation quand la taille diminue a été attribué dans le cas de MgO à la montée du haut de la bande des électrons d du Pd au-dessus du niveau de Fermi quand les NP deviennent plus petites. Des calculs DFT ont montré qu'elle correspond à l'élongation de la distance Pd-Pd dû au désaccord de maille avec l'oxyde. Elle augmente la densité d'états des niveaux susceptibles de contribuer au NR autour du niveau de Fermi. Cet effet est a priori opposé sur l'alumine et en effet l'intensité NR varie très peu sur l'alumine.

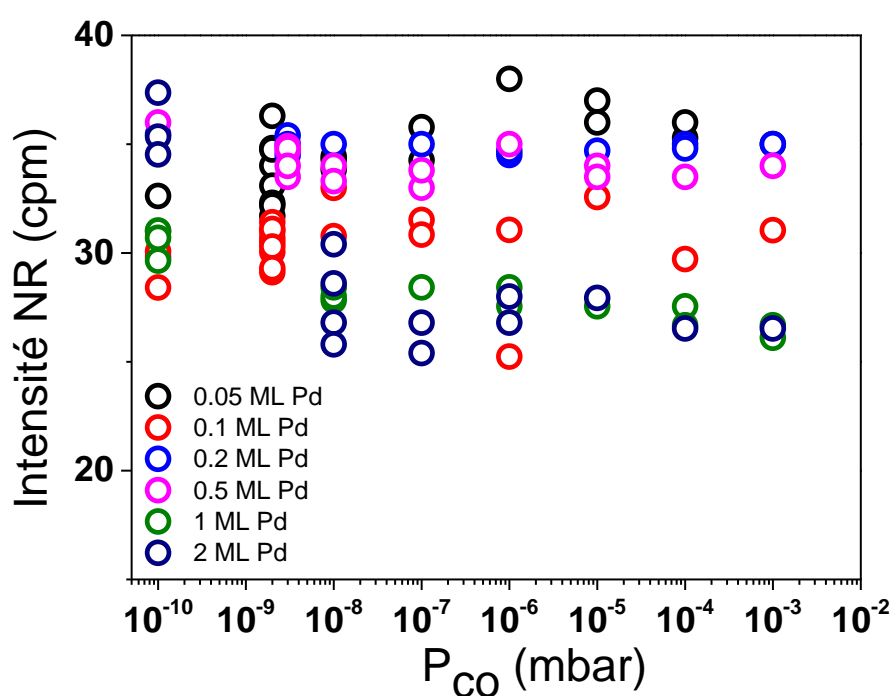


Figure 4-2 : Evolution de l'intensité de la réponse NR de SFG (cpm) enregistré en fonction de la pression de CO (mbar).

4.2.2. Modèles géométriques de NP

Nous avons tenté d'estimer plus quantitativement l'évolution de la forme des NP avec la taille. Pour chaque taille, nous connaissons le nombre moyen d'atomes qui dépend de la quantité de Pd déposée et de la densité de NP. Nous pouvons dessiner différentes formes de NP suivant le nombre de plans atomiques, et pour chaque forme compter les atomes sur les arêtes et les facettes, ainsi que déterminer le « diamètre ». On peut dessiner plusieurs NP pour chaque taille et nombre de plans : nous avons retenu les plus symétriques (Figure 4-3-a). Plus

le nombre de plans est élevé, plus il y a d'atomes sur les arêtes. La proportion d'arêtes dépend fortement du nombre de plans (**Tableau 4-2**).

Tableau 4-2 : (a) Nombre d'atomes par nanoparticule (résultant de la couverture équivalente de Pd et de la densité de NP). (b) Nombre d'atomes d'arête et de facette selon la hauteur de la NP : NP 1 couche (1-L), 2 couches (2-L), 3 couches (3-L), et nombre de couches permettant d'obtenir une forme proche de la demi-sphère (H-S) (voir texte). Les NP ayant une * sont dessinées dans la **Figure 4-3-a**. (c) Diamètres des NP modélisées ($D_{\text{Modèle}}$) et mesurés à partir des images STM (D_{STM}) (**Figure 4-3-b**). Les différentes géométries explorées sont montrées sur le schéma qui suit.

Pd (ML)	Modèle	Atomes par NP	Atomes d'arête (E)	Atomes de facette intérieur (I)	Atomes de facettes	$D_{\text{Modèle}}$ (nm)	D_{STM} (nm)
0.0025	1-L	4	4	0	0	0.688	0.7±0.3
	2-L/H-S *	4	4	0	0	0.550	
0.01	1-L	10	8	2	5	1.100	0.9±0.2
	2-L/H-S *	10	9	0	0	0.825	
0.05	1-L	19	12	7	13	1.375	1.3±0.3
	2-L *	19	15	1	3	1.100	
	3-L/H-S	22	18	0	0	1.100	
0.1	1-L	30	16	14	22	1.788	1.9±0.2
	2-L *	31	21	3	9	1.375	
	3-L/H-S	31	21	2	2	1.375	
0.2	1-L	52	22	30	41	2.338	2.2±0.2
	2-L *	57	31	10	19	1.788	
	3-L/H-S *	58	30	9	12	1.650	
0.5	1-L	127	36	91	109	3.576	2.4±0.3
	2-L	136	51	37	52	2.750	
	3-L *	145	48	34	36	2.476	
	4-L H-S *	128	45	31	23	2.201	
1	2-L	273	74	91	113	3.851	2.8±0.4
	3-L	274	66	72	72	3.301	
	H-S	280	81	51	43	2.750	
2	3-L	577	96	166	164	4.410	3.6±0.5
	8-L H-S *	525	99	121	64	3.026	

Chapitre 4

Quantité de Pd (ML)	0.0025	0.01	0.05	0.1	0.2	0.5	2
Modèle							
1 couche							
2 couches							
3 couches							
4 couches							
5 couches							
6 couches							
7 couches							
8 couches							

On peut comparer le diamètre des modèles avec celui mesuré en STM. D'autre part, on peut comparer la proportion des sites d'arête avec les intensités relatives des sites d'arête et de facette en SFG. La couverture de CO sur les différents sites et la variation de la sensibilité de l'intensité de SFG suivant les sites doivent être prises en compte. Selon la littérature [7], CO sur les sites pontés et linéaires en bord de facette (c'est-à-dire CO lié à un atome d'arête et un ou deux atomes de facette) a une fréquence comparable à ceux situés au centre de la facette (ponté à 1950 et linéaire à 2090 cm^{-1} sur un agrégat de $\text{Pd}_{146}(\text{CO})_{24}$). Nous avons donc compté comme atomes de facette tous les atomes situés à l'intérieur de la facette, et la moitié des atomes des arêtes qui la bordent. Le taux de couverture de CO retenu est de 0.6, car on n'observe jamais la combinaison de sites ternaires et linéaires caractéristique de la saturation de Pd(111) à 0.75 ML. Le même nombre de 0.6 a été retenu pour les facettes (100) [4], [5]. Pour les NP plus petites, nous avons compté 1 CO pour une facette de 3 atomes, 4 CO pour une facette de 7 atomes et 6 CO pour une facette de 12 atomes... La couverture en CO sur les sites d'arêtes est probablement de l'ordre de 0.5 en raison de l'encombrement stérique. On ne connaît pas de cas sur des surfaces de Pd où la couverture de CO atteigne 1.

Pour l'évaluation de l'intensité relative de SFG correspondant à ce décompte de sites, il faut prendre en compte la sensibilité de la SFG à l'orientation de CO, l'intensité de SFG faisant

intervenir le cosinus de l'angle entre la direction du dipôle de CO et le champ électrique des lasers. Nous avons considéré que la direction du champ laser à l'échelle nanométrique est uniforme, ce qui permet de calculer l'orientation de la liaison C-O par rapport à la polarisation du laser incident [8]. La même hypothèse a été faite par le groupe de H-J. Freund [7]. Les molécules de CO liés aux facettes et arêtes latérales sont inclinées de 60° par rapport à la normale de l'échantillon, réduisant de 75% l'intensité du SFG sur ces sites. De plus, la liaison de CO sur les arêtes de la facette supérieure est inclinée de 30° par rapport à la normale en raison de l'encombrement stérique, réduisant ainsi leur sensibilité au SFG de 25%.

En considérant un champ électrique homogène, et en supposant que l'hyperpolarisabilité (réponse SFG) de CO est indépendante du site, on obtient les courbes en trait plein donnant la proportion en SFG des sites d'arêtes selon le nombre de plans des NP (**Figure 4-3-a**). Les courbes en trait pointillé indiquent la proportion de sites d'arêtes en SFG si la couverture de CO était de 0.63 (**Figure 4-3-a**), ce qui illustre la sensibilité à ce paramètre. On voit dans la figure que, comme attendu, le modèle 1-L est incompatible avec les résultats de SFG, car il prévoit une diminution beaucoup trop rapide de la proportion d'arêtes avec l'augmentation de taille. Le modèle 2-L NP convient jusqu'à 0.1 ML de Pd (≈ 30 atomes). Il semble donc que le second plan se développe jusqu'à une taille de 30 atomes avant que le troisième plan ne commence. Les données SFG sont compatibles avec 3 plans pour 0.2 ML de Pd (58 atomes) et pour 0.5 ML de Pd (145 atomes). Ensuite la sensibilité de la SFG vis-à-vis du nombre de plans atomiques diminue. Les intensités relatives de SFG pour 1 et 2 ML de Pd sont en accord avec une forme de demi-sphère facettée.

Dans la **Figure 4-3-a**, la courbe en traits pointillés représente l'ajustement de l'hyperpolarisabilité de CO sur les arêtes pour fitter les valeurs expérimentales à 1 et 2 ML de Pd. Le fit montre que l'hyperpolarisabilité est plus faible d'environ $1/3$ sur les arêtes.

Sur la **Figure 4-3-b**, on compare les diamètres de NP mesurés par STM et estimés géométriquement, en fonction de la quantité de Pd. On a une sensibilité opposée à celle de la SFG : aux petites tailles de NP, le STM ne permet pas de discriminer les différents modèles de NP. En revanche, aux grandes tailles, il a une sensibilité plutôt meilleure, excluant que les particules de 300 et 500 atomes ne soient constituées que de 3 plans atomiques.

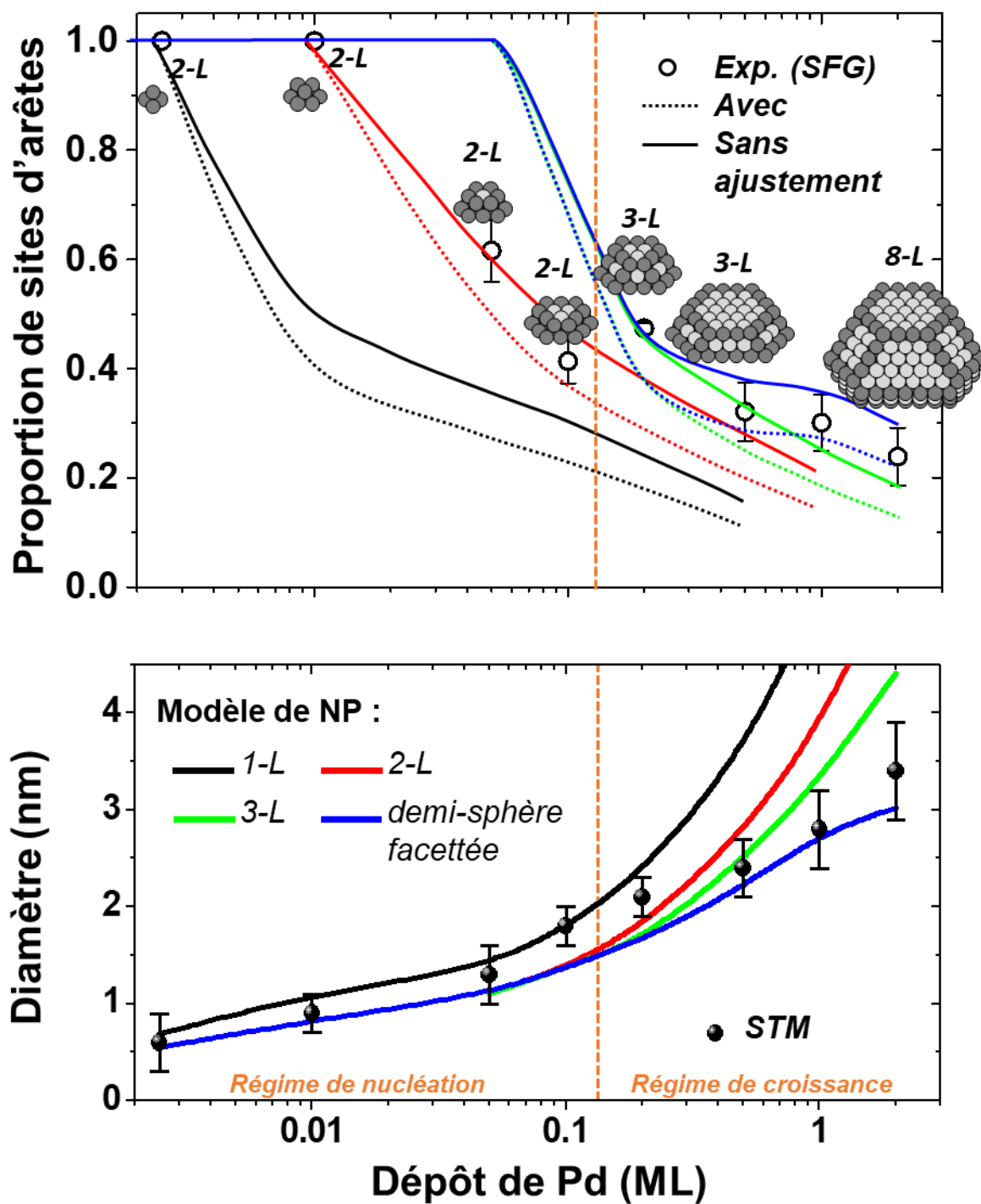


Figure 4-3 : (a) Rapport d'intensité du site d'arête observé par SFG et calculé pour différents modèles géométriques de NP, en fonction de la quantité déposée de Pd. Le champ laser est considéré homogène et la couverture de CO est fixée à 0.6 sur les facettes (100) et (111) et à 0.45 ± 0.1 sur les sites d'arêtes. Les modèles correspondant au meilleur accord avec les mesures SFG sont représentés. (b) Diamètre des NP observé par STM incluant la convolution pointe/surface, comparé à celui déduit des différents modèles géométriques (Tableau 4-2).

4.2.3. Discussion

Les résultats essentiels sont la très grande sensibilité de la SFG pour les très petites NP, et le fait qu'elle donne des informations exploitables sur le rapport entre l'occupation des sites d'arêtes et de facettes, surtout pour les petites tailles. La sensibilité de détection de CO est améliorée de trois ordres de grandeur par rapport aux monocristaux de Pd et Pt. C'est ce qui permet de la mettre en œuvre dans le cas extrême de NP de quelques atomes. La grande densité de NP contribue aussi à la sensibilité par rapport à d'autres substrats comme MgO. La SFG se révèle beaucoup plus sensible à la forme des NP que le STM pour les très petites tailles, permettant d'affirmer qu'il n'y a de vraies facettes qu'à partir d'une taille de 50 atomes environ.

La bande de CO à $\sim 2010 \text{ cm}^{-1}$ reste non identifiée. Il faut noter que cette fréquence a aussi été observée très faiblement sur l'alumine en l'absence de NP, suggérant qu'il s'agit d'un site de défaut de l'alumine, ou d'un site sur l'alumine localisé à la frontière entre NP et oxyde, car il semble bien que la bande soit plus intense en présence des NP.

Il ne peut être exclu qu'à haute pression de CO, la couverture élevée sur la NP modifie sa forme d'équilibre comme cela a déjà observée sur des particules d'or par le groupe de C. R. Henry.

En conclusion, nous avons utilisé la microscopie STM et la spectroscopie vibrationnelle SFG pour étudier la géométrie de NP de Pd pour une large gamme de taille de $\approx \text{Pd}_{500}$ jusqu'à $\approx \text{Pd}_4$. Les NP croissent sur la superstructure « dot » de l'oxyde. La géométrie des NP peut être sondée en utilisant la spectroscopie vibrationnelle de CO adsorbé, grâce aux intensités relatives de sites de facettes et d'arêtes. La SFG démontre une sensibilité très élevée qui permet d'étudier des NP ne contenant que quelques atomes. Le fait de pouvoir sonder la géométrie et les sites d'adsorption sur de très petits agrégats est d'une grande importance pour comprendre les interactions entre molécules et nanoparticules dans la gamme de taille inférieure à ≈ 100 atomes, où la structure électronique des NP devient plus caractéristique d'une molécule que d'un solide, et où le groupe de Henry a observé de grandes fluctuations de l'énergie d'adsorption en fonction du nombre d'atomes. Ceci concerne les mécanismes à l'œuvre dans les réactions chimiques catalysées par des NP métalliques aussi bien que l'électronique moléculaire, où les NP et les molécules seraient combinés pour former des architectures hybrides. Dans ce qui suit nous allons sonder à l'aide de la SFG des NP cœur/coquille Pd-Au pour plusieurs épaisseurs de coquille, pour étudier les propriétés structurales de ces NP.

4.3. Etude structurale de l'interface de NP Pd/Au par SFG

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'effet de l'épaisseur de la coquille d'or sur les propriétés structurales des NP. Trois dépôts de 0.9, 3.6, et 7.6 ML d'or réalisées sur 2 ML de Pd, qui devraient donner lieu à des épaisseurs de coquilles de 1, 3 et 5 ML dans l'hypothèse où la densité de NP ne serait pas affectée par la croissance de la coquille, ont en fait conduit à des épaisseurs de coquille d'or de 1, 4 et 9 ML, en raison de la diminution de densité induit par la diffusion et la coalescence partielle des NP (il a en effet été observé dans le **chapitre 3** que les tailles du cœur de Pd et de la coquille d'or influent sur la densité et l'ordre à grande échelle).

Dans la littérature, ont été rapportées des expériences d'adsorption et d'oxydation de CO sur des monocristaux bimétalliques AuPd(100) [9], d'adsorption sur des particules AuPd sur une couche mince de différents oxydes [2], et d'adsorption et oxydation sur des nanoparticules AuPd sur film d'alumine [10]. Ces expériences montrent que l'adsorption aussi bien que l'oxydation conduisent à une ségrégation d'atomes de Pd vers la surface. En particulier les sites d'arête sont occupés préférentiellement par des atomes de palladium. L'absence de la bande de CO en site ternaire montre que la ségrégation ne conduit pas à un film continu de Pd, ni à des domaines de Pd. Alors que, dans les expériences décrites dans la littérature, le cristal et les NP étaient des alliages, dans ce travail nous déposons d'abord le germe de Pd, puis la coquille d'or, de sorte qu'en l'absence complète de ségrégation on ne devrait observer que CO sur des atomes d'or. Notre expérience permet de doser le rapport entre atomes de Pd et d'Au. Nous avons déposé des proportions Au : Pd = 2 : 0.9, 2 : 3.6, 2 : 7.6, qui correspondraient à des alliages Pd_{0.69}Au_{0.31}, Pd_{0.36}Au_{0.64}, Pd_{0.21}Au_{0.79}, si le Pd et l'Au inter-diffusaient de manière homogène. La spectroscopie vibrationnelle est bien adaptée pour sonder la ségrégation, car CO adsorbé à des fréquences différentes sur le Pd et l'Au.

Le **tableau 4-3** montre les fréquences observées dans la littérature. On n'observe que les sites pontés de Pd entre 1930 et 1965 cm⁻¹ comme sites typiques de facettes de Pd. Les autres sites liés au Pd correspondent à des atomes isolés de Pd, soit sur les facettes, soit sur les arêtes, à des fréquences inhabituelles pour le Pd (2070, 2083 cm⁻¹). L'énergie de liaison sur les atomes de Pd isolés est plus petite sur les arêtes que sur les facettes : ces sites sont peuplés à pression plus élevée sur les arêtes que sur les facettes. Enfin, CO sur Au est observé vers 2110 cm⁻¹, seulement à très haute pression de CO, ce qui s'explique par la faible énergie d'adsorption de CO sur Au.

4.3.1. Effet de l'épaisseur de la coquille et de la pression de CO

Les spectres SFG et leurs déconvolutions sont présentés dans la **Figure 4-4**, pour des pressions de CO de 10^{-6} , 10^{-4} , 10^{-3} et 1 mbar, pour un cœur de Pd d'épaisseur équivalente de 2 ML et pour les trois épaisseurs de coquille d'or de 1, 4 et 9 ML. Les expériences SFG ont été réalisées à 300 K. Dans la figure, à chaque type de site, caractérisé par sa fréquence, correspond une couleur spécifique : (i) orange → site ponté sur atomes de Pd ($\approx 1960 \text{ cm}^{-1}$), (ii) Cyan → sites linéaires sur atome isolé de Pd sur facette ($2040\text{-}2070 \text{ cm}^{-1}$), (iii) Vert → sites linéaires sur atome isolé de Pd sur arête ($\approx 2080 \text{ cm}^{-1}$) et (iv) jaune → site linéaire sur atome d'Au ($\approx 2110 \text{ cm}^{-1}$). La présence de quelques raies parasites en dessous de 2000 cm^{-1} est due à l'absorption du laser IR par l'eau atmosphérique, qui n'est pas toujours parfaitement compensée par notre logiciel, en particulier dans les **Figures 4-4-b-c-f et i**.

Tableau 4-3 : Fréquences de CO adsorbé sur NP cœur coquille. Comparaison avec les fréquences de la littérature [2], [9], [10]

Fréquences (cm^{-1})	CO-site ternaire de Pd		CO-site ponté de Pd	Alumine	CO-atome de Pd isolé	CO-atome de Pd isolé sur arête	CO-Au
Littérature	-		1930, 1953, 1965	-	2070	2083	2105-2115
Ce travail	-		1960	2010	2040-2060	2080	2110

Spectres à 10^{-6} mbar. A cette pression, on ne peut pas observer CO sur l'or, car il est trop peu lié. Pour qu'il soit observable, il faut maintenir une couverture suffisante en CO, donc que le temps de séjour de CO soit plus grand que le temps moyen entre deux collisions de CO gazeux : il s'avère qu'une pression supérieure à 10^{-3} mbar est nécessaire. Pour une épaisseur de coquille de 1 monocouche d'or (**Figure 4-4-a**), on observe trois bandes rapportées dans la littérature : celle des sites pontés sur Pd, celles des sites linéaires sur atome isolé de Pd (facette et arête) : la coquille n'est donc pas constituée exclusivement d'atomes d'or, ce qui prouve que les atomes de Pd et d'Au interdiffusent. L'intensité des bandes est nettement plus faible, et la fréquence des sites pontés de Pd est décalée vers le bleu de 1915 à 1960 cm^{-1} , en comparaison avec les spectres sur NP de Pd. En outre, une autre bande peu intense est présente à la fréquence de 2010 cm^{-1} . Nous l'avons aussi déjà observée sur les particules de Pd nues, et sur alumine. Nous l'attribuons donc à CO sur défaut de l'alumine, ou à CO adsorbé sur alumine au voisinage de la NP.

Lorsque l'épaisseur de la coquille d'or est augmentée à 4 ML (**Figure 4-4-b**), nous observons que l'adsorption de CO sur les NP est nettement plus faible. Seule subsiste (à peine) les bandes à 1960 et 2080 cm^{-1} . Ces bandes deviennent immesurables pour une épaisseur d'or

de 9 ML (**Figure 4-4-c**) : on peut en conclure que l'inter-diffusion de Pd et d'Au ne permet pratiquement pas aux atomes de Pd d'atteindre la surface d'une coquille d'or de 4 couches à cette pression.

Spectres à 10^{-4} mbar. Lorsque la pression est augmentée à 10^{-4} mbar de CO (**Figure 4-4-d-e et f**), nous observons pour une coquille d'or de 1 ML d'or (**Figure 4-4-d**) que toutes les bandes présentent une augmentation importante en intensité. Pour 4 ML d'or, les bandes de tous les sites diminuent fortement comme pour 10^{-6} mbar (**Figure 4-4-e**), mais elles sont bien présentes, contrairement à la pression de 10^{-6} mbar : CO favorise bien la ségrégation d'atomes de Pd à la surface. Par contre toutes les bandes disparaissent complètement pour une épaisseur d'or de 9 ML (**Figure 4-4-f**), sauf la bande des atomes de Pd isolés sur arête, qui apparaît avec une intensité très faible et une fréquence plus faible (en raison de l'absence du couplage dipolaire, la couverture de CO étant très faible). Aucune bande caractéristique de l'adsorption de CO sur l'or n'est observée à 10^{-4} mbar.

Spectres à 10^{-3} mbar. On observe que les bandes de CO sur atome isolé de Pd sur facette se renforcent et cette fois restent bien visibles, non seulement pour 4, mais aussi pour 9 ML d'or (**Figure 4-4-g-h et i**), confirmant que l'adsorption de CO favorise la ségrégation de Pd vers la surface. Ces bandes sont maintenant plus intenses que celle des sites pontés de Pd et du site linéaire sur atome de Pd isolé sur arête, et elle reste la seule présente pour les coquilles de 9 ML d'Au.

Spectres à 1 mbar. Pour la coquille de 1 ML d'or (**Figure 4-4-j**), la bande de CO sur les atomes de Pd d'arête est devenue dominante. Elle perdure avec une intensité comparable sur les coquilles de 4 ML d'or. Cela correspond aux observations rapportées dans la littérature pour les NP d'alliage. On peut conclure que cette pression est suffisante à la fois pour accroître le nombre d'atomes de Pd à la surface, et pour permettre de peupler les sites les moins liés (les sites d'arête étant moins liés à CO que les sites linéaire de facette [10]). Sur la coquille de 9 ML, on voit maintenant plusieurs bandes : celles de CO sur atome de Pd isolé sur arête et sur facette, et celle de CO sur l'or, ce qui indique que la ségrégation de Pd se produit même à travers 9 couches atomiques, mais de manière limitée.

Il faut se garder d'interpréter les intensités relatives des différentes bandes de la **figure 4-4** de manière quantitative : d'une part l'hyperpolarisabilité de CO peut dépendre intrinsèquement du site, d'autre part les intensités dans les ailes du profil du laser IR sont expérimentalement imprécises. Des fluctuations de la fréquence du laser se produisent au cours

des expériences, pouvant mettre les fréquences extrêmes du spectre en dehors de la zone où elles sont mesurables : c'est typiquement le cas de la **figure 4-4-k**, où la bande de CO sur Au n'apparaît pas, très probablement pour cette raison. Enfin, le traitement numérique des bandes d'absorption par H₂O atmosphérique n'a pas été complètement satisfaisant dans le cas de la coquille de 9 ML (**Figure 4-4-c-f et i**). Cela se produit quand le délai IR-visible n'est pas adéquat. Par contre, on peut comparer les intensités d'une même bande entre plusieurs spectres. Ainsi l'intensité de la bande des sites de Pd sur les arêtes est du même ordre de grandeur pour les coquilles d'une et quatre couches d'or, alors qu'elle est beaucoup plus faible pour la coquille de quatre couches d'or, ce qui suggère que la coquille de 4 couches est traversée facilement par les atomes de Pd.

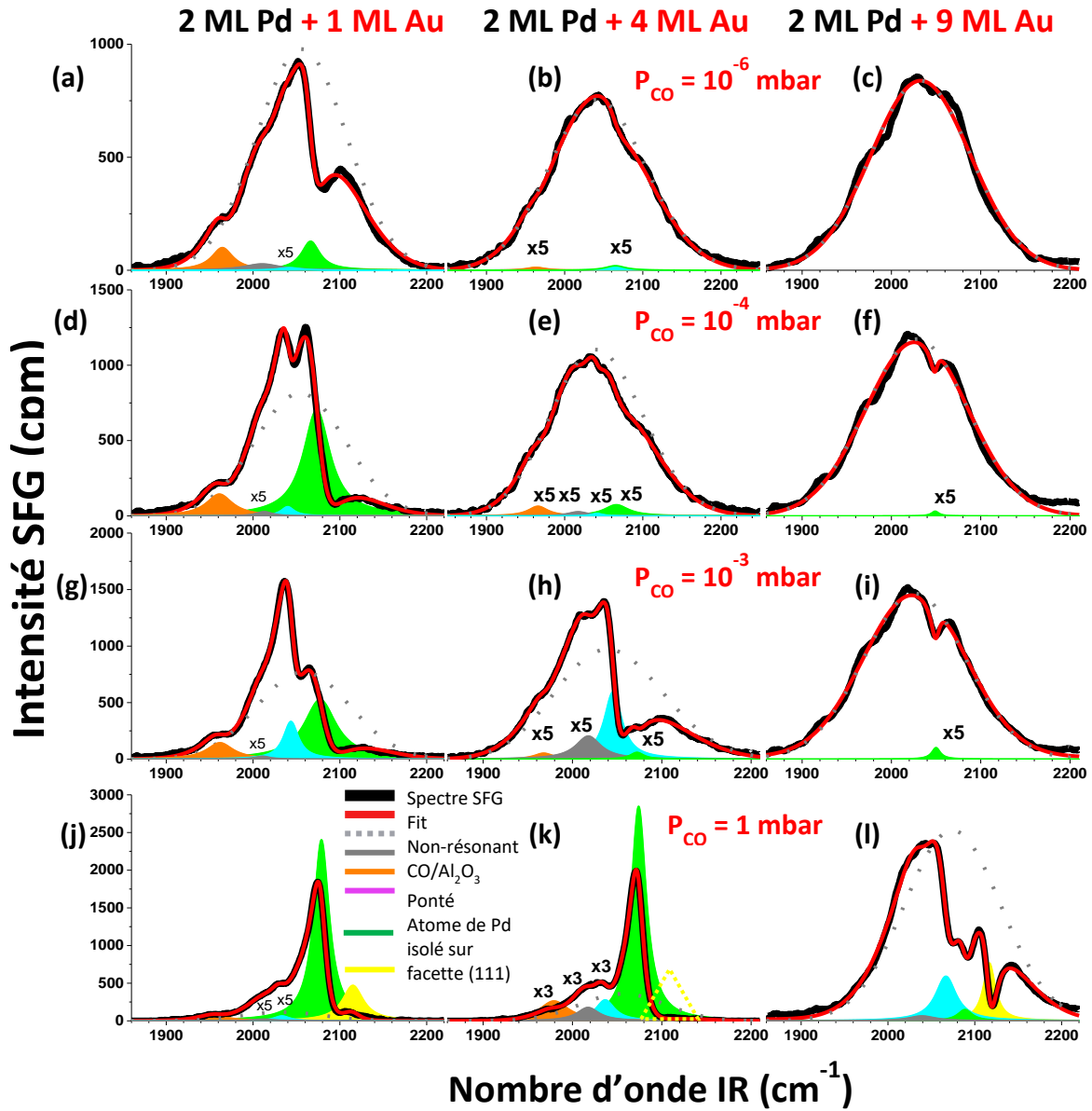


Figure 4-4 : Spectres SFG déconvolués de NP AuPd composées d'un cœur de Pd (2 ML) et d'une coquille de (a, d, g, j) 1 ML d' Au, (b, e, h, k) de 4 ML d' Au et (c, f, i, l) de 9 ML d' Au pour 4 pressions de CO : 10^{-6} , 10^{-4} , 10^{-3} , et 1 mbar. L'absence de la bande CO-Au sur la figure (k) est dû à une mauvaise position du laser IR qui ne recouvre pas bien la bande.

4.3.2. Transition de phase au-delà de 10^{-3} mbar

Nous avons étudié plus particulièrement la réversibilité de la ségrégation de CO induite par adsorption de CO sur NP. La **Figure 4-5** montre une série de cinq spectres SFG de CO sur des NP de Pd + 1 ML d'or de 10^{-6} à 1 mbar. A 10^{-6} mbar, CO se trouve principalement dans les sites pontés de facette et linéaires d'arête. Lorsque la pression de CO augmente de 10^{-6} à 10^{-4} mbar, la bande de CO sur atome isolé de Pd sur arête d'or à 2080 cm^{-1} devient dominante (**Figure 4-5-b**). Le retour à 10^{-6} mbar permet l'obtention du même spectre qu'au départ, indiquant la réversibilité du processus de ségrégation entre 10^{-6} et 10^{-4} mbar. Ce changement est réversible.

Par contre, si la pression de CO atteint 10^{-3} mbar, l'intensité de la bande des sites de Pd isolé sur facette ($\approx 2060\text{ cm}^{-1}$) augmente très fortement (**Figure 4-5-c**). A 1 mbar, la bande des sites d'atomes de Pd isolés sur facette d'or (2060 cm^{-1}) devient non-mesurable tant la bande à 2080 cm^{-1} est forte (**Figure 4-5-d**). On observe également la bande de CO/Au. Le retour à 10^{-6} mbar donne un spectre différent du spectre initial, caractérisé par une intensité beaucoup plus forte de la bande de CO sur atome de Pd isolé sur facette (**Figure 4-5-e**). La bande des sites d'arête a beaucoup diminué, ce qui n'indique pas que les sites aient disparu, mais qu'ils ne sont plus occupés. La ségrégation de Pd dans la coquille d'or atteint donc un niveau irréversible à température ambiante. Il est néanmoins possible de revenir à l'état initial des NP en les chauffant à 250 °C pendant 2 min (sans CO). Ceci permet de désorber complètement le CO, et de donner de la mobilité aux atomes de Pd. Ensuite en réintroduisant CO dans l'enceinte, le même spectre que sur la **Figure 4-5-a** est réobtenu à 10^{-6} mbar. Le même comportement, montrant une transition entre une ségrégation réversible/non-réversible au-dessus de 10^{-4} mbar, a été observé pour les deux autres épaisseurs de coquilles étudiées (4 et 9 ML d'or). Ces résultats montrent que la ségrégation de Pd coûte de l'énergie, compensée dans le sens volume \rightarrow surface par l'énergie gagnée par interaction avec les molécules de CO. L'état obtenu n'est pas stable en l'absence de CO, mais métastable. Chauffer à 250 °C (ce qui fait désorber CO) permet l'inter-diffusion dans le sens surface \rightarrow volume. Il est probable que la plus forte liaison du Pd avec l'alumine est le moteur de cette « inter-diffusion inverse ». Il n'est pas possible avec l'expérience de SFG de savoir s'il y a ségrégation de Pd sans CO. Il est connu que c'est l'or qui ségrège sur la surface des alliages Pd-Au.

2 ML Pd + 1 ML Au

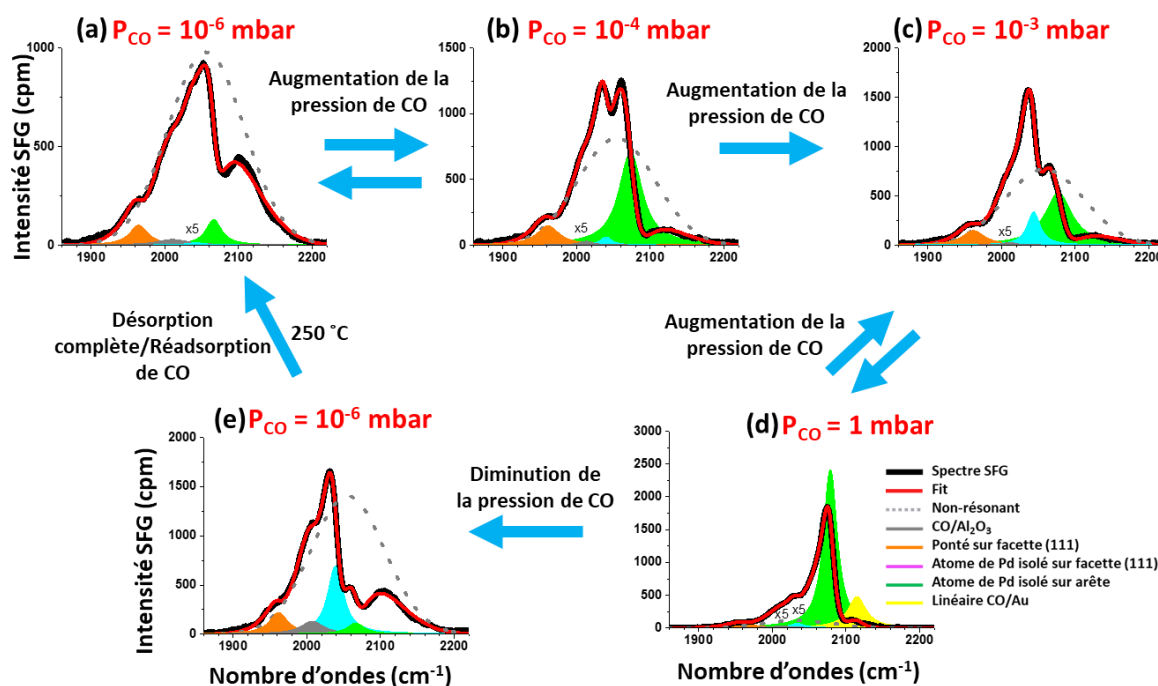


Figure 4-5 : Séries de spectres SFG déconvolués de NP Pd/Au de 2 ML de Pd + 1 ML Au à 300 K: (a) 10^{-6} mbar, (b) 10^{-4} mbar, (c) 10^{-3} mbar, (d) 1 mbar, où la pression de CO est augmentée séquentiellement, et (e) après une diminution de pression à 10^{-6} mbar. Il faut chauffer à ≈ 550 K pour retrouver le spectre initial (a).

4.4. Propriétés plasmoniques des NP cœur/coquille

Les études par SFG ont montré que lors de la croissance de la coquille d'or, le Pd diffusait à travers la coquille en formant un alliage Pd/Au à la surface pour les faibles épaisseurs de coquille (≤ 3 ML) et seulement à l'interface pour les coquilles plus épaisses (> 3 ML). La présence d'un alliage à l'interface cœur/coquille et dans la coquille devrait moduler fortement les propriétés plasmoniques de la coquille. Nous avons donc sondé la réponse plasmon des NP cœur/coquille Pd/Au (et Pd/Ag) dans le but de déterminer la composition Pd:Au (ou Ag) permettant d'optimiser la réponse plasmonique. Ces études ont été menées par DRS pendant la croissance d'or ou d'argent sur les NP de Pd de différentes tailles et pour des épaisseurs équivalentes déposées d'Au (ou Ag) de 0 à 3 nm au-delà de la coalescence.

4.4.1. Cas des NP PdAu

La **Figure 4-6** montre trois séries de spectres DRS enregistrés pendant la croissance de l'or sur trois tailles de cœurs de Pd de 0.9, 1.8 et 2.9 nm de diamètre correspondant à des dépôts de 0.05, 0.2 et 2 ML de Pd. Les spectres DRS présentent deux caractéristiques communes aux

3 séries : une bande positive à une énergie inférieure à 2.5 eV qui se déplace vers le rouge quand la taille de la coquille augmente, et 2 bandes négatives à 2.8 et ≥ 4.5 eV qui grandissent toutes avec la quantité d'or déposée. La bande positive est dans la gamme de fréquence attendue pour la résonance plasmon de l'or, tandis que les autres bandes sont attribuées aux transitions interbandes de l'or, dont l'intensité augmente continûment avec la quantité d'or.

Pour les plus petits cœurs de Pd (0.05 ML), présentés sur la **Figure 4-6-a**, l'attribution d'une ou deux bandes plasmons n'est pas possible sans une analyse quantitative qui est en cours. On remarque que la coalescence se traduit par une inversion de l'évolution du spectre dans la région attendue pour les plasmons (autour de 2 eV) : l'intensité diminue avant la coalescence et augmente ensuite. On observe que les transitions interbande augmentent avec la dose d'or déposée.

Les spectres DRS enregistrés sur des cœurs de 0.2 et 2 ML de Pd montrent un comportement similaire avec la dose d'or (**Figure 4-6-b et c**).

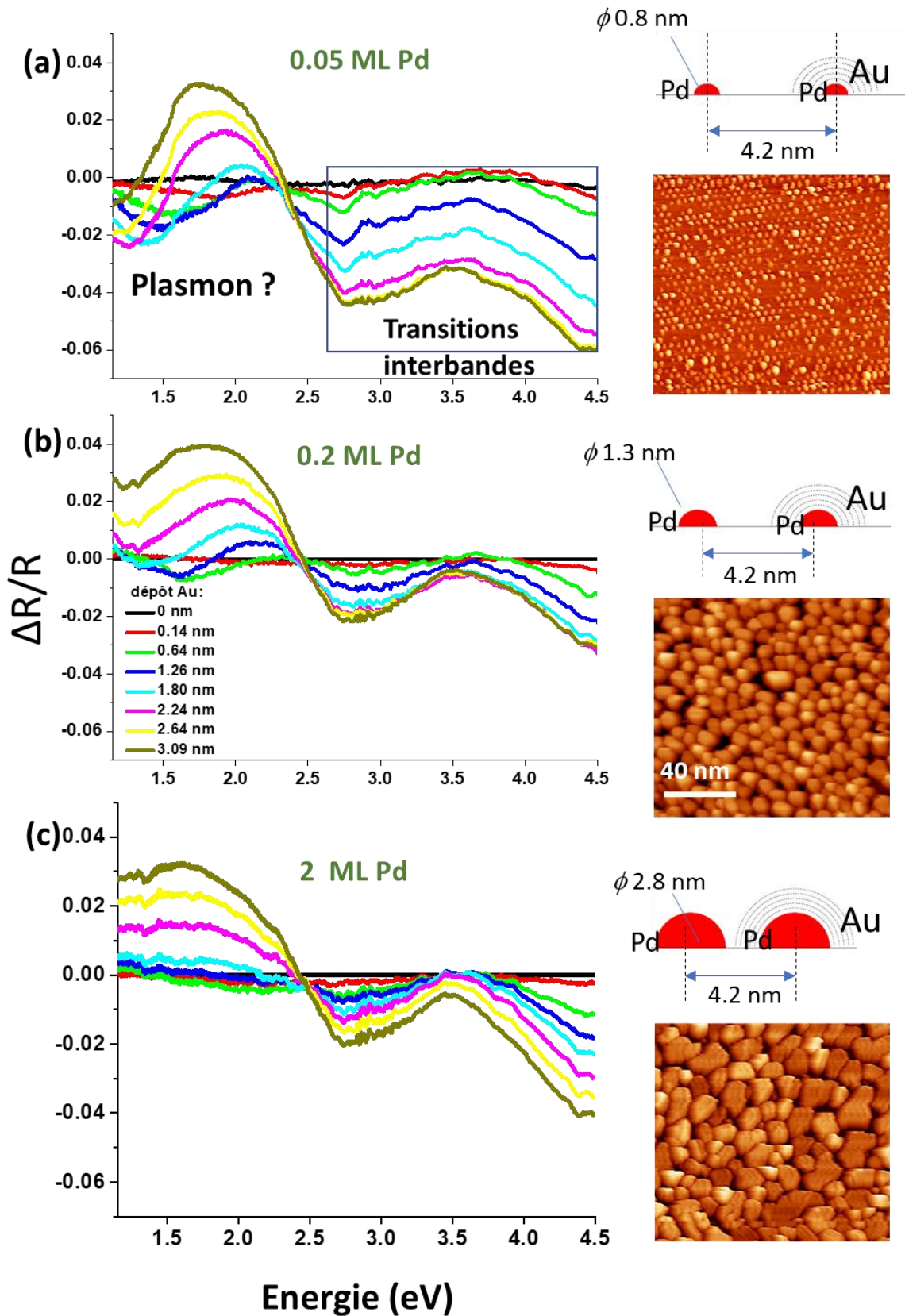


Figure 4-6 : Trois séries de spectres DRS enregistrés pendant un dépôt d'or pour trois tailles de cœurs de Pd : 0.9, 1.8 et 2.9 nm de diamètre, obtenus avec des dépôts de Pd de 0.05, 0.2 et 2 ML. Une représentation de deux NP séparées de 4.2 nm (le pas du réseau de de la structure dot) est donnée. Les 5 premières couches d'or sont indiquées en pointillés sur la NP de droite.

4.4.2. Cas des NP Pd/Ag

Les spectres DRS enregistrés lors de la croissance de l'argent sur 0.2 ML de Pd montrent que la bande SPR est beaucoup plus intense et étroite que pour l'or (**Figure 4-7-a**). Elle apparaît autour de 3.8 eV à partir de 0.15 nm de dépôt d'argent, une épaisseur de coquille comparable au cas de l'or, soit de 3-4 ML. Cette valeur est en bon accord avec les résultats expérimentaux de Grashev et al [14]. Son intensité et son énergie évoluent jusqu'à 1.5 nm d'Ag déposé (12^{ème} couche pour une densité de 2×10^{12} NP/cm⁻²). Une composante large bande grandit continuellement de 0 à 3 nm d'Ag de 2.7 à 2.5 eV. Cette bande peut être attribuée à un mode SPR quadripolaire déjà observée par Lazzari qui apparaît lors du dépôt d'Ag sur l'alumine après la coalescence [15]. Une nouvelle bande apparaît à partir de 1.5 nm d'argent à 3.5 eV. C'est-à-dire à peu près à la coalescence. Elle correspond sans doute à des modes des plasmons couplés (**Figure 4-7-b**). Des calculs théoriques réalisés par Rémi Lazzari (INSP, Université Paris-Sorbonne) sont en cours afin d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus.

En conclusion, l'argent se prête beaucoup mieux que l'or à l'apparition et la détection des modes plasmons bien avant la coalescence.

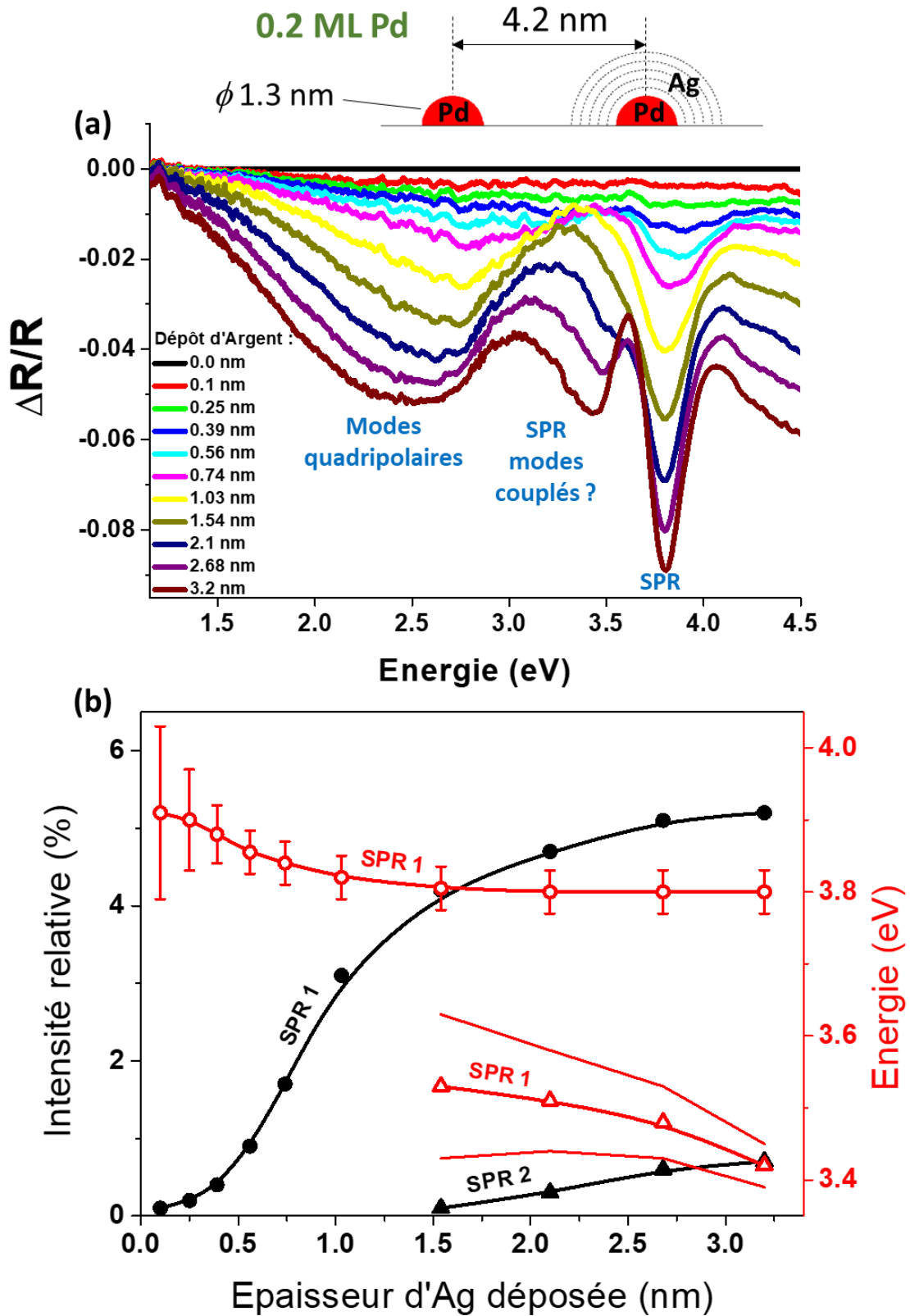


Figure 4-7 : a) Evolution du spectre DRS enregistré pendant le dépôt d'Ag sur 0.2 ML de Pd. (b) Intensités relatives (%) et énergies (eV) des bandes SPR en fonction de l'épaisseur d'Ag déposée (nm).

4.4.3. Discussion des résultats de DRS

Le projet ANR « LEMON » envisageait de façonner les propriétés électroniques des NP non seulement par leur taille et par leur couplage avec des molécules organiques, mais aussi par le couplage des niveaux électroniques avec des modes de plasmons : cette idée semble difficile à mettre en œuvre dans le cas de Ni₃Al/Al₂O₃/Pd-Au au vu de ces premiers résultats. En revanche, dans le cas d'argent c'est une idée qui peut être mise en œuvre.

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la spectroscopie SFG pour apporter des informations sur la géométrie des NP de Pd sur la base de la comparaison entre sites de facettes et d'arêtes lors de l'adsorption de CO, qui joue le rôle de sonde. La SFG démontre une sensibilité très élevée qui permet d'observer des NP ne contenant que quelques atomes, et qui montre que les NP croissent immédiatement en hauteur sur des plans atomiques jusqu'à 30 atomes puis sur 3 plans jusqu'à 150 atomes. Au-delà de 150 atomes, la SFG perd sa sensibilité à la hauteur de NP. Nous avons également étudié la structure de NP PdAu pour un cœur de Pd de 2 ML d'épaisseur et d'épaisseur de coquille variable. Nous avons observé la ségrégation de Pd vers la surface de la coquille qui est induite par la présence de CO. Elle n'est vraiment très efficace qu'à une pression $> 10^{-4}$ mbar à travers quatre couches atomiques d'or, et parvient encore à se manifester à travers une coquille de 9 atomes, quoique faiblement. La ségrégation devient métastable (réversible seulement par chauffage) au-delà de 10^{-4} mbar.

Nous avons également étudié les propriétés plasmoniques des NP cœur/coquille par spectroscopie DRS pendant la croissance d'or ou d'argent sur des cœurs de Pd de taille variant de 0.8 à 2.9 nm de diamètre, et des épaisseurs d'or ou d'argent de 0 à 3 nm, allant au-delà de la coalescence des NP.

Ce travail montre la complémentarité des techniques de spectroscopie et de STM, qui est un des points essentiels du projet ANR « LEMON ». La SFG atteint un niveau de sensibilité très élevé, de l'ordre de 10^{-5} ML, sans doute grâce à un effet d'amplification des champs laser par les NP, ce qui ouvre la voie à d'autres expériences prévues dans le projet, en particulier l'étude de l'adsorption de molécules organiques de manière ordonnée sur, et en pont entre, nanoparticules. Ainsi l'adsorption ordonnée de pérylène entre nanoparticules a été observée par notre équipe depuis la fin de mon travail expérimental, à la fois par STM et par SFG dans

Chapitre 4

la région des CH. L'étude du transfert de charge entre molécules et nanoparticules par SFG pompe-sonde est également au programme du projet. D'autre part, des expériences d'émission de photon sous pointe STM seront également effectuées au CEA (Fabrice Charra). Les expériences DRS seront affinées, résolues en polarisation (s et p), et simulées par Rémi Lazzari de l'INSP, pour attribuer les modes SPR observés et relier leurs couplages à la taille des NP.

Bibliographie

- [1] G. Rupprechter, "Surface vibrational spectroscopy from ultrahigh vacuum to atmospheric pressure: adsorption and reactions on single crystals and nanoparticle model catalysts monitored by sum frequency generation spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 21, pp. 4621–4632, 2001.
- [2] H. L. Abbott, A. Aumer, Y. Lei, C. Asokan, R. J. Meyer, M. Sterrer, S. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund, "CO Adsorption on Monometallic and Bimetallic Au-Pd Nanoparticles Supported on Oxide Thin Films," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, p. 17099, 2010.
- [3] A. Ouvrard, A. Ghalgaoui, C. Michel, C. Barth, J. Wang, S. Carrez, W. Zheng, C. R. Henry, and B. Bourguignon, "CO Chemisorption on Ultrathin MgO-Supported Palladium Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 10, pp. 5551–5564, 2017.
- [4] M. Tüshaus, W. Berndt, H. Conrad, A. M. Bradshaw, and B. Persson, "Understanding the structure of high coverage CO adlayers," *Appl. Phys. A Solids Surfaces*, vol. 51, no. 2, pp. 91–98, 1990.
- [5] W. K. Kuhn, J. Szanyi, and D. W. Goodman, "CO adsorption on Pd(111): the effects of temperature and pressure," *Surf. Sci.*, vol. 274, no. 3, 1992.
- [6] F. M. Hoffmann, "The Chemisorption of Carbon Monoxide on Palladium Single Crystal Surfaces: IR Spectroscopic Evidence for Localised Site Adsorption," *Surf. Sci.*, vol. 72, p. 513, 1978.
- [7] I. V. Yudanov, R. Sahnoun, K. M. Neyman, N. Rösch, J. Hoffmann, S. Schaueremann, V. Johánek, H. Unterhalt, G. Rupprechter, J. Libuda, and H. J. Freund, "CO adsorption on Pd nanoparticles: Density functional and vibrational spectroscopy studies," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 1, pp. 255–264, 2003.
- [8] W. Boyd, R. *Nonlinear Optics*. 1992.
- [9] F. Gao, Y. Wang, and D. W. Goodman, "CO Oxidation over AuPd (100) from Ultrahigh Vacuum to Near-Atmospheric Pressures : The Critical Role of Contiguous Pd Atoms CO Oxidation over AuPd (100) from Ultrahigh Vacuum to Near-Atmospheric Pressures : The Critical Role of Contiguous," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 100, pp. 5734–5735, 2009.
- [10] L. Delannoy, S. Giorgio, J. G. Mattei, C. R. Henry, N. ElKooli, C. Méthivier, and C. Louis, "Surface segregation of pd from tio2-supported aupd nanoalloys under co oxidation conditions observed insitu by etem and drifts," *ChemCatChem*, vol. 5, no. 9, pp. 2707–2716, 2013.
- [11] W. A. M. W. R. Tyson, "Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements," *Surf. Sci.*, vol. 62, no. 1, pp. 267–276, 1977.
- [12] L. Z. Mezey and J. Giber, "The surface free energies of solid chemical elements: Calculation from internal free enthalpies of atomization," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 11R, pp. 1569–1571, 1982.
- [13] B. Zhu, G. Thrimurthulu, L. Delannoy, C. Louis, C. Mottet, J. Creuze, B. Legrand, and H. Guesmi, "Evidence of Pd segregation and stabilization at edges of AuPd nano-clusters in the presence of CO: A combined DFT and DRIFTS study," *J. Catal.*, vol. 308, pp. 272–281, 2013.
- [14] S. Grachev, M. De Grazia, E. Barthel, E. Søndergård, and R. Lazzari, "Real-time monitoring of nanoparticle film growth at high deposition rate with optical spectroscopy of plasmon resonances," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 37, 2013.
- [15] R. Lazzari, J. Jupille, R. Cavallotti, and I. Simonsen, "Model-free unraveling of supported nanoparticles plasmon resonance modes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 13, pp. 7032–7048, 2014.

Conclusion générale

Ma thèse correspond aux premières étapes du projet ANR « LEMON », qui vise à créer des couches ordonnées hybrides de molécules et de nanoparticules de propriétés électroniques, optiques, chimiques, ajustables, comme moyen d'étudier des processus fondamentaux à l'échelle nanométrique par la combinaison de techniques locales (STM) et globales (spectroscopie vibrationnelle SFG et spectroscopie d'absorption différentielle DRS) : transfert de charge, réactions moléculaires. Nous avons réalisé des nanostructures constituées de réseaux ordonnés de NP monométalliques (Pd) et cœur/coquille (PdAu) qui peuvent être utilisées pour étudier le lien entre les propriétés structurales, électroniques et optiques de couches hybrides combinant les NP avec des molécules, qui peuvent concerner l'électronique moléculaire comme la catalyse hétérogène.

Après l'installation d'une enceinte dédiée au STM et d'un banc de spectroscopie DRS sur notre enceinte d'épitaxie, nous avons dans un premier temps développé un film mince d'alumine nanostructuré comme support pour la préparation de réseaux de NP. Les techniques LEED et STM ont été utilisées pour étudier l'influence de plusieurs paramètres de croissance comme la température d'oxydation et de recuit, la dose d'O₂ et le flux de Pd, sur la qualité de la couche d'alumine ainsi que sur la nucléation ordonnée à longue distance de NP de Pd. Nous avons observé que la qualité de la structure « dot » de l'alumine dépend de la température, alors que l'ordre à longue distance et la qualité cristalline de la structure « network » ne sont pas affectés par la température d'oxydation. Celle-ci est le paramètre clé pour assurer une nucléation et une croissance ordonnée à longue distance des NP avec une densité élevée comparable à celle observée dans la littérature. Pour notre substrat, la température d'oxydation optimale est supérieure de 140 K à celle rapportée dans la littérature. Nous avons utilisé ce protocole de préparation sur un nouvel échantillon provenant du même lot, ce qui nous a permis de réaliser des réseaux ordonnés de NP à longue distance après seulement cinq cycles de nettoyage, alors qu'il en faut beaucoup plus selon la littérature : il semble que la température optimale dépende de l'échantillon, peut être en raison de la variabilité de la stoechiométrie d'un échantillon à l'autre. Ces travaux ont été acceptés pour une publication à *Appl. Surf. Sci* en mars 2018.

La nucléation et la croissance de NP de Pd sur la couche d'alumine ont été étudiées par STM, ainsi que l'effet de la croissance d'or sur ces NP. Un réseau de NP de Pd de haute densité

Conclusion générale

a été obtenu pour des dépôts de Pd variant de 0.05 à 2 monocouches de Pd, montrant qu'il est possible de maintenir l'ordre du réseau de NP pour des tailles allant d'une dizaine d'atomes à plusieurs centaines. Pour une quantité d'or donnée, la densité de NP est d'autant plus grande que le cœur de Pd est petit.

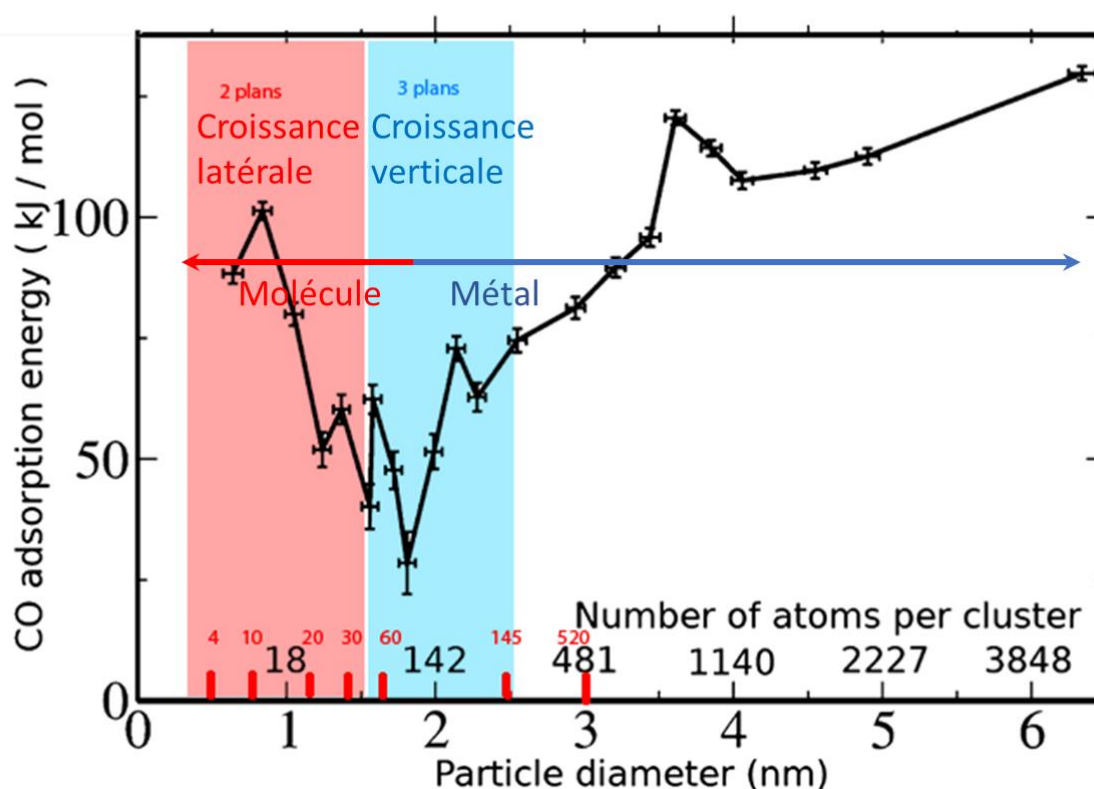
Pour caractériser les NP par leurs sites d'adsorption, nous avons ensuite utilisé la spectroscopie vibrationnelle de SFG pour étudier l'adsorption de molécules de CO sur les NP de Pd en fonction de leur taille, ainsi que sur des NP cœur/coquille PdAu en fonction de l'épaisseur de la coquille d'or. Dans le cas de NP de Pd, les spectres SFG ont révélé la présence de facettes et d'arêtes, permettant d'observer que les NP ne croissent pas en 2D. Dans le cas des NP de PdAu, la SFG se révèle très sensible à la composition de la surface. Les spectres SFG montrent qu'un alliage de PdAu se forme. La quantité de Pd à la surface augmente très fortement avec la pression de CO, qui amplifie fortement la ségrégation. Un état métastable est obtenu quand la pression de CO dépasse 10^{-3} mbar, le retour à la normale se faisant thermiquement vers 250°C. Ces travaux sur la spectroscopie SFG de NP de Pd et Pd/Au font l'objet d'une publication en cours de préparation.

Nous avons utilisé la spectroscopie de réflectivité DRS pour étudier les propriétés plasmoniques des NP pendant le dépôt d'une coquille d'or ou d'argent. Le plasmon de surface a été observé sur les NP d'argent qui possèdent des petits cœurs de Pd (0.2 ML). Les spectres DRS obtenus sont en cours de simulation par notre collaborateur Rémi Lazzari, la difficulté étant de connaître les fonctions diélectriques de la couche mince d'alumine et de décrire correctement le système complexe multicouche (cœur/coquille). Les premières conclusions confirment la structure cœur/coquille Pd/Au avec une forme de NP proche d'une demi-sphère facettée comme suggéré dans la littérature pour ce système, et conforme à nos observations STM et SFG. Ces expériences montrent que le plasmon de surface nécessite une coquille d'or trop épaisse pour les expériences projetées où on espérait ajuster les propriétés électroniques d'une couche hybride de molécules et de NP cœur-coquille grâce au plasmon de la coquille. En revanche, elle semble possible avec une coquille d'argent.

La prochaine étape consiste à adsorber des molécules organiques en pont et/ou sur les NP, en combinant la spectroscopie SFG et le STM pour caractériser morphologiquement la structure hybride, identifier les sites d'adsorption, la stabilité des molécules, leur conformation, leur structure électronique, et étudier les transferts de charge entre NP et molécules. Des résultats préliminaires montrant l'organisation de couches de pérylène entre les NP ont été

Conclusion générale

récemment obtenus dans le groupe. Dans le domaine de la catalyse hétérogène, ce travail montre qu'il est possible d'observer par SFG des molécules sur de très petites NP. Ainsi, il devient possible de réaliser l'expérience complémentaire à celle du groupe de Claude Henry, qui a mesuré l'énergie d'adsorption de CO en fonction de la taille dans une gamme de taille de ≈ 10 à plus de 1000 atomes par des méthodes de jet supersonique, montrant de très forts effets dans le domaine des petites tailles où les NP sont plus des molécules que des solides : nous pouvons observer l'adsorption de CO en fonction de la taille. Dans ce travail, nous n'avons eu le temps d'observer qu'un petit nombre de tailles.



La SFG permet d'identifier un régime de croissance latérale sur 2 plans atomiques (≤ 30 atomes) puis 3 plans (≤ 150 atomes) puis un régime de croissance verticale. Corrélation avec l'expérience du CiNAM : la transition entre les deux régimes de croissance (latérale puis verticale) correspond à peu près au minimum d'énergie d'adsorption de CO sur les NP, et à la transition entre « molécule » et « métal ».