

UNIVERSITÉ PARIS DIDEROT - SORBONNE PARIS CITÉ
ÉCOLE DOCTORALE PHYSIQUE EN ÎLE-DE-FRANCE
LABORATOIRE MATÉRIAUX ET PHÉNOMÈNES QUANTIQUES

THÈSE DE DOCTORAT
PRÉSENTÉE PAR
ADRIAN CHMIELEWSKI
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ SORBONNE PARIS CITÉ
SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE

**Thermodynamique de surface et réactivité
du nanoalliage Cu-Au par microscopie
électronique en transmission
environnementale en condition gazeuse**

SOUS LA DIRECTION DE CHRISTIAN RICOLLEAU

Thèse soutenue publiquement le 11 décembre 2018 devant le jury composé de :

Pr. Jean-Yves Piquemal	Université Sorbonne Paris Cité	Président du jury
Dr. Duncan Alexander	EPFL	Rapporteur
Dr. Williams Lefebvre	Université de Rouen	Rapporteur
Dr. Hazar Guesmi	ICGM	Examinatrice
Dr. Laurent Delannoy	Sorbonne Université	Examineur
Dr. Jaysen Nelayah	Université Sorbonne Paris Cité	Membre invité
Pr. Christian Ricolleau	Université Sorbonne Paris Cité	Directeur de thèse

Résumé

Déjà utilisé par les civilisations Précolombiennes à des fins décoratives, le nanoalliage cuivre-or (Cu-Au) fait l'objet d'un intérêt grandissant de la communauté scientifique en particulier pour la catalyse hétérogène. En effet, l'alliage de l'or au cuivre induit des effets synergiques offrant ainsi de très grandes possibilités dans les réactions sélectives d'oxydation et d'hydrogénation. Mais aujourd'hui la conception de catalyseurs bimétalliques nouveaux à base de Cu et Au est entravée par le manque d'une compréhension approfondie de leurs activités catalytiques notamment parce que les études des relations entre propriétés structurales et réactivité de ce nanoalliage sont peu nombreuses. Ces dernières années, l'étude des nanoparticules métalliques pour la catalyse hétérogène a considérablement bénéficié des avancées majeures de la microscopie électronique en transmission (MET) environnementale. En effet, les progrès récents dans l'instrumentation MET ont transformé les MET environnementaux en puissants outils pour la caractérisation, à l'échelle atomique et en temps réel, des transformations structurales des nanocatalyseurs sous environnements gazeux contrôlés et à haute température.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse, mené au laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ) au sein de l'équipe Microscopie électronique Avancée et NanoStructures (Me-ANS) dirigé par le professeur Christian Ricolleau. Les deux problématiques majeures auxquelles nous nous sommes intéressées sont (i) la stabilité structurale et morphologique des nanoparticules de Cu, Au et de Cu-Au dans le vide et en température, sur différents supports tels que le nitrure de silicium amorphe et le rutile-TiO₂, (ii) la stabilité structurale et morphologique des nanoparticules de Cu, Au et de Cu-Au supportées sur rutile-TiO₂, sous atmosphère de gaz oxydant (O₂) et réducteur (H₂). L'objectif de ce travail de thèse est de mieux comprendre la thermodynamique de surface ainsi que les relations entre la structure et la réactivité des catalyseurs Cu-Au en milieu réactif, ce qui permettra de concevoir des catalyseurs plus efficaces.

Mots-clés : nanoparticule, nanoalliage, Au, Cu-Au, microscopie électronique en transmission, ETEM, catalyse

Abstract

Already employed by pre-Columbian civilizations in decorative arts, copper-gold nanoalloy (Cu-Au) is of increasing interest in the scientific community for heterogeneous catalysis. Indeed, the alloy of gold with copper induces synergistic effects resulting in interesting catalytic properties, in selective oxydation and hydrogenation reactions. Today, the conception of new bimetallic catalysts based on Cu and Au is hampered by the lack of a thorough understanding of structure-reactivity relationships, because the studies in this field are missing. In recent years, the study of metal nanoparticles for heterogeneous gas greatly benefited from major advances in environmental transmission electron microscopy (TEM). Indeed, recent advances in TEM instrumentation have turned environmental TEM into powerful tools for the atomic-scaled characterization of structural transformations of nanocatalysts under controlled gaseous environments and at high temperature.

It is in this context that this thesis work has been conducted at the Materials and Quantum Phenomena (MPQ) laboratory in the Advanced Electron Microscope and NanoStructures (Me-ANS) group led by Professor Christian Ricolleau. The two major issues we have been interested in are (i) the structural and morphological stability, in vacuum and with temperature, of Cu, Au and Cu-Au nanoparticles deposited on different substrates such as amorphous silicon nitride and rutile-TiO₂ nanorods, (ii) the structural and morphological stability of Cu, Au and Cu-Au nanoparticles supported on rutile-TiO₂ under oxidizing (O₂) and reducing (H₂) atmospheres. The main goal of this work is to achieve a better understanding of the surface thermodynamics and the structure-reactivity relationships of Cu-Au nanoalloy in a reactive medium, to better design efficient catalysts.

Keywords : nanoparticle, nanoalloy, Au, Cu-Au, TEM, ETEM, catalysis

Remerciements

Un travail de thèse requiert à mes yeux de la passion, de l'énergie, de la folie, de l'obstination, de la solidité, de la détermination, du courage, de la persévérance.. et il est difficile de maintenir toutes ces qualités intactes durant les trois années. Fort heureusement, cela est possible grâce à l'appui de nombreuses personnes qui font du doctorat une expérience humaine inoubliable. Dans ces quelques lignes qui vont suivre, j'aimerais leur exprimer toute ma gratitude.

Tout d'abord, j'aimerais remercier les membres du jury d'avoir pris le temps de lire et d'examiner ce travail. Je remercie donc Jean-Yves Piquemal d'avoir accepté de présider ce jury. Merci aux rapporteurs Duncan et Williams pour vos remarques pertinentes qui m'ont permises de mûrir ma réflexion concernant ce travail. Je tiens aussi à remercier les examinateurs Hazar Guesmi et Laurent Delannoy, nos discussions pendant la soutenance mais aussi lors de différentes réunions m'ont apporté des éléments indispensables à la compréhension de la catalyse.

Les mots me manquent pour exprimer mon immense et éternelle reconnaissance à l'équipe Me-ANS qui m'a accueilli avec bienveillance en son sein. Christian tu es celui qui à mon arrivée me connaissait le moins et j'aimerais te remercier pour ta confiance et ta disponibilité malgré ton emploi du temps de ministre (..des Finances, si tu vois ce que je veux dire;)). Sache que nos nombreuses discussions scientifiques enrichies de ton enthousiasme débordant ("OH P*TAIN C'EST BEAU!") pendant nos réunions d'équipe ont été une vraie source de motivation pour moi. Un grand merci à Damien également de m'avoir fait confiance en stage de master. Tu as été un excellent encadrant de stage, et bien que ma thèse sortait un peu de ton domaine de recherche actuel, tes remarques et conseils ont toujours été pertinents. Par contre il faut vraiment que je reprenne la muscu parce que tu m'as surpassé de loin là..;)). Merci à Guillaume pour tout le temps passé avec moi en salle de manip.. de la formation sur le JEOL 2010 à la pêche aux films minces de carbone. C'était vraiment agréable de travailler avec toi. Enfin, merci à toi Jaysen. Tu as été tellement plus qu'un simple encadrant de thèse. Ton cours de L3 sur la structure des matériaux a fait naître en moi une passion pour l'étude de la matière à l'échelle atomique. Quand j'étais en M1, tu as pris sur ton temps pour m'accueillir et me conseiller alors que je cherchais un stage. C'est de là qu'à commencé mon aventure avec la microscopie électronique en transmission. Merci pour ta patience et ton soutien moral sans faille et ce jusqu'au dernier jour de la thèse. Au risque de passer pour un fayot, je n'ai pas peur de vous dire que je n'aurais pas pu rêver mieux en terme d'équipe. Vous m'avez tous énormément appris, et j'espère que cette passion pour la belle physique que vous m'avez transmise, me suivra tout au long de ma carrière.

Je remercie le personnel administratif du laboratoire MPQ, avec notamment le trio Anne, Jocelyne et Sandrine qui ont toujours répondu avec une rapidité et une efficacité inégalée à mes nombreuses requêtes. Merci aux techniciens, Martial pour les pièces mécaniques, Marc pour les montages électroniques et Jimmy pour le temps que tu as pris pour entretenir mes pompes mais aussi pour toutes les fois où tu m'as fait rire, je te souhaite une très bonne continuation. Merci aussi aux membres de l'accueil qui nous prennent pour des fous à nous voir venir travailler 7/7 au laboratoire ("Mais vous ne vous reposez jamais?").

Je remercie aussi la société française de microscopie, à travers son président Damien Jacob, de m'avoir permis de présenter mes travaux au bout du monde, merci pour ta bienveillance et ton soutien.

Un grand merci également à nos collaborateurs, notamment Hazar Guesmi, Jun Meng, Jérôme Creuze et Hakim Amara pour les nombreux calculs DFT et pour les

nombreuses discussions stimulantes qui ont énormément apporté à ce travail de thèse. Merci à Édouard mon parrain (sans barbe t'étais mieux!) pour ton écoute et tes conseils et Geoffroy mon tuteur.

Que serait une thèse sans tous les thésards et stagiaires que nous sommes amenés à côtoyer au quotidien et qui égayaient nos interminables journées au laboratoire. Il y a tellement de choses à dire sur chacun d'entre vous mais je vais essayer de faire court. Pour commencer j'aimerais chaleureusement remercier les membres de mon équipe. Nabeel, it was a pleasure to see you in Australia, I wish you all the best for the future and I am looking forward to see you again at our community meetings. Grand big up à mon petit Ouafi, sans parler des milliards de délires que l'on a eus ensemble, j'aimerais surtout te remercier pour ton soutien permanent, je te souhaite une grande réussite dans tous tes futurs projets, tu le mérites mon gros. Hélène, je ne sais pas si je connais une personne plus gentille et bienveillante que toi. Merci infiniment pour tout ce que tu as fait pour moi tout au long de cette aventure. Tu m'as pris sous ton aile alors que j'étais qu'un petit stagiaire de M2 et tu m'as transmis tout ton savoir notamment sur les rouages de la fabrication des échantillons, ce qui m'a permis de démarrer mes recherches dans les meilleures conditions. Je te souhaite tout le bonheur que tu mérites. Un merci infini à tous les thésards du mythique thésarium 645B. Je vais commencer par les anciens, ceux déjà présents à mon arrivée. Merci à Romain (CS?), Adrien (le seul adversaire coriace sur le jeu de Valve), JB (quand est-ce que je passe un entretien chez abbelight?), Siham (même si penses que je suis photographe et pas physicien :D), Tom (je n'oublierai jamais quand tu faisais les 100 pas autour de nos bureaux), Andreas, Constance, Jared (à bientôt au Burning Man), Saulo, Pierre (merci pour tout, et désolé encore pour touuuutes les questions concernant les démarches pour partir aux USA). Merci à Chacha & Bastien (pour votre bienveillance, votre présence à Berlin mais pas que!), Dimitri (la soirée qui a fini sur Sleepless - Stephan Bodzin, je n'oublierai jamais!), Cynthia (la mangeuse d'un double Moustapha's kebabs). Merci également aux personnes arrivées au cours de ma thèse, Massil (bon courage pour la rédaction), Nico (le mangeur de desserts), Jacko (la militante), Gaël (le bavard), Pierre (à plus tard aux US pour un match NBA), Soumaya (ta thèse tu la soutiens en France ou en Tunisie??), Jean-Côme, Quentin (le bienveillant), Chloé, Massine. Bon courage à vous pour vos fins (ou débuts) de thèse. Je n'oublie pas Florent, Cassia, Zahra, Louis, Aurianne ainsi que toute la famille italienne de MPQ. Et non, je ne t'ai pas oublié Ian, mon voisin de bureau (toi qui adore lire les remerciements). Je ne te remercie pas d'avoir raté l'avion pour Berlin, mais je te remercie pour ton soutien, ta bienveillance, et pour les nombreuses discussions physico-politiques (bon je comprenais pas toujours nos discussions sur la théorie des groupes mais je suis persuadé que ce que tu racontais était juste!). Bon courage pour la dernière ligne droite de ta thèse et je te souhaite de trouver un super postdoc.

Merci à mes amis de longue date, Vinh, les deux Yassine, Sarah, ShaSha, Samh, Boris, Marine et pardon à tous ceux que j'ai oubliés... Merci également à mon ancienne famille de chez Quiksilver qui m'a vu grandir, Sebastien, Dorothee, Mélodie, Jade, Vivi, Nito, David, Anaïs, Delphine, Sylvain.

Enfin, je ne serais pas là aujourd'hui sans la présence et le soutien indéfectible de ma famille. Ma mère, mon soutien inconditionnel et probablement ma fan numéro un, celle qui m'a toujours encouragé, chouchouté, rendu ma vie tellement plus facile. Merci Mama. Mon père, qui veille sur moi, mon amour de soeur Kasia, et le meilleur beau-frère, que dis-je, frère tout court, Gastou, un grand merci pour votre soutien,

vos encouragements et bien évidemment pour ces séjours à Dubai qui m'ont tellement fait du bien. Merci à Laurent, Laurence, à ma famille polonaise et américaine et à mon chien Newton (quelqu'un aurait-il déjà remercié son chien dans sa thèse??). Le mot de la fin pour celle qui va désormais partager ma vie au quotidien, Marie (je ne t'appelle jamais par ton prénom mais ici il faut que je reste sérieux un minimum!), tu es ce qui m'est arrivé de mieux dans la vie. Merci d'être là, tout simplement.

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	v
Remerciements	vii
Introduction	1
1 État de l'art des nanoparticules cuivre-or en catalyse hétérogène et microscopie électronique environnementale	5
1.1 Le système Cu-Au	5
1.1.1 Structure du système Cu-Au à l'état massif	5
1.1.2 Le système Cu-Au à l'échelle nanométrique	7
1.2 La catalyse hétérogène par les NPs à base d'or et de cuivre	8
1.2.1 Propriétés catalytiques des NPs d'Or supportées	9
1.2.2 Propriétés catalytiques des NPs de Cu supportées	11
1.2.3 Propriétés catalytiques des NPs de Cu-Au supportées	12
1.3 La microscopie électronique environnementale <i>in situ</i>	14
1.3.1 MET à pompage différentiel	15
1.3.2 MET avec cellule environnementale fermée	16
1.3.3 Études des NPs à base d'or et de cuivre sous gaz réactifs par MET environnementale	17
1.3.3.1 NPs d'Or supportées	18
1.3.3.2 NPs de Cu supportées	19
1.3.3.3 NPs de Cu-Au supportées	20
2 Outils de recherche, synthèse et caractérisation	23
2.1 Introduction	23
2.2 Méthode de synthèse par voie physique : ablation laser pulsé	23
2.2.1 Principe général	24
2.2.2 Montage de l'ablation laser pulsé au laboratoire MPQ	25
2.2.2.1 Bâti de synthèse sous vide secondaire poussé	25
2.2.2.2 Laser et guidage optique	26
2.2.2.3 Substrat de TiO ₂	26
2.2.2.4 Porte-substrat et système de chauffage	27
2.2.2.5 Cibles	28
2.2.2.6 Balance à quartz	28
2.2.2.7 Paramètres de dépôt utilisés pour la synthèse des NPs	29
2.3 Le microscope électronique en transmission comme outil de caractérisation	29
2.3.1 Le Super TEM au laboratoire MPQ	30
2.3.2 Interactions électrons/matière	31
2.3.3 Principe de l'imagerie HRTEM	32

2.3.4	Principe de l'imagerie STEM-HAADF	36
2.3.5	La spectroscopie de perte d'énergie des électrons	38
2.3.6	La spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X	39
2.3.7	La microscopie électronique environnementale <i>in situ</i>	41
2.3.7.1	Description, préparation et montage de la cellule environnementale pour les observations en mode STEM	41
2.3.7.2	Fonctionnement sous flux gazeux ou en environnement gaz statique	43
2.3.7.3	Chauffage locale de la cellule	44
3	Simulations HRTEM de nanoparticules d'Al et mesure locale de la température dans une cellule environnementale en opération	47
3.1	Introduction	47
3.2	Simulations HRTEM de NPs d'Al	48
3.2.1	Motivations	48
3.2.2	Méthode multislice	48
3.2.3	Création de la cellule environnementale et implémentation dans le logiciel de simulation	50
3.2.4	Résultats	52
3.2.4.1	Critère pour la meilleure défocalisation	52
3.2.4.2	Simulation d'une cellule environnementale	53
3.2.4.3	Cellule réelle vs cellule "améliorée"	53
3.2.4.4	Influence du gaz sur le contraste	55
3.2.4.5	Influence de la taille de la NP sur le contraste	56
3.2.5	Conclusion	57
3.3	Mesure locale de la température : thermométrie à base de plasmon	58
3.3.1	Motivations	58
3.3.2	Méthodologie	61
3.3.3	Conditions expérimentales	62
3.3.4	Variation de l'énergie de plasmon volumique des NPs d'Al avec la température dans le vide	63
3.3.5	Homogénéité spatiale et temporelle du chauffage dans la cellule à haute pression	67
3.3.5.1	Mesure de la température locale à différents endroits de l'échantillon	67
3.3.5.2	Mesure de la température locale à différents instants	68
3.3.6	Mesure de la température locale des NPs d'Al, dans le vide et en présence de H ₂	69
3.3.7	Conclusion	70
3.4	Conclusion	71
4	Études structurales des nanoparticules Au, Cu et Cu-Au supportées dans le vide	73
4.1	Motivations	73
4.2	Conditions expérimentales	74
4.3	Les modes de croissance en phase vapeur	75
4.4	Méthode d'analyse de la forme d'équilibre des nanoparticules : construction de Wulff et de Wulff-Kaishew	76
4.4.1	Surface de contact (100)	77
4.4.2	Surface de contact (111)	78
4.5	NPs monométalliques d'Al supportées	79

4.5.1	Supports amorphes	79
4.5.1.1	SiN amorphe	79
4.5.1.2	Carbone amorphe	84
4.5.2	Support cristallin	85
4.5.2.1	Rutile-TiO ₂	85
4.5.3	Conclusion	87
4.6	NPs monométalliques de Cu supportées	88
4.6.1	Supports amorphes	88
4.6.1.1	NPs monométalliques de Cu sur SiN amorphe	88
4.6.1.2	NPs monométalliques de Cu sur carbone amorphe	90
4.6.2	Support cristallin	91
4.6.2.1	NPs monométalliques de Cu sur r-TiO ₂	91
4.7	NPs bimétalliques Cu-Au supportées	92
4.7.1	Motivations	92
4.7.2	Supports amorphes	92
4.7.2.1	NPs de CuAu déposées sur SiN sous illumination continue	92
4.7.2.2	Chauffage de NPs de CuAu/SiN à haute température sous illumination intermittente	94
4.7.3	Support cristallin	95
4.7.3.1	NPs de CuAu ₃ déposées sur r-TiO ₂	95
4.8	Conclusion	97
5	Mesure directe de l'énergie de surface de NPs bimétalliques : un comportement de type Loi de Végard	99
5.1	Introduction	99
5.2	Conditions expérimentales	101
5.3	Évaporation d'une goutte liquide sphérique composée d'un élément	102
5.3.1	Équation de Kelvin pour une NP monométallique liquide sphérique	103
5.3.2	Cinétique d'évaporation d'une goutte liquide sphérique composée d'un seul élément	104
5.3.3	Suivi de l'évaporation de NPs d'Au liquides	107
5.3.4	Suivi d'évaporation de NPs de Cu en phase liquide	108
5.3.5	Effet de la taille sur la cinétique d'évaporation d'un composé monométallique	111
5.4	Évaporation d'une goutte liquide sphérique composée de deux éléments	112
5.4.1	Équation de Kelvin pour un composé bimétallique sphérique liquide	112
5.4.2	Cinétique d'évaporation d'une goutte liquide sphérique composée de deux éléments	114
5.4.3	Suivi d'évaporation de NPs de CuAu	116
5.5	Suivi d'évaporation de NPs de CuAu ₃	118
5.5.1	Conclusion intermédiaire	119
5.6	Effets de forme sur l'énergie de surface de NPs liquides sphériques	120
5.7	Simulations	122
5.7.1	Potentiel interatomique TB-SMA	122
5.7.2	Simulations Monte Carlo	124

5.7.2.1	Propriétés physiques de NPs CuAu : effets de taille et de composition	124
5.7.2.2	Propriétés physiques d'une surface de CuAu	125
5.8	Conclusion	127
6	Étude <i>in situ</i> par MET environnementale de nanocatalyseurs modèles Au, Cu et Cu-Au supportés sous O₂ et H₂ jusqu'à pression ambiante	129
6.1	Introduction	129
6.2	Activation de O ₂ et H ₂ sur des NPs d' Au supportées sur r-TiO ₂	130
6.2.1	Motivations	130
6.2.2	Conditions expérimentales	132
6.2.3	Étude de référence : Structure et morphologie de NPs d' Au sous 100 mTorr d' Ar	133
6.2.4	Étude sous gaz oxydant O ₂ à différentes pressions	135
6.2.4.1	Étude sous 750 Torr de O ₂	135
6.2.4.2	Étude sous 1 Torr de O ₂	143
6.2.5	Structure et morphologie de NPs d' Au sous H ₂ à différentes pressions	145
6.2.5.1	Étude sous 750 Torr de H ₂	145
6.2.6	Conclusion	148
6.3	Influence des gaz oxydants/réducteurs sur les NPs de Cu	149
6.3.1	Préparation des NPs de Cu sur r-TiO ₂ pour les observations <i>in situ</i>	150
6.3.2	Études successives sous gaz oxydant O ₂ puis réducteur H ₂ successifs	151
6.3.3	Conclusion	154
6.4	Influence des gaz oxydants/réducteurs sur les NPs de Cu-Au	155
6.4.1	Structure et morphologie de NPs de Cu-Au sous Ar	155
6.4.2	Étude sous gaz oxydant O ₂ à différentes pressions	155
6.4.2.1	Étude sous 760 Torr de O ₂	155
6.4.2.2	Étude sous 1 Torr de O ₂	158
6.4.3	Étude sous gaz réducteur H ₂ à différentes pressions	160
6.4.3.1	Étude sous 750 Torr de H ₂	161
6.4.3.2	Étude sous 5 Torr de H ₂	162
6.4.4	Effets d'alliage sur la stabilité d'une NP de CuAu ₃ exposée successivement à 380 Torr de O ₂ puis 380 Torr de H ₂	164
6.4.5	Conclusion	165
6.5	Conclusion	165
	Conclusions et perspectives	169
A	Annexe du chapitre 3	173
A.1	Calcul de la variation de la densité des électrons de valence n(T)	173
A.2	Un modèle classique de la conduction dans les métaux : modèle de Drude	174
A.3	Énergie de plasmon due à une onde de densité de charge p	175
B	Annexe du chapitre 5	177
B.1	Pression dans une goutte sphérique à l'équilibre	177
B.2	Calcul du temps d'évaporation t(r)	177

C	Annexe du chapitre 6	179
C.1	Tableau des énergies d'adsorption (en eV) de l'oxygène atomique O sur les surfaces Au(100), Au(110) et Au(111)	179
C.2	Schéma des différents sites et des configurations d'adsorption de l'oxygène atomique sur les surfaces Au(100), Au(110) et Au(111)	179
C.3	Tableau des énergies d'adsorption (en eV) de la molécule de O ₂ sur les surfaces Au(100), Au(110) et Au(111)	180
C.4	Schéma des différents sites et des configurations d'adsorption d'une molécule de O ₂ sur les surfaces Au(100), Au(110) et Au(111)	180
C.5	Tableau des énergies d'adsorption (en eV) de la molécule de H ₂ sur les surfaces Au(100), Au(110) et Au(111)	181
C.6	Schéma des différents sites et des configurations d'adsorption d'une molécule de H ₂ sur les surfaces Au(100), Au(110) et Au(111)	181
	Références	183

Introduction

La catalyse est un phénomène qui permet d'accélérer et/ou de modifier une réaction chimique à l'aide d'une entité, appelée catalyseur, sans que celui-ci ne soit lui-même consommé au cours de cette réaction. En chimie industrielle, il existe deux types de catalyse : la catalyse homogène où le catalyseur et les réactifs se trouvent dans la même phase physique et la catalyse hétérogène. Dans cette dernière, le plus souvent, le catalyseur se caractérise par un ensemble de nanoparticules (NPs) métalliques solides, supportées sur des matériaux amorphes ou cristallins et les réactifs sont gazeux ou en solution aqueuse. Ce type de catalyse, de par sa facilité à séparer le catalyseur des réactifs, s'est imposé pour représenter aujourd'hui les deux tiers des procédés catalytiques industriels. En effet, la catalyse hétérogène est utilisée dans de nombreux domaines stratégiques tels que la production de carburants ou encore la dépollution. Aujourd'hui, elle se veut être un domaine qui concilie les besoins énergétiques du monde moderne tout en étant soucieux de la protection de l'environnement. Parmi ses principaux atouts, nous pouvons citer qu'elle met en jeu une très faible quantité de matière catalytique par rapport à la quantité de produits convertis et elle permet aussi d'orienter sélectivement les chemins réactionnels vers les produits désirés, permettant ainsi de diminuer la production de sous-produits indésirables. D'un point de vue économique, les bénéfices résultant de la réduction de la quantité de matière catalytique ainsi que le remplacement des métaux nobles qui la composent par des métaux de transition peuvent être considérables.

C'est dans ce contexte que la catalyse hétérogène fait l'objet de nombreuses études en recherche fondamentale dans le but d'élaborer des catalyseurs toujours plus performants et, si possible, moins polluants et moins coûteux. Dans le cas de l'or, les travaux pionniers de Haruta, ont montré que les NPs d'or présentent des propriétés catalytiques extrêmement intéressantes notamment dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone [1]. Depuis ces travaux, de nombreuses autres réactions ont été identifiées pour lesquelles les NPs d'or sont catalytiquement actives. De plus, il a été montré que l'ajout d'un autre métal, pour former des complexes bimétalliques à base d'or, permettait de bénéficier d'effets synergétiques issus des deux métaux formant le catalyseur bimétallique. Celui-ci peut alors s'avérer être beaucoup plus actif et stable dans le temps que les deux éléments le composant, pris séparément. C'est notamment le cas du nanoalliage cuivre-or (Cu-Au), qui fait l'objet d'un intérêt grandissant de la communauté scientifique. En effet, l'alliage de l'or, réputé être un élément stabilisateur, avec le cuivre, réputé très actif notamment vis-à-vis de l'oxygène, offre de très grandes possibilités, notamment dans les réactions sélectives d'oxydation [2], et d'hydrogénation [3] où les nanoalliages Cu-Au ont montré une grande sélectivité et une efficacité accrue. Mais aujourd'hui la conception de catalyseurs bimétalliques nouveaux à base de Cu et Au est entravée par le manque d'une compréhension approfondie de leurs activités catalytiques notamment parce que les études des relations entre propriétés structurales et réactivités de ce nanoalliage sont peu nombreuses.

Ces dernières années, l'étude des NPs métalliques pour la catalyse hétérogène a considérablement bénéficié des avancées majeures de la microscopie électronique

en transmission (MET) environnementale. En effet, les progrès récents dans l'instrumentation MET ont transformé les MET environnementaux en puissants outils pour la caractérisation, à l'échelle atomique et en temps réel, des transformations structurales des nanocatalyseurs sous environnements gazeux contrôlés et à haute température.

Ce travail de thèse s'inscrit dans un projet ambitieux, mené au laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ) au sein de l'équipe Microscope électronique Avancée et NanoStructures (Me-ANS) dirigée par le professeur Christian Ricolleau. Depuis l'acquisition en 2014 d'un prototype de porte-objet environnemental chauffant, le groupe Me-ANS s'est attaché à développer des expériences d'observation *in situ* du nanoalliage Cu-Au afin d'étudier sa thermodynamique de surface ainsi que les relations structure-réactivité de ce nanoalliage en condition gazeuse et en température. Les premiers résultats, rapportés dans la thèse d'Hélène Prunier, précédente doctorante du groupe (2014-2017), ont constitué un grand pas dans l'élaboration des premières expériences de MET *in situ* dans le groupe [4]. Ces expériences ont apporté les premiers éléments à la compréhension du comportement thermodynamique des NPs bimétalliques Cu-Au à l'échelle nanoscopique. Elles ont entre autres mis en évidence la morphologie d'équilibre ainsi que les effets de taille dans l'activation de l'évaporation des NPs de Cu-Au déposées sur une membrane de nitrure de silicium amorphe. Dans la continuité du précédent travail, les deux problématiques majeures auxquelles nous nous sommes intéressées durant cette thèse sont (i) la stabilité structurale et morphologique des NPs de Cu, Au et de Cu-Au dans le vide et en température et ce sur différents supports tels que le nitrure de silicium amorphe et le rutile-TiO₂ (r-TiO₂), (ii) la stabilité structurale et morphologique des NPs de Cu, Au et de Cu-Au supportées sur r-TiO₂, sous des gaz réactifs simples (O₂ et H₂) à pression atmosphérique et à haute température. Les objectifs étant de mieux comprendre les mécanismes qui conduisent à l'évolution morphologique de ces NPs en milieu réactif. Par ailleurs, pour optimiser l'utilisation de la cellule environnementale utilisée dans cette thèse, nous avons étudié les limites de détection et de résolution spatiale d'une NP en fonction de sa taille et de la pression du gaz. Nous avons également étudié l'influence du gaz sur la température locale de l'échantillon pendant une expérience de chauffage *in situ* dans la cellule environnementale.

Pour mener à bien ce projet, nous avons travaillé en étroite collaboration avec différents théoriciens : H. Amara (LEM/Onera) et J. Creuze (ICMMO/Paris Sud) pour l'étude sur les propriétés structurales des NPs d' Au, Cu et de Cu-Au dans le vide à haute température, ainsi que B. Zhu (SINAP/Shanghai) et H. Guesmi (ICG/ENSCM) pour l'étude de la dynamique des NPs d' Au sous gaz réactif.

Ce manuscrit s'articule autour de six chapitres. Le premier chapitre dresse un état de l'art des travaux dédiés à l'étude des propriétés catalytiques des NPs d' Au, de Cu et de Cu-Au. Une sélection de travaux portant sur l'étude de la réactivité de ces trois systèmes par microscopie électronique environnementale sera notamment présentée.

Le deuxième chapitre est une description des techniques employées au cours de cette thèse pour la synthèse ainsi que la caractérisation des NPs. La méthode de l'ablation par laser pulsé nécessaire à la fabrication des NPs, ainsi que les différentes techniques de microscopie électronique (STEM-HAADF, EELS, EDX..) que nous avons utilisées, seront expliquées. Une description détaillée du dispositif utilisé pour la microscopie électronique environnementale au sein du laboratoire MPQ sera également présentée.

Le troisième chapitre est dédié à la caractérisation de la cellule environnementale. Ainsi, les limites de détection d'une NP dans la cellule environnementale seront abordées à travers, notamment, des simulations par la méthode multislice. Les limites de résolutions en condition gazeuse en fonction de la pression du gaz ainsi que l'influence du gaz sur la température locale de l'échantillon dans la cellule environnementale seront également abordées.

Les chapitres 4, 5 et 6 sont dédiés aux différentes études réalisées par microscopie électronique en transmission environnementale sur les NPs d' Au, de Cu et de Cu-Au. Le chapitre 4 est consacré aux études structurales en température des NPs dans le vide. Dans le chapitre 5, nous présenterons une méthode pour la détermination de l'énergie de surface de NPs bimétalliques ainsi que les propriétés intéressantes qui en découlent. Enfin, le chapitre 6 sera consacré à l'étude des nanocatalyseurs évoqués précédemment sous O₂ et H₂ en fonction de la température et de la pression.

Chapitre 1

État de l'art des nanoparticules cuivre-or en catalyse hétérogène et microscopie électronique environnementale

Pour une meilleure compréhension du contexte dans lequel s'inscrit ce travail de thèse, nous présentons dans ce chapitre une sélection des travaux concernant les propriétés structurales et catalytiques de nanoparticules (NPs) d'or, de cuivre et de NPs bimétalliques cuivre-or.

Dans un premier temps, nous introduirons de manière succincte les propriétés structurales du système Cu-Au à l'état massif et à l'échelle nanométrique. Dans un second temps, nous présenterons des travaux sur les NPs d'Or, de Cu et de Cu-Au pour la catalyse hétérogène. Enfin, nous dresserons un état de l'art de la microscopie électronique en transmission environnementale pour l'étude de ces nanocatalyseurs dans des conditions de réaction proches des conditions réactionnelles utilisées en catalyse hétérogène. Afin de pouvoir mener des comparaisons appropriées, nous nous focalisons, lorsque cela est possible, sur des travaux dont les conditions expérimentales sont proches de celles utilisées dans ce travail de thèse.

1.1 Le système Cu-Au

1.1.1 Structure du système Cu-Au à l'état massif

Le diagramme de phase du système Cu-Au à l'état massif, a été établi en 1987 par Okamoto et ses collaborateurs [5]. Il a pu être construit à partir de nombreux travaux de recherche portant sur cet alliage, en particulier sur les phénomènes ordre/désordre dans les systèmes CuAu, Cu₃Au et CuAu₃. À haute température se trouvent deux lignes de transition de phase, le liquidus et le solidus, tangentes au niveau d'un point minimum commun (point de congruence) à 910 °C et pour une composition de 44% at. en cuivre. De plus, à haute température, le système Cu-Au cristallise dans une phase cubique faces centrées (CFC) et désordonnée (phase A1) et ce, à toute composition et jusqu'à la température de fusion, montrant ainsi sa miscibilité en toutes proportions de l'or et du cuivre. À plus basse température, une tendance à la mise en ordre est observée avec une alternance de phases ordonnées L1₀ et L1₂ (voir Figure 1.1).

En effet, autour de la composition équiatomique, plus précisément sur une gamme de composition comprise entre 38,5 et 63% at. de Cu, se trouve une phase ordonnée L1₀. Cette structure quadratique est formée par une succession de plans purs

d'atomes d'Au et d'atomes de Cu le long de la direction [001] (voir Figure 1.2.c). Ce domaine se décompose en deux phases ordonnées : la phase ordonnée tétragonale CuAu(I) et la phase ordonnée orthorombique CuAu(II). La première est présente sur une plage de composition comprise entre 42 et 57 % at. de Cu et stable à une température de congruence égale à 385 °C pour la composition stoechiométrique. La deuxième s'étend sur une plage de composition plus large (38,5 et 63% at. de Cu) et dont la température de congruence est de 410 °C pour la composition stoechiométrique.

La phase L₁₂ est une phase contenant 4 atomes par mailles. C'est une structure cubique qui est formée d'une successions de plans mixtes de composition Cu-Au et de plans purs de Cu le long de la direction <100> du cube (voir Figure 1.2.b). Elle s'étend sur une gamme de composition comprise entre 66 et 82% at. de Cu où deux phases, Cu₃Au(I) et Cu₃Au(II) se distinguent également. La température de la transformation eutectoïde de la phase Cu₃Au en ses phases (I) et (II) est de 284 °C. Okamoto décrit la phase Cu₃Au(I) comme une structure stable, de structure L₁₂, qui s'étend sur une plage de composition entre 67 et 81 %. Cette phase reste stable jusqu'à une température maximale de 390 °C à 64% at. de Cu.

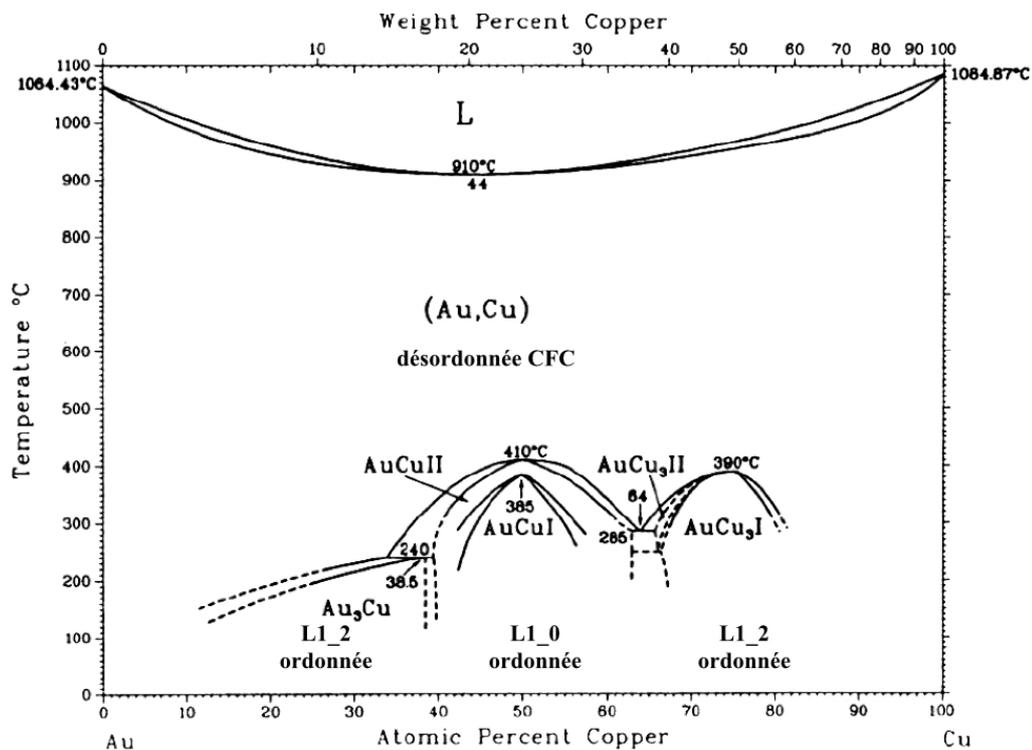


FIGURE 1.1 – Diagramme de phase du système Cu-Au à l'état massif (tiré de [5]).

Enfin, Okamoto décrit deux domaines biphasés sur des petites plages de compositions où il y a coexistence entre deux phases. En effet, en dessous d'une température de congruence de 240 °C, pour une teneur en Cu comprise entre 38,5 et 40%, il y a une coexistence des phases CuAu et CuAu₃ introduites ci-dessus. Nous avons également une coexistence des phases CuAu et Cu₃Au en dessous de 285 °C sur une plage de composition allant de 63 à 66 %.

La Figure 1.2 présente les trois structures que nous retrouvons dans le diagramme de phase Cu-Au à l'état massif.

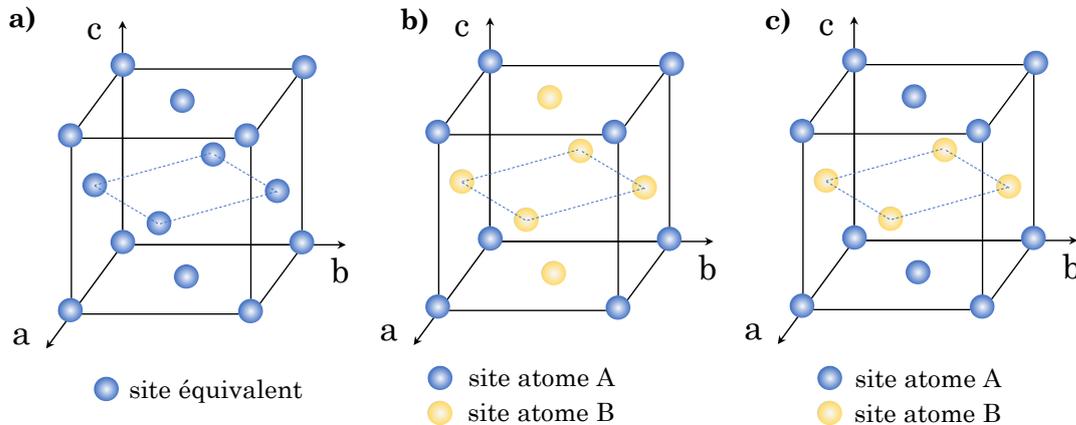


FIGURE 1.2 – (a) Structure CFC désordonnée. (b) Structure chimiquement ordonnée $L1_2$. (c) Structure chimiquement ordonnée $L1_0$.

1.1.2 Le système Cu-Au à l'échelle nanométrique

Les propriétés d'un métal à l'échelle nanométrique peuvent être complètement différentes de celles observées à l'état massif. Un bon exemple est l'or, complètement inerte dans son état massif mais très réactif à l'échelle nanométrique comme nous le verrons par la suite. Le diagramme de phase à l'état massif que nous avons présenté précédemment (Figure 1.1) peut donc sensiblement varier à l'échelle nanométrique.

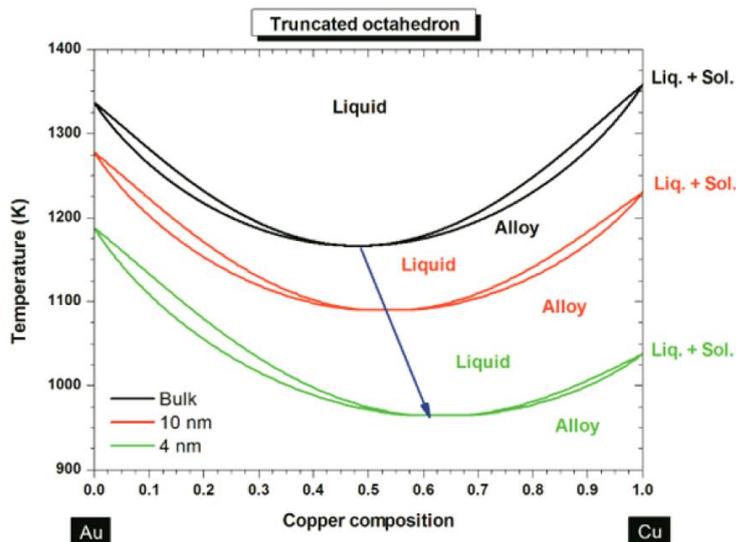


FIGURE 1.3 – Diagrammes de phase d'un polyèdre de Cu-Au de forme octaédrique tronquée. Traits noirs : état massif. Traits rouges : taille de 10 nm. Traits verts : taille de 4 nm (tiré de [6]).

Cependant, la détermination expérimentale des diagrammes de nanophase est rare car la calorimétrie reste assez difficile à cette échelle. En utilisant des équations de nanothermodynamique prenant en compte, entre autres, les énergies de

surface solide-liquide, les enthalpies de fusion et des paramètres d'interaction dans les phases solides et liquides du système Cu-Au, Guisbiers et ses collaborateurs ont calculé la température de congruence de différentes formes de polyèdres de Cu-Au (tétraèdre, cube, octaèdre, octaèdre tronqué, etc.), de tailles différentes (4 et 10 nm). Ils ont ainsi pu en déduire leurs diagrammes de phase à l'échelle nanométrique [6]. La Figure 1.3 montre les diagrammes de phase d'un polyèdre de Cu-Au de forme octaédrique tronquée. Nous pouvons observer que plus la taille du polyèdre est petite, plus sa température de congruence est basse. L'évolution de la température de fusion avec la taille sera discutée plus en détail dans le chapitre 4. De plus, la température de congruence subit un décalage vers une stoechiométrie plus riche en cuivre. Ce décalage a été observé pour toutes les formes de polyèdre et s'explique, d'après Guisbiers, par des effets de taille et de forme sur les paramètres d'interaction du liquidus et du solidus.

Le paramètre de maille des NPs de Cu-Au de différentes compositions, obtenues par ablation laser pulsé (PLD) sur un substrat de carbone amorphe, a été mesuré par Prunier et ses collaborateurs [7]. La taille des NPs était de l'ordre de 2 nm. Les paramètres de maille sur les NPs de Cu-Au ont été mesurés par spectroscopie EDX (la méthode sera détaillée dans le chapitre 2). Ils ont ainsi observé que le paramètre de maille variait linéairement avec la composition, suivant la loi de Vegard.

1.2 La catalyse hétérogène par les NPs à base d'or et de cuivre

Le terme *catalyse* a été introduit pour la première fois par le chimiste suédois Jacob Berzelius en 1836. En effet, c'est en étudiant un grand nombre de résultats de réactions catalytiques homogènes et hétérogènes, notamment celle de la décomposition de la molécule de H_2O_2 , qu'il introduisit le terme de "pouvoir catalytique" comme suit : "*Le pouvoir catalytique se traduit par la capacité de certaines substances, par leur seule présence et non par leur propre activité, à réveiller des activités endormies dans les molécules à une température donnée*". Bien que la notion de catalyseur n'était pas encore bien comprise, de nombreuses recherches sur les réactions catalytiques ont eu lieu au cours du XIX^e siècle. En 1815 déjà, Humphry Davy découvrit qu'un gaz combustible pouvait être oxydé par l'oxygène, à la surface d'un fil de platine sans produire de flamme mais avec suffisamment de chaleur pour garder le fil de platine incandescent. Ainsi naquit la lampe de mineur. Mais, c'est en 1897 que les grandes lignes de la catalyse hétérogène ont été écrites par le chimiste français Paul Sabatier. Ce dernier développa la technique d'hydrogénation catalytique par laquelle l'éthylène était transformé en éthane en utilisant des cristaux de nickel comme catalyseur. Cinq ans plus tard, il démontra, entre autres, qu'en faisant circuler un mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène dans des proportions 1 : 3 à 250 °C sur des cristaux de nickel, il obtenait du méthane et de l'eau avec un rendement de 100%. Durant la même année, le physicien allemand Wilhelm Ostwald donnait une définition plus précise de la notion de catalyse : "*La catalyse consiste en la modification, par une substance active, le catalyseur, de la vitesse à laquelle se produit une réaction chimique, sans que cette substance fasse elle-même partie des produits finaux formés*". Cette notion est encore valide aujourd'hui.

Nous parlons de catalyse hétérogène dans le cas où le catalyseur est dans une phase différente de celle des réactifs. Généralement, le catalyseur est solide et les réactifs sont gazeux ou en solution aqueuse. La catalyse homogène, dans laquelle le catalyseur ainsi que les réactifs et les produits de la réaction catalysée sont dans la

même phase, ne sera pas abordée dans ce travail de thèse. Nous aborderons ici la catalyse hétérogène en milieu gazeux.

1.2.1 Propriétés catalytiques des NPs d'Or supportées

L'or à l'état massif est chimiquement inerte, et de par son fort potentiel d'ionisation (haute énergie d'activation), a toujours été considéré comme un élément ayant peu d'affinité avec les molécules gazeuses. Le premier signe d'une activité catalytique des NPs d'Or (< 50 nm) est apparu dans les années 1970 dans les travaux de Bond et Sermon [8, 9]. Ces derniers ont démontré l'hydrogénation d'hydrocarbures saturés par des NPs d'Or/SiO₂ à des températures en dessous de 200 °C.

Cependant, ce sont les travaux pionniers de Haruta et ses collaborateurs, en 1987, qui ont véritablement lancé l'intérêt de la communauté scientifique envers l'étude des propriétés catalytiques des NPs d'Or. Haruta a montré que les NPs d'Or supportées sur α -Fe₂O₃ et Co₃O₄ pouvaient complètement oxyder le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone à très basse température (-70 °C) [1]. Pour la seule réaction d'oxydation du CO par des NPs d'Or, de très nombreuses études ont ensuite été réalisées afin de comprendre les facteurs déterminants dans la performance du catalyseur d'Or dans cette réaction. S'il est généralement admis et démontré que la taille des NPs joue un rôle majeur dans l'oxydation du CO [10, 11], les méthodes de préparation des catalyseurs ainsi que la nature de leur support semblent également jouer un rôle important. En effet, aujourd'hui, pour obtenir des NPs d'Or, bien dispersées, de tailles inférieures à 5 nm, les méthodes chimiques et physiques employées sont nombreuses. Parmi elles, la co-précipitation [12], la déposition-précipitation [13], l'imprégnation [14], le dépôt chimique en phase vapeur [15] ainsi que l'ablation par laser pulsé (que nous allons présenter dans le chapitre 2).

La Figure 1.4 regroupe plusieurs mesures d'activité des NPs d'Or supportées par différents oxydes pour l'oxydation du CO, qui ont été collectées par Lopez et ses collaborateurs [11]. Les supports réductibles (TiO₂ et Fe₂O₃) sont présentés par des symboles vides, les supports inertes (Al₂O₃, MgAl₂O₄ et SiO₂) sont représentés par les symboles pleins. Le paramètre fondamental qui influence la réaction des NPs, nous l'avons déjà souligné, est la taille des NPs. En effet, les NPs d'Or les plus actives vis-à-vis du CO sont comprises dans une gamme de taille entre 2 et 4 nm. Nous notons également que dans cette gamme de taille, les NPs d'Or les plus actives sont celles déposées sur TiO₂.

Un scénario possible expliquant l'origine de cette forte activité des petites NPs serait liée aux sites de coordinence faible [16, 17, 18, 19], dont le nombre est inversement proportionnel à la taille des NPs. Ces sites actifs favoriseraient l'adsorption et la dissociation des molécules du gaz réactif.

D'autres réactions à fort potentiel industriel ont aussi été étudiées, notamment la réaction de l'eau, autrement appelée réaction de Dussan ou water-gas shift reaction (WGS). Ce processus chimique possède un gros potentiel industriel notamment pour la production d'hydrogène. Ce dernier peut être ensuite utilisé, en particulier dans l'industrie automobile, en tant que réducteur de l'oxyde nitrique, et de méthanol. Le méthanol peut ensuite être utilisé directement comme combustible dans diverses applications. Andreeva et ses collaborateurs ont été les premiers à mettre en évidence l'activité des NPs d'Or/ α -Fe₂O₃, préparées par co-précipitation, dans la réaction WGS à basse température (< 200 °C) [20]. Rodriguez et ses collaborateurs ont ensuite montré que les NPs d'Or, fabriquées par dépôt chimique en phase vapeur, supportées sur rutile-TiO₂(110) présentaient une forte activité dans la réaction WGS et que celle-ci dépendait directement de la taille des NPs. Là encore, les plus

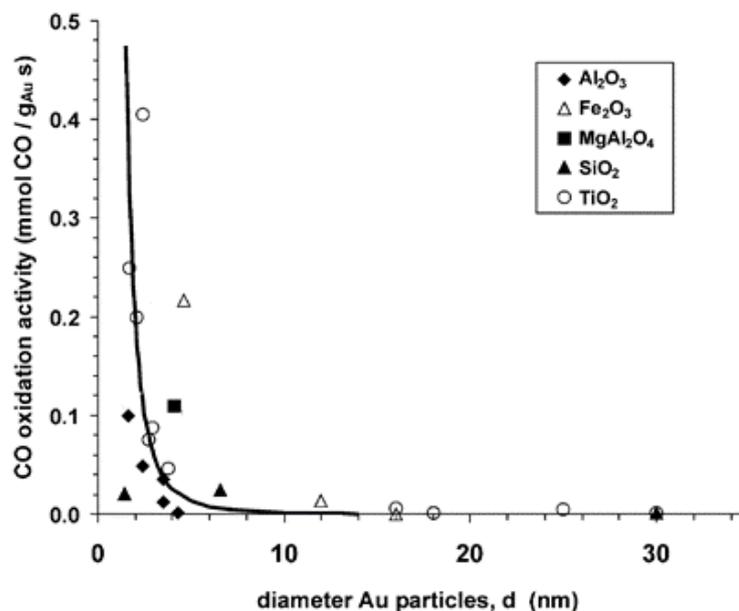


FIGURE 1.4 – Mesures d'activité pour l'oxydation du CO à 0 °C de NPs d'Or supportées par différents oxydes (tiré de [11]).

petites NPs présentaient une plus forte activité [15]. De plus, Fu et ses collaborateurs ont rapporté que les NPs d'Or supportées sur CeO_2 , préparées par dépôt-précipitation, étaient plus actives que celles supportées sur TiO_2 , vis-à-vis de cette réaction [21].

L'époxydation directe du propylène pour former de l'oxyde de propène est aussi étudiée. Ce dernier est un intermédiaire chimique important pour la production de résines telles que le polyuréthane, les polyols et les glycols. Jusqu'à présent les méthodes industrielles pour fabriquer l'oxyde de propène sont indirectes et incluent des procédés avec de la chlorydrine et de l'hydroperoxyde, posant ainsi des risques environnementaux en raison de la production de déchets chlorés. Jusqu'alors, la production directe de l'oxyde de propène par différents catalyseurs s'est révélée infructueuse en raison d'une sélectivité trop faible. Haruta et ses collaborateurs ont été les premiers à produire directement de l'oxyde de propène au moyen d'hémisphères d'Or de diamètres inférieurs à 4 nm supportés sur TiO_2 et ce en présence d'un mélange de O_2 et de H_2 . Ils ont ainsi observé une sélectivité de l'oxydation du propylène à hauteur de 90% à 160 °C [22].

Bien que les NPs d'Or soient aujourd'hui étudiées principalement dans les réactions d'oxydation, certains groupes de recherche s'attachent à étudier la réactivité des NPs d'Or dans les réactions d'hydrogénation sélective. Par exemple, Claus et ses collaborateurs ont démontré avec succès l'hydrogénation sélective d'acroléine en utilisant des NPs d'Or supportées par différents oxydes tels que SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 et TnO . Ils ont ainsi mis en évidence que, tout comme lors des réactions d'oxydation, le type de support jouait un rôle majeur dans les réactions d'hydrogénation [23]. Plus particulièrement, il a été montré que la forte activité observée sur les NPs d'Or/ TiO_2 était associée à la morphologie des NPs d'Or, induite par le support, qui influe sur le nombre de site de faible coordinence.

D'autres synthèses utilisant des NPs d'Or comme catalyseurs ont été étudiées, notamment pour la fabrication directe de peroxyde d'hydrogène. Hutchings et ses collaborateurs ont rapporté la synthèse directe de peroxyde d'hydrogène par des

NPs d' Au, de Pd et d' Au-Pd supportées sur TiO₂, fabriquées par imprégnation et/ou par déposition-précipitation [24]. La température de la réaction était de 2 °C. Ils ont ainsi observé que la méthode par imprégnation donnait le meilleur taux de production de H₂O₂. Aussi, ils ont montré que l'alliage Au-Pd augmentait la production de H₂O₂ d'un facteur 2 par rapport à celles des NPs monométalliques d' Au et de Pd seules, prouvant ainsi qu'il existe des effets de synergie qui sont dus à l'alliage, dans ce type de réaction. Les effets d'alliage du Cu avec l' Au seront discutés dans la section 1.2.3.

1.2.2 Propriétés catalytiques des NPs de Cu supportées

Les nanocatalyseurs de Cu (qui est un métal abondant et peu coûteux) ont suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années dans le domaine de la catalyse hétérogène. En effet, la modification possible des propriétés chimiques et physiques de ces NPs en utilisant différentes stratégies de synthèse et/ou de traitement chimique a, en grande partie, été responsable de l'attention portée à ce nanomatériau et à ses applications pour la catalyse.

Les NPs de Cu sont de parfaits catalyseurs dans les réactions d'oxydation de différents alcools. Par exemple, il a été montré que des NPs de Cu (de taille moyenne de 4 nm) supportées sur La₂O₂CO₃ étaient de parfaits catalyseurs pour la déshydrogénation des alcools aliphatiques, une classe d'hydrocarbures non-aromatiques, en aldéhydes qui sont des matières premières dans la chimie fine. Ces aldéhydes sont notamment utilisés dans la parfumerie. Ainsi Wang et ses collaborateurs ont effectué les déshydrogénations du 1-butanol et du 1-hexanol vers des aldéhydes avec des rendements respectifs de 84 et 93 % [25]. Les NPs de Cu sont également utilisées dans la déshydrogénation des amines (dérivés de l'ammoniac) qui présentent un grand intérêt pour la synthèse organique en raison de ses multiples applications dans le domaine pharmaceutique et agricole. Damodara et ses collaborateurs ont établi une méthode simple de fabrication de NPs de Cu⁰/Al₂O₃ pour la déshydrogénation de multiples amines comme le benzylamine avec des rendements supérieurs à 90% [26].

Le Cu est également très réactif dans la réaction de Mannich. Celle-ci produit des composés carbonylés à partir de trois composants tels que l'amine, l'aldéhyde et le cétone. Les produits de la réaction de Mannich, comme le β-aminocétone, sont utilisés notamment pour la synthèse d'acides aminés. En 2009, Kidwai et ses collaborateurs ont utilisé des NPs de Cu dans un mélange réactif de benzaldéhyde, d'aniline et d'acétophone pour produire des β-aminocétone avec un rendement de 98% [27].

Le Cu a également été démontré comme un catalyseur robuste pour l'oxydation de l'eau [28]. Dans l'industrie automobile, notamment dans les pots d'échappements, des NPs de Cu déposées sur zeolite se sont révélées être extrêmement efficaces dans la réduction du NO_x [29]. Dans le domaine des nouvelles sources, non polluantes, la séparation de l'eau par photocatalyse représente une stratégie prometteuse pour une production de H₂ propre, peu coûteuse, et respectueuse de l'environnement en utilisant l'énergie solaire. Wu et ses collaborateurs ont montré que des NPs de Cu déposées sur TiO₂ pouvait augmenter jusqu'à un facteur 10 la production photocatalytique de H₂ [30].

Le Cu est aussi l'un des rares matériaux capables de conduire la réduction électrochimique du CO₂ et de H₂O, en milieu aqueux, menant à des composés organiques pouvant servir de combustibles liquides [31, 32].

En plus du Cu pur, les oxydes de Cu sont également très étudiés dans les réactions catalytiques. Une grande réactivité a ainsi été observée pour des systèmes

$\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ pour la réaction WGS [33]. Également, des rendements de 100% ont été mesurés pour le même système dans la réaction d'oxydation du CO [34, 35].

La liste des réactions dans lesquelles les NPs de Cu sont utilisées comme catalyseurs est longue. Deux excellentes revues recensant l'état de l'art de la synthèse des NPs de Cu ainsi que leurs applications pour la catalyse ont été publiées récemment par Kant Ojha [36] et Gawande [37].

1.2.3 Propriétés catalytiques des NPs de Cu-Au supportés

Un facteur limitant le développement industriel, à grande échelle, des NPs d'Au est leur manque de stabilité. Celui-ci est dû entre autres à la désactivation du catalyseur en cours de réaction. En effet, au cours d'une réaction le catalyseur est empoisonné, c'est-à-dire qu'il est recouvert d'espèces qui bloquent peu à peu son activité. L'oxydation du CO, par exemple, génère la production de carbonates qui se déposent à la périphérie des catalyseurs, diminuant ainsi leur activité [38]. Il a été montré que l'alliage de l'or avec un second métal de transition permettait de repousser son empoisonnement, le rendant ainsi plus actif et plus stable dans le temps.

Des études sur les effets d'alliages dans les NPs de Cu-Au vis-à-vis de l'oxydation sélective du CO ont été réalisées. Liu et ses collaborateurs ont fabriqué des NPs de Cu/SiO₂, d'Au/SiO₂ ainsi que de Cu-Au/SiO₂ de différentes compositions [2]. Ainsi, dans l'oxydation préférentielle du CO en présence d'un excès de H₂ à température ambiante, ils ont constaté, que le composé Cu₃Au présente la meilleure activité, avec un taux de conversion du CO de près de 80%, contre seulement 30% pour l'Au pur. La Figure 1.5 présente (a) la courbe de conversion du CO et (b) la courbe de sélectivité du CO en fonction de la température pour différentes compositions de Cu-Au et (b). Ils ont ainsi pu mettre en évidence le fait que dans tous les cas, l'alliage bimétallique était plus efficace que les NPs monométalliques, montrant encore une fois les effets de synergie liés à l'alliage.

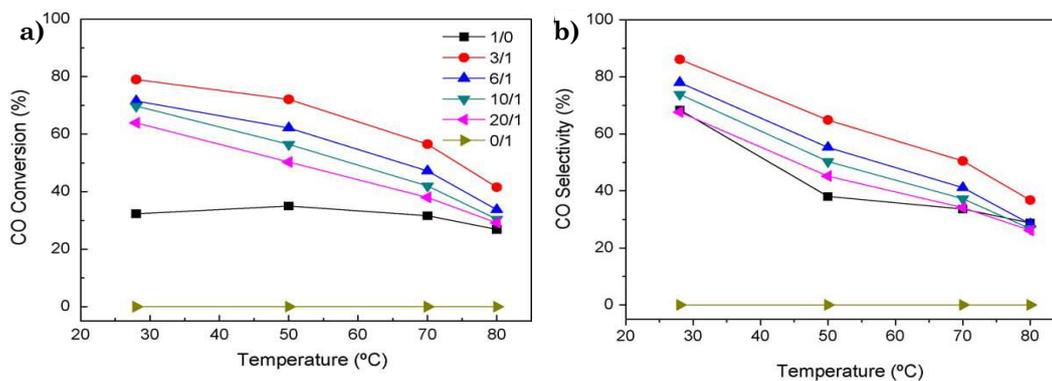


FIGURE 1.5 – (a) Courbes de conversion du CO en fonction de la température pour différentes compositions de Cu-Au. (b) Courbes de la sélectivité du CO en fonction de la température pour différentes compositions de Cu-Au (tiré de [2]).

Les effets d'alliage sur la stabilité des NPs de Cu-Au/TiO₂ dans l'oxydation du CO a également été souligné par Li et ses collaborateurs [39], avec des NPs fabriquées par précipitation-déposition, de diamètre moyen égal à 4 nm. Ils ont constaté que sur une durée totale de réaction de 600 minutes, l'activité des NPs de Cu-Au chute de seulement 4% tandis que celle des NPs monométalliques d'Au chute de 25%.

Delannoy et ses collaborateurs ont étudié l'hydrogénation sélective du butadiène par des NPs d'Au, de Cu et de Cu-Au supportées sur TiO_2 [3]. Les différentes NPs ont été préparées par déposition-précipitation et présentaient une taille moyenne de 2 nm pour les NPs d'Au et de Cu-Au, et de 1 nm pour les NPs de Cu. La Figure 1.6 présente les courbes de taux de conversion du butadiène à 75 °C en fonction du temps pour différentes compositions de NPs.

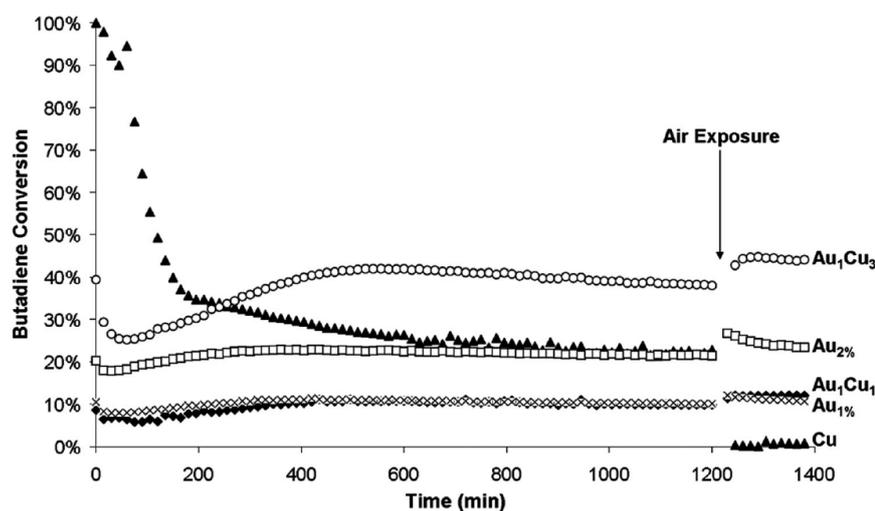


FIGURE 1.6 – Courbes de conversion du butadiène en fonction du temps à 75 °C (tiré de [3]).

Au début de la réaction, les NPs de Cu, qui ont une grande affinité avec l'hydrogène, présentent une très grande activité mais celle-ci diminue de 70% après seulement 200 minutes de réaction. À l'inverse, les NPs d'Au se sont révélées être beaucoup moins actives mais beaucoup plus stables dans le temps. Il est intéressant de constater que l'alliage Cu_3Au qui initialement, étaient faiblement actifs, s'est révélé être le catalyseur le plus actif après 200 minutes de réaction. De plus, il est resté très stable même après 1200 minutes de réaction. Après 1200 minutes, les nanocatalyseurs ont été exposés à l'air. Alors que les NPs de Cu se sont complètement désactivées, ceci étant probablement dû à leur oxydation, les NPs de Cu_3Au ont vu leur activité augmenter. L'alliage du cuivre à l'or permet ainsi de profiter de la grande activité du Cu ainsi que de la grande stabilité de l'Au pour former un nanocatalyseur bimétallique dont les effets de synergie des deux composants lui assurent une activité et une stabilité accrue.

Les NPs de Cu-Au ont également été testées dans l'époxydation du propène. Llorca et ses collaborateurs ont fabriqué par voie chimique des NPs d'Au et de Cu-Au supportées sur TiO_2 , de taille comprise entre 5,1 et 5,8 nm [40]. Ainsi dans les mêmes conditions de gaz (mélange de $\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$), à 380 °C, le composé Cu_3Au s'est révélé être le plus efficace avec une sélectivité de 100% et une conversion de propène de 5%. Bien que le taux de conversion parait faible, celui-ci restait néanmoins plus important que celui des NPs d'Au pur qui présentaient une conversion de 1%.

Notons aussi que des catalyseurs de Cu-Au supportés sur SiO_2 ou TiO_2 se sont aussi révélés actifs dans l'oxydation partielle du méthanol pour produire de l'hydrogène [41] ou encore dans l'oxydation sélective de l'alcool benzylique vers l'alcool benzaldéhyde [42].

Ces quelques résultats, que nous venons de présenter, montrent que l'étude des propriétés catalytiques des NPs de Cu-Au suscite un intérêt naissant de la part de la communauté scientifique. Une grande attention a été portée sur les méthodes de fabrication des NPs, leur taille, leur composition ainsi que le type de support. Cependant, une attention limitée a été portée jusqu'ici sur la relation entre propriétés catalytiques et propriétés structurales des nanocatalyseurs, indispensable pour une meilleure compréhension de ces derniers. Il y a deux explications principales à cela. La première est la difficulté à fabriquer des NPs avec une forme cristalline bien définie suivant le type de réaction souhaitée. Néanmoins, des progrès significatifs ont été accomplis dans ce domaine avec la synthèse de certains nanoalliages (autres que Cu-Au) de formes bien définies, dont les propriétés peuvent être améliorées en contrôlant leur composition, leur forme et leur taille [43, 44, 45, 46]. La deuxième explication est la difficulté à suivre en temps réel les transformations structurales des catalyseurs dans des conditions proches des conditions réelles de catalyse.

Une étude très récente de Zhan et de ses collaborateurs a permis de pointer les effets de la structure de NPs de CuAu supportées sur TiO_2 et SiO_2 sur la réaction d'oxydation du CO [47]. Les NPs de CuAu, d'une taille moyenne de 8 nm, ont été fabriquées par précipitation. En jouant avec la température lors du processus de fabrication, Zhan a obtenu deux familles de NPs de CuAu, l'une de structure CFC, l'autre de structure tétragonale. Les mesures catalytiques ont été faites sous un flux d'un mélange de CO/air. Les NPs de CuAu de structure tétragonales se sont avérées être très actives avec un taux de conversion de CO de 100% à une température de 100 °C. La structure CFC quant à elle, a atteint le même taux de conversion à 220 °C.

C'est dans ce contexte que la microscopie électronique environnementale s'avère être un outil idéal. En effet les développements récents en microscopie, que nous allons présenter dans la partie suivante, permettent de suivre en temps réel le comportement morphologique et l'évolution de la structure cristalline des nanocatalyseurs sous des conditions proches des conditions réelles de réactions, c'est-à-dire à haute température et à haute pression.

1.3 La microscopie électronique environnementale *in situ*

Pour Ernst Ruska et Max Knoll, pères de la microscopie électronique en transmission (MET), il était clair que l'amélioration des performances du MET nécessite de travailler sous un vide poussé [48]. En effet, les premières études sur des microstructures métalliques se sont avérées peu fructueuses à cause de la grande contamination de l'échantillon, généralement due à la décomposition des hydrocarbures résiduels dans l'atmosphère du microscope par le faisceau d'électrons. La tendance exigeait alors l'amélioration du vide dans le microscope, en particulier au niveau de l'échantillon et du canon à électrons. Mais cette évolution contrastait fortement avec le désir des chercheurs d'étudier des organismes vivants et/ou des matériaux dans leur environnement naturel, c'est-à-dire dans des milieux gazeux ou liquides. En conséquence, il fallait concevoir des méthodes permettant de maintenir les conditions de vide du microscope tout en observant l'échantillon dans un environnement contrôlé.

En 1935, Marton a suggéré deux méthodes suivant lesquelles la pression et la composition d'un gaz pourraient être contrôlées à l'intérieur d'un microscope électronique [49]. La première consistait à modifier le porte-objet en plaçant une paire de fenêtres transparentes aux électrons au-dessus et en-dessous de l'échantillon afin

d'encapsuler celui-ci dans un milieu gazeux contrôlé. La seconde consistait à modifier les pièces polaires de la lentille objectif du microscope en plaçant une paire de petites ouvertures (diaphragmes) de part et d'autres de l'échantillon. La fuite éventuelle de gaz dans la colonne du microscope est alors limitée à celle qui s'échappe par les petites ouvertures. Depuis, ces deux approches ont évoluées séparément avec succès.

Dans cette partie, nous allons décrire les deux approches utilisées aujourd'hui pour mener à bien des expériences *in situ* en milieu gazeux en présentant dans un premier temps le MET à pompage différentiel et le MET à cellule environnementale fermée. Dans un second temps, nous présenterons une liste non-exhaustive de résultats obtenus par MET en milieu gazeux sur des systèmes identiques ou similaires à ceux étudiés au cours de cette thèse, c'est-à-dire des NPs d'Au et de Cu-Au supportées.

1.3.1 MET à pompage différentiel

Comme son nom l'indique, ce MET est constitué de différents systèmes de pompage différentiel qui viennent pomper, à différents niveaux, la colonne du microscope. Cette dernière est divisée en plusieurs compartiments reliés entre eux par des petits diaphragmes qui sont placés de part et d'autre de chaque niveau. Les diaphragmes doivent être suffisamment grands pour permettre le passage du faisceau d'électrons incident ainsi que les électrons diffusés et diffractés, mais suffisamment petits pour éviter une trop grande fuite de gaz. Cette dernière est contrôlée, par la taille des diaphragmes, qui sont eux, supplémentés par un système de pompage différentiel. Afin de maintenir la pression voulue aux abords de l'échantillon tout en maintenant une pression très basse dans le reste du microscope, la capacité de pompage effectif du système différentiel doit excéder le taux de gaz qui s'échappe des diaphragmes.

La Figure 1.7 montre un schéma d'un MET à pompage différentiel de type FEI Titan. La première paire de diaphragme est placée au plus proche de l'échantillon et le gaz s'échappant de ces diaphragmes est pompé par une pompe turbomoléculaire. Une deuxième paire de diaphragme, plus large, est placée plus loin de l'échantillon, son rôle étant de limiter davantage la fuite de gaz dans la colonne du microscope. Nous pouvons ainsi voir qu'il y a des diaphragmes entre chaque lentille condenseur. Ces différents compartiments sont pompés en continu par des pompes turbomoléculaires, assurant ainsi un très bon vide dans la colonne du microscope.

L'un des gros avantages d'un MET à pompage différentiel est que, contrairement à la cellule environnementale fermée, l'échantillon est exposé directement au faisceau d'électrons, permettant ainsi d'atteindre une meilleure résolution spatiale en mode image. De plus, il n'y a pas de restriction sur le type de porte-objets pouvant être utilisé dans ce microscope. Ainsi, la combinaison du MET environnemental avec des porte-objets spécifiques (chauffants, double-tilts) peut se révéler être extrêmement intéressante. Le système de pompage différentiel en continu permet aussi de diminuer la contamination de l'échantillon.

Ce type de MET présente un inconvénient non négligeable. En effet, puisque le gaz qui s'échappe des diaphragmes doit être pompé par le pompage différentiel, il ne faut pas que la pression du gaz aux abords de l'échantillon soit trop élevée. Ainsi, cette pression ne doit pas dépasser les 100 Torr.

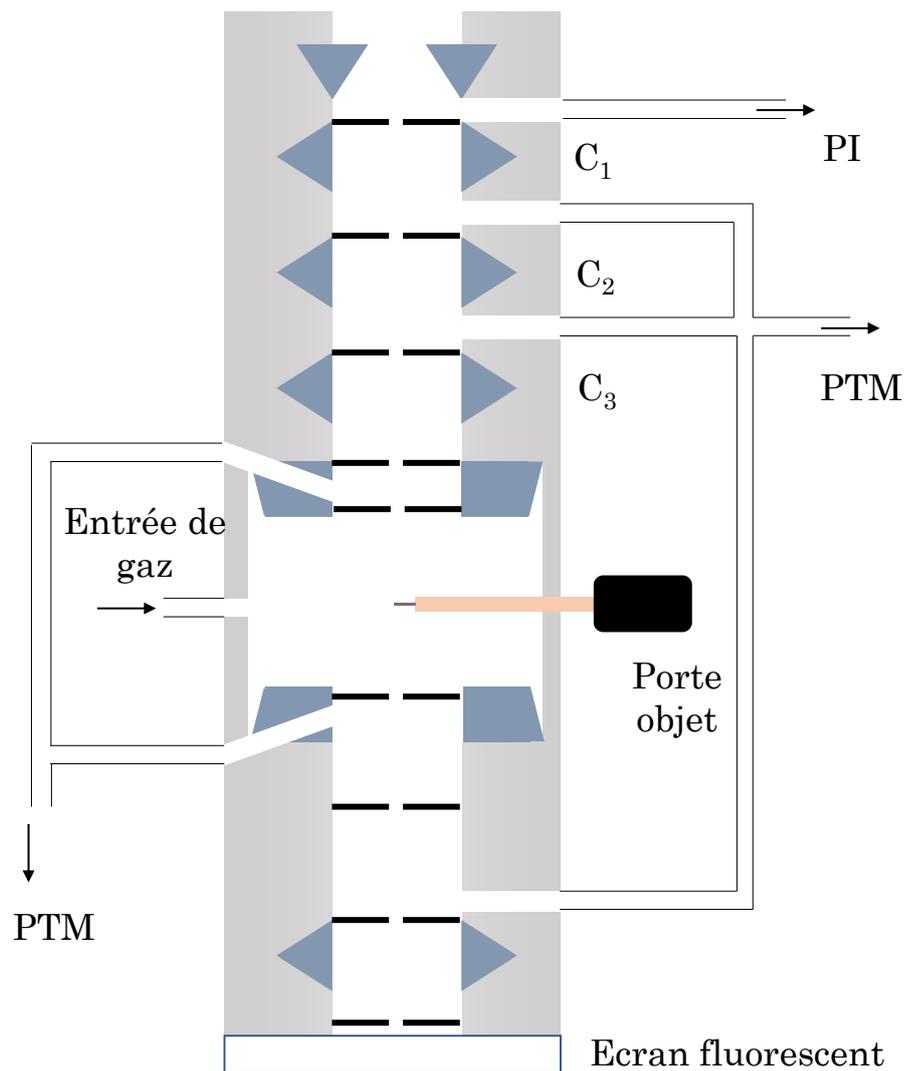


FIGURE 1.7 – Schéma d'un microscope électronique en transmission environnemental à pompage différentiel, de type FEI Titan. PTM : pompe turbomoléculaire, PI : pompe ionique, C₁, C₂, C₃ : lentilles condenseur (inspiré de [50]).

1.3.2 MET avec cellule environnementale fermée

Cette approche consiste à encapsuler l'échantillon et son gaz environnant dans une cellule environnementale constituée de deux membranes transparentes aux électrons, le tout étant supporté par un porte-objet dédié. Ces deux membranes, formées de matériaux robustes et épaisses de quelques dizaines de nm, assurent l'étanchéité du gaz aux abords de l'échantillon. La cellule est donc complètement isolée du reste du microscope, maintenant son vide intact.

Ce dispositif présente quelques avantages. En effet, les porte-objets dédiés peuvent être utilisés dans différents MET sans modification préalable de ces derniers. C'est aussi la seule méthode, à ce jour, qui permet de réaliser des expériences sous gaz à la pression atmosphérique. De plus, aujourd'hui les fabricants proposent des

cellules environnementales chauffantes permettant de chauffer les échantillons jusqu'à une température de 1200 °C. Aussi, un des avantages majeurs de la cellule environnementale est qu'elle permet de travailler en milieu liquide également.

Cette approche présente néanmoins certains désavantages, liés notamment à sa symétrie et à l'épaisseur des membranes. En effet, pour éviter leur rupture conduisant à la fuite du gaz dans la colonne du microscope, les membranes de la cellule (généralement en nitrure de silicium ou en carbone) doivent être suffisamment épaisses pour assurer leur robustesse. L'épaisseur de celles-ci diminue grandement le contraste des images obtenues par MET. Cela pose particulièrement problème si nous souhaitons incliner l'échantillon, puisque la fenêtre d'observation sera inclinée elle-aussi, l'épaisseur traversée par le faisceau d'électrons sera donc plus grande¹. La conception de la cellule environnementale peut également empêcher d'acquies certains signaux émis par l'échantillon, notamment les rayons X. Les avancées récentes dans la fabrication des cellules permettent néanmoins de résoudre ce problème.

Dans ce travail de thèse, c'est ce système que nous avons utilisé pour suivre notamment les transformations morphologiques de NPs d'Or, de Cu et de Cu-Au supportées, sous atmosphère oxydante (O₂) et réductrice (H₂). Les résultats seront présentés dans le chapitre 6.

Afin de mieux comprendre le contexte dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse, nous nous proposons dans les deux parties suivantes de présenter certaines études qui ont été menées récemment sur des NPs d'Or, de Cu et de Cu-Au, en température et sous flux gazeux, par MET environnementale.

1.3.3 Études des NPs à base d'or et de cuivre sous gaz réactifs par MET environnementale

Nous l'avons déjà souligné précédemment, les sites actifs des catalyseurs facilitent la conversion des réactifs en produits et leur nature dépend d'un certain nombre de facteurs incluant le type de catalyseur, le types de surface qu'il expose, le nombre d'atomes de faible coordinence présents à la surface ainsi que le type de matériau qui le supporte (typiquement des oxydes métalliques) [51]. Ainsi une compréhension approfondie de la structure des NPs et de sa corrélation avec la réactivité est importante pour établir des stratégies dans la conception de catalyseurs nouveaux et/ou plus actifs. À cet égard, la microscopie électronique environnementale est parfaitement adaptée en raison de sa capacité d'étudier les nanomatériaux avec une résolution atomique, en présence d'un environnement gazeux.

Bien que les NPs peuvent être synthétisées avec des structures cristallines bien définies, comme nous l'avons vu dans la section 1.2.3, leurs propriétés structurales (morphologie, structure cristalline, taille, composition principalement) peuvent évoluer sous l'influence des conditions de réaction. Il y a donc un grand intérêt à obtenir des informations structurales et chimiques à l'échelle atomique des catalyseurs, dans leur condition de réaction. Ici, nous allons présenter un aperçu des observations *in situ* sur la transformation des propriétés structurales des NPs d'Or, de Cu et de Cu-Au supportées, en milieux gazeux, menées au moyen des deux types de MET environnementaux que nous avons présentés précédemment (section 1.3.1 et 1.3.2).

1. À ce titre, nous avons fait des simulations d'images en haute résolution dans la cellule environnementale pour étudier l'influence des membranes sur le contraste des images de microscopie à haute résolution. Les résultats seront présentés dans le chapitre 3.

1.3.3.1 NPs d' Au supportées

L'une des pionnières dans l'étude des propriétés structurales des NPs d' Au sur des supports de MgO et TiO₂, à l'aide d'une cellule environnementale, est Giorgio et ses collaborateurs [52]. Ainsi pour des NPs de tailles comprises entre 1 et 8 nm, ils ont observé que sous 1,5 Torr de H₂, à température ambiante, les NPs d' Au exhibaient une forme octaédrique tronquée sur les deux supports, montrant ainsi qu'elles étaient inertes au dihydrogène, tandis que la forme de ces mêmes NPs s'arrondissait sous O₂. La Figure 1.8 est une image MET d'une NP individuelle d' Au supportée sur TiO₂ (a) sous 1,5 Torr de H₂, (b) sous 1,5 Torr de O₂, où nous observons clairement l'arrondissement de la NP sous O₂. À partir des images en projection des NPs et à l'aide de la construction de Wulff, ils ont aussi pu calculer le rapport d'anisotropie lié aux facettes (100) et (111) ainsi que les énergies d'adhésion absolues des NPs Au(111)||TiO₂(110). Ils ont trouvé un rapport $\gamma_{100}/\gamma_{111}$ égal à 1,15 ainsi qu'une énergie d'adhésion de la facette (111) égale à 0,98 Jm⁻². Ces données seront comparées aux mesures similaires issues de nos études *in situ* décrites dans le chapitre 3 et 6.

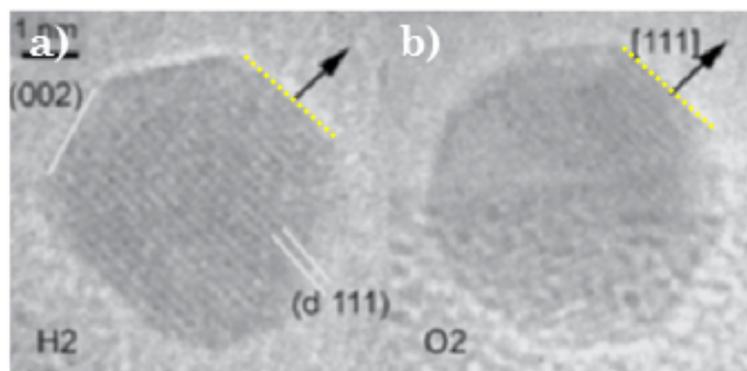


FIGURE 1.8 – Images MET d'une NP individuelle d' Au supportée sur TiO₂ (a) sous 1,5 Torr de (a) H₂, (b) O₂ (tiré de [52]).

Plus récemment, Yoshida et ses collaborateurs ont montré des images haute résolution de NPs d' Au en milieu réactif à l'aide d'un MET utilisant une cellule environnementale et équipé d'un correcteur d'aberration de la lentille objectif [53]. Les catalyseurs d' Au, de taille moyenne d'environ 5 nm, ont été fabriqués par dépôt-précipitation et déposés sur un support de CeO₂. Les NPs ont ensuite été exposées à un mélange CO/air à 45 Pa. Il a ainsi été observé que les molécules de CO adsorbées par les NPs d' Au provoquaient la reconstruction de leurs facettes (100) lors de l'oxydation du CO à température ambiante. La même équipe a ensuite simulé des images au moyen de calculs de structure électronique *ab initio* pour prédire quelles facettes des NPs d' Au étaient les plus favorables à l'adsorption du CO. Ils en ont déduit que les facettes {100} étaient les plus favorables à l'adsorption du CO, et que puisque celles-ci étaient en contact avec le support, ils ont avancé que les sites actifs se trouvaient au niveau du périmètre d'interface métal-support.

Kuwauchi et ses collaborateurs ont réalisé une expérience similaire sur des NPs d' Au supportées sur TiO₂ dans une cellule environnementale [54]. Les NPs d' Au, fabriquées par dépôt-précipitation, présentaient une taille de moyenne de 3 nm. Les NPs ont été observées dans le vide, puis sous O₂, sous N₂ et sous un mélange de CO/air. La pression était à chaque fois de 100 Pa (0,75 Torr). Sous CO, ils ont observé des NPs dans leur forme d'équilibre, c'est-à-dire octaédrique tronquée. Lorsque ces

mêmes NPs ont été exposées à l'O₂, les coins entre les facettes (111) et (100) s'arrondissaient, notamment dû au développement des facettes (110). Enfin, tout comme dans l'expérience de Yoshida, ils ont observé une reconstruction des facettes {100} et {111} lorsque celles-ci étaient exposées à nouveau à 100 Pa de CO/air. Néanmoins, ils ont noté que le support de TiO₂ semblait mieux stabiliser la morphologie générale des NPs d' Au que celui de CeO₂.

Une expérience similaire a été réalisée par Uchiyama et ses collaborateurs. Ces derniers ont examiné un grand nombre de nanocatalyseurs d' Au/CeO₂ sous 1 mbar (0,75 Torr) de CO/air, à température ambiante. Ils ont ensuite diminué la pression partielle du CO afin de voir l'influence que cela avait sur la morphologie des NPs [55]. Ils ont ainsi constaté que la morphologie des NPs d' Au passe de très facettée lors de l'exposition à 1 mbar du mélange CO/air pour devenir plus ronde lorsque la pression partielle du CO par rapport à l'air diminuait. Ils ont également exposé ces mêmes NPs d' Au à 1 mbar de O₂ et ont constaté, tout comme Kuwauchi, un arrondissement très rapide (après 5 secondes) de la forme des NPs d' Au sous 1 mbar de O₂. La Figure 1.9 montre une image MET de NPs d' Au/CeO₂ à température ambiante sous (a) 1 mbar d'un mélange CO/air, (b) 1 mbar de O₂. L'arrondissement des NPs d' Au est attribué à la croissance des facettes {110}, ainsi que d'autres facettes de plus haut indices, au détriment des facettes {111} et {100}, tel que l'ont prédit des calculs *ab initio* [56]. Dans les mêmes conditions, ils ont aussi étudié le comportement de NPs d' Au supportées sur un cristal non-oxydé (TiC). Aucun changement morphologique des NPs d' Au sur ce support n'a été observé sous les différents gaz.

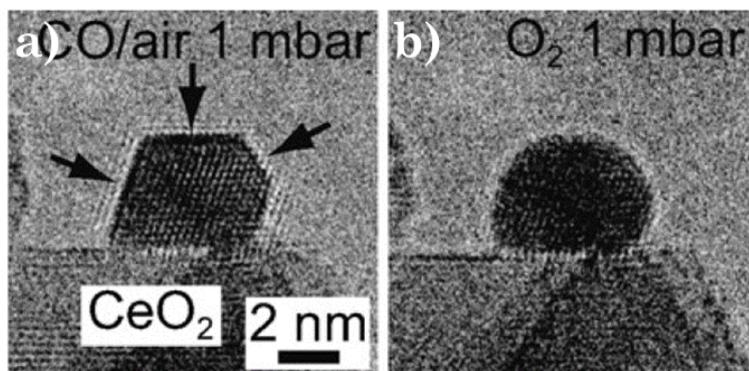


FIGURE 1.9 – Images MET d'une NP individuelle d' Au supportée sur CeO₂ (a) sous 1 mbar d'un mélange CO/air. (b) sous 1 mbar de O₂ (tiré de [55]).

1.3.3.2 NPs de Cu supportées

Avant de présenter l'alliage Cu-Au, il est intéressant de discuter des NPs de Cu seules, qui présentent elles aussi un grand intérêt pour la catalyse comme nous l'avons discuté précédemment.

Hansen et ses collaborateurs ont étudié les NPs de Cu supportées sur ZnO et sur des supports de silicium [57]. Ils ont observé que la forme des NPs de Cu/ZnO change en fonction du gaz réactif. La Figure 1.10 présente une série d'images MET d'une NP de Cu/ZnO à 220 °C sous (a) 1,5 mbar de H₂, (b) 1,5 mbar de H₂/H₂O, (c) 1,5 mbar de H₂/CO. L'exposition des NPs à un mélange H₂O/H₂ a rendu les NPs de Cu plus sphériques, tandis que leur exposition au H₂ pur a fait que les NPs ont retrouvé leur forme plate initiale. La forme sphérique est due à l'absorption des

molécules d'eau par les facettes exposées des NPs de Cu. Les NPs supportées sur silicium n'ont subi, quant à elles, aucun changement morphologique notable. De plus, ils ont vu que sous un flux de gaz constitué de 95% de H₂ et 5% de CO, les propriétés de mouillage des NPs de Cu vis-à-vis du substrat sont modifiées et se traduisent par un étalement des NPs sur ce dernier.

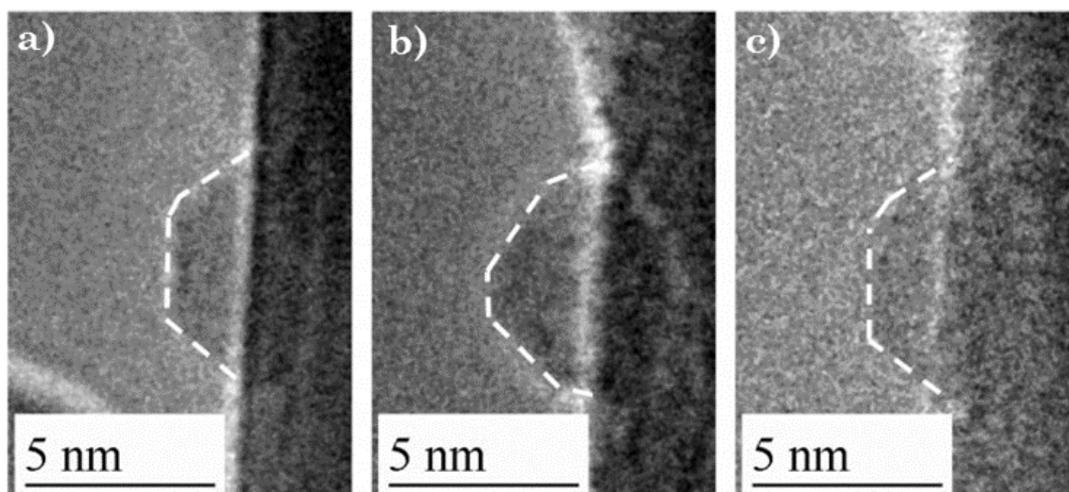


FIGURE 1.10 – Images MET d'une NP individuelle de Cu, portée à 220 °C et supportée sur ZnO, sous (a) 1,5 mbar de H₂, (b) 1,5 mbar de H₂/H₂O, (c) 1,5 mbar de H₂/CO (tiré de [57]).

Vesborg et ses collègues ont effectué des mesures de la réaction de synthèse du méthanol catalysé par des NPs de Cu/ZnO en utilisant un réacteur à tube d'écoulement laminaire et ont comparé ces mesures avec des observations effectuées par MET environnemental (ETEM) [58]. Par ETEM, il a été révélé que, qualitativement, les NPs de Cu semblaient être de forme plus plate dans des conditions plus réductrices, et inversement, plus sphériques lorsqu'elles sont exposées à un environnement plus oxydant. Ils ont également observé que les NPs présentaient la forme la plus plate lorsque celles-ci étaient exposées à un mélange H₂/CO de stoechiométrie 1 : 1, et que sous cette forme, les NPs étaient également les plus actives. Cette morphologie gaz-dépendante des NPs de Cu est cohérente avec le modèle cinétique de la réaction de synthèse du méthanol, proposé par d'autres chercheurs [59].

Récemment, LaGrow et ses collaborateurs ont suivi par microscopie électronique en transmission à balayage corrigé, utilisant un détecteur de champ sombre annulaire à grand angle (STEM-HAADF), l'oxydation directe de NPs de Cu, d'environ 50 nm de diamètre, en Cu₂O [60]. Ils ont ainsi observé une oxydation progressive des NPs de Cu vers Cu₂O suivant les plans Cu{111}/Cu₂O{111} sous 2 Pa de O₂ et à une température de 300 °C. Par ailleurs, lorsqu'elles étaient exposées à un gaz réducteur, c'est-à-dire à 2 Pa (15 mTorr) de H₂, les NPs oxydées se réduisaient à nouveau en Cu pur.

1.3.3.3 NPs de Cu-Au supportées

Bien que les capacités catalytiques des NPs de Cu-Au, notamment dans l'hydrogénation sélective du butadiène sont très prometteuses, les études *in situ* sur les transformations morphologiques de nanoalliages Cu-Au sont encore très rares.

Nous pouvons néanmoins trouver dans la littérature, des études portant sur la stabilité structurale du nanoalliage Cu-Au supporté sur oxyde lorsque celui-ci est exposé à un environnement réactif.

Une étude a montré que les NPs de Cu-Au, fabriquées par voie colloïdale et supportées sur Al_2O_3 , sont plus actives après un prétraitement dans un milieu réducteur (H_2) que oxydant (O_2). Najafshirtari et ses collaborateurs ont étudié, à l'aide d'un microscope électronique en transmission à balayage (STEM) combiné à la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDX) et à la spectroscopie infrarouge *in situ* (DRIFTS), les transformations à l'échelle nanométrique de NPs CuAu/ Al_2O_3 (diamètre moyen de 6 nm) sous différentes atmosphères oxydo-réductrices. Ils ont mesuré l'activité des NPs de CuAu dans la réaction d'oxydation du CO en fonction de différents pré-traitements que subissaient les NPs avant la réaction [61]. Ainsi, ils ont constaté que les NPs prétraitées dans un milieu réducteur (5% de H_2) étaient ensuite beaucoup plus actives que celles prétraitées dans un milieu oxydant (6% de O_2). Pour mieux comprendre les raisons de ces différences de performances, ils ont cartographié par spectroscopie EDX, à chaque étape de pré-traitement puis de réaction, les NPs de Cu-Au pré-traitées. La Figure 1.11 illustre les différentes transformations des NPs de CuAu en fonction des pré-traitements d'activation. Ainsi au départ, ils ont des NPs de CuAu, obtenues par voie colloïdale. Une fois pré-traitées sous O_2 , ils observent un phénomène de ségrégation : le Cu vient se disperser sur le substrat et s'oxyde instantanément en CuO, laissant les NPs très riches en Au. Par la suite ces catalyseurs sont placés en milieux de réaction (CO/O_2), formant ainsi des complexes $\text{Cu}_x\text{O-Au}$ très réactifs vis-à-vis de l'oxydation du CO. Notons que sous H_2 à 350 °C, les NPs de $\text{Cu}_x\text{O-Au}$ retrouvent leur état initial. Ils ont également observé le même phénomène de ségrégation en milieu oxydant sur des NPs de Cu-Au supportées sur Fe_3O_4 [62]. L'activité supérieure de NPs de $\text{Cu}_x\text{O-Au}$ par rapport au Cu-Au a déjà été rapporté ailleurs [2].

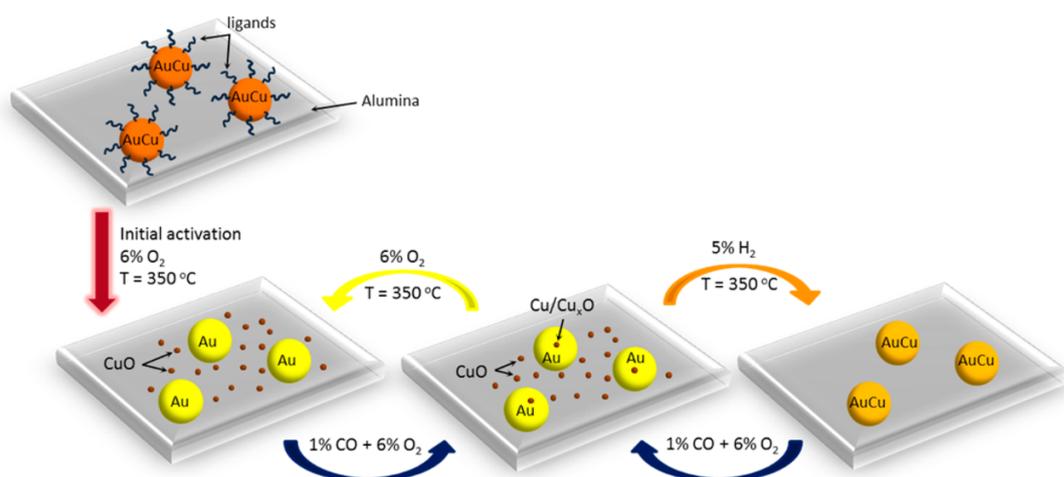


FIGURE 1.11 – Illustration des transformations des NPs de CuAu en fonction des pré-traitements d'activation et de l'environnement réactif. En haut : les NPs de CuAu après déposition colloïdale. A gauche : après un pré-traitement oxydant. Au milieu : après un cycle de réaction. A droite : après un pré-traitement réducteur (tiré de [61]).

Gao et ses collaborateurs ont voulu vérifier la dispersion de Cu issue des NPs de Cu-Au/ Al_2O_3 lorsqu'elles sont chauffées à 350 °C sous une atmosphère de O_2 [63]. Ils ont observé la coalescence des NPs de Cu-Au due au chauffage. De nouvelles NPs

se sont aussi formées en consommant une fractions de NPs plus grosses. Cependant, contrairement à l'expérience précédente, aucune migration du Cu sur le support n'a été observée. Ce phénomène de non-ségrégation de NPs de Cu-Au sous atmosphère oxydante a déjà été observé par d'autres chercheurs [64].

Chapitre 2

Outils de recherche, synthèse et caractérisation

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les outils expérimentaux que nous avons utilisés pour élaborer et caractériser les nanocatalyseurs monométalliques cuivre et or (Cu et Au) et bimétalliques cuivre-or (Cu-Au), étudiés durant cette thèse. Dans un premier temps, nous décrirons la technique de fabrication par ablation laser pulsé qui a été utilisée pour l'élaboration des nanoparticules (NPs). Dans un second temps, nous présenterons l'outil de caractérisation principal utilisé au cours de ce travail de thèse, le microscope électronique en transmission JEOL ARM-200F corrigé des aberrations de la lentille objectif, installé au laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ). Après avoir exposé les principales caractéristiques de ce microscope et son principe de fonctionnement, nous décrirons les différentes techniques de microscopie utilisées pour mener à bien toutes les études structurales *in situ* et *ex situ*, sous vide et en milieux gazeux, présentées dans les chapitres suivants.

2.2 Méthode de synthèse par voie physique : ablation laser pulsé

Découverte au début des années 60 et suite à la réalisation du premier laser opérationnel par Maiman [65], la déposition par ablation laser pulsé ou PLD (de l'anglais Pulsed Laser Deposition) était une technique relativement peu utilisée. En effet, la qualité des dépôts était inférieure à ceux obtenus au moyen d'autres méthodes de fabrication, et ce notamment à cause des capacités limitées des lasers de l'époque. Ce n'est qu'à la fin des années 80 que la PLD subit une ascension fulgurante grâce à ses succès dans l'épitaxie des films supraconducteurs, avec la première déposition d'un film mince de $YBa_2Cu_3O_7$, un supraconducteur à haute température [66]. Depuis, cette technique est couramment utilisée notamment dans la fabrication de dispositifs nanoélectroniques comme les nanotubes de carbone [67, 68], mais aussi dans la fabrication de semi-conducteurs [69, 70] et de nanocatalyseurs [7, 71, 72, 73, 74].

Dans cette partie, nous verrons dans un premier temps le principe général de la PLD. Dans un second temps, nous donnerons un bref descriptif du dispositif PLD installé au laboratoire MPQ. Nous présenterons notamment les différents éléments qui composent le montage, les conditions de dépôt ainsi que les différents substrats utilisés au cours de ce travail de thèse pour fabriquer des NPs supportées d'Au, de Cu et de Cu-Au de tailles inférieures à 10 nm.

2.2.1 Principe général

La Figure 2.1 illustre le principe général de l'ablation par laser pulsé. Cette méthode de fabrication consiste à focaliser un faisceau laser de haute puissance sur une cible métallique en rotation et à déposer les matières vaporisées, résultant de l'interaction laser-cible, sur un substrat situé en vis-à-vis de la cible.

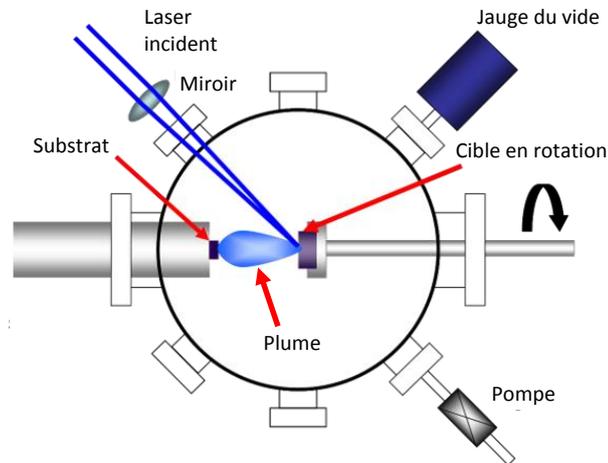


FIGURE 2.1 – Schéma du principe de l'ablation par laser pulsé.

Les processus mis en jeu lors de l'ablation d'un matériau par un laser peuvent se décomposer en plusieurs étapes :

- Interaction laser-cible

Lorsqu'un rayonnement laser est focalisé sur la cible, il se forme un couplage entre l'énergie lumineuse du laser incident et la cible. L'absorption du faisceau laser par la cible suit une loi de Beer-Lambert :

$$I(z) = I_0(1 - R)e^{-\alpha(\lambda)z} \quad (2.1)$$

où I est l'intensité du laser, λ sa longueur d'onde, R le coefficient de réflexion de la cible, α le coefficient d'absorption du matériau et z la profondeur de pénétration du faisceau incident.

- Formation et expansion de la plume

Notons E_i l'énergie incidente du laser et E_L l'énergie de liaison des atomes de la cible. Dans le cas où $E_i < E_L$, le processus d'éjection de la matière est de type thermique [75]. L'énergie absorbée est redistribuée par agitation moléculaire. Par conséquent, la température de la cible augmente rapidement sur une épaisseur d'environ $1 \mu\text{m}$. Cette augmentation drastique de la température (qui peut dépasser $20\,000\text{ °C}$ dans le vide [76]) mène à la fusion et à la vaporisation du matériau de manière isotrope. Dans le cas où $E_i > E_L$, le processus d'éjection est de type photochimique [75]. Le faisceau incident brise les liaisons chimiques des atomes à la surface de la cible. Cette rupture des liaisons atomiques a lieu sur une épaisseur de quelques nm et permet une éjection de matière dans la direction normale à la surface de la cible.

Lors du dépôt par PLD, les deux types de processus interviennent. La matière vaporisée, composée majoritairement d'ions, est confinée à la surface de la cible. Ce confinement forme la couche de Knudsen. L'excitation des ions constitutifs de la couche de Knudsen par absorption de la lumière forme ainsi une plume dont

l'expansion adiabatique se fait dans une direction perpendiculaire à la surface de la cible (voir Figure 2.1).

- Germination et croissance

Les espèces ionisées constituant la plume se condensent sur un substrat situé en vis-à-vis de la cible, formant ainsi des germes. En jouant sur l'énergie et la fréquence du laser, ainsi qu'avec la nature et la température du substrat pendant le dépôt, il est possible de faire croître, à partir de ces germes, des NPs de taille contrôlée. Les différents modes (mécanismes) de croissance d'une couche mince sur un support sont présentés dans la section 4.3.

2.2.2 Montage de l'ablation laser pulsé au laboratoire MPQ

2.2.2.1 Bâti de synthèse sous vide secondaire poussé

Le bâti de synthèse se compose d'une chambre de synthèse ainsi que d'un sas servant à l'introduction et à l'extraction des supports des NPs. Le dépôt de matière en phase vapeur exige un environnement exempt de toute contamination. Ainsi, le bâti de synthèse doit être placé sous un vide secondaire poussé. Ici, la chambre de synthèse est maintenue à une pression d'environ 10^{-7} Torr grâce à une pompe turbomoléculaire Alcatel Adixen ATP 900 (débit de 900 L s^{-1}) et une pompe primaire Varian Triscroll 600 Inverter (débit de 500 L min^{-1}). Le sas, quant à lui, est maintenu à une pression d'environ 10^{-6} Torr via une pompe turbomoléculaire Varian V301 Navigator avec un débit de 250 L s^{-1} et deux pompes primaires sèches Agilent SH-110 (débit de 250 L min^{-1}). Une vanne guillotine assure le passage de l'échantillon du sas d'entrée au bâti de synthèse permettant ainsi de fixer le substrat sur le porte porte-substrat, placé au centre du bâti, à l'aide d'une canne de transfert. Les différentes composantes discutées jusqu'ici sont visibles sur la photo du dispositif présentée sur la Figure 2.2.

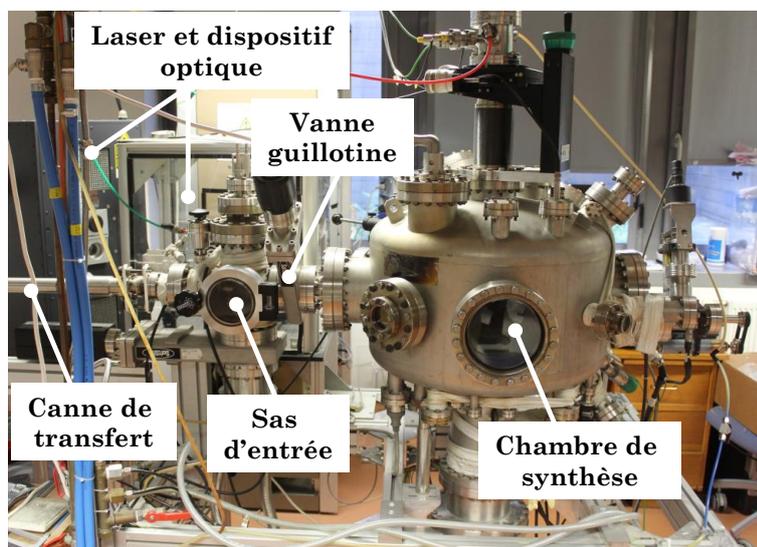


FIGURE 2.2 – Photo du dispositif de synthèse par ablation laser pulsé installé au laboratoire MPQ.

2.2.2.2 Laser et guidage optique

Au laboratoire MPQ, la source d'énergie pour la PLD est un laser à exciplexe COMPexPRO 102F de la marque COHERENT®. L'impulsion laser est générée par un courant électrique qui stimule un mélange gazeux de krypton (3,03 %) - fluor (0,12 %) dilué dans un mélange de néon et d'hélium. Ceci permet de former des complexes excités KrF^* , appelés exciplexes, qui en revenant à leurs états fondamentaux émettent un rayonnement laser de longueur d'onde égale à 248 nm avec une impulsion non modulable d'une durée de 25 ns. La fréquence de tirs peut par contre être variée sur une gamme comprise entre 1 et 20 Hz. Ceci permet ainsi de réguler la vitesse de dépôt typique des matériaux au cours de la synthèse. L'énergie du laser est variable entre 150 et 350 mJ. En adaptant l'énergie et la fréquence du laser suivant le type de matériau à ablater, nous avons un grand contrôle sur la quantité de matière déposée, la vitesse de dépôt, la taille ainsi que la composition des échantillons.

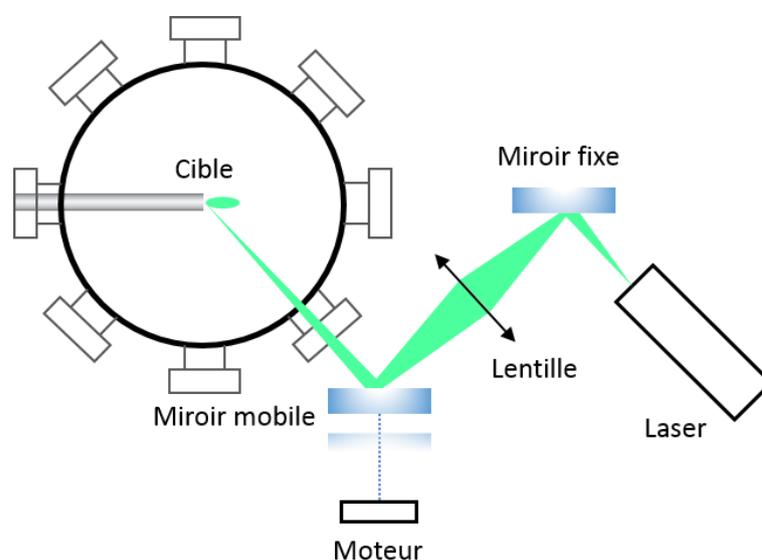


FIGURE 2.3 – Schéma du trajet optique emprunté par le faisceau incident du laser.

Pour une ablation efficace, le laser doit être parfaitement aligné. La Figure 2.3 montre le trajet optique emprunté par le laser pour atteindre la cible en rotation. Le premier miroir, fixe, est positionné à 45° par rapport à la cavité laser, permettant une réflexion optimale de son faisceau. Le faisceau réfléchi traverse ensuite une lentille convergente, perpendiculaire à celui-ci, qui permet de diriger le faisceau sur un miroir mobile. Ce dernier réfléchit le faisceau vers l'entrée du bâti tout en assurant un balayage latéral du laser sur les cibles en rotation. Le balayage par le miroir mobile est assuré par un moteur qui permet de réaliser un mouvement de translation de manière à ce que le faisceau incident soit toujours intercepté avec un angle de 45° .

2.2.2.3 Substrat de TiO_2

Pour étudier le lien entre les propriétés structurales et catalytiques des NPs d'au, de Cu et de Cu-Au¹, nous déposons ces dernières sur des nanobâtonnets de dioxyde de titane sous sa forme rutile ($r\text{-TiO}_2$). Ce substrat est très utilisé dans divers secteurs industriels tels que la peinture, la catalyse ou encore l'agroalimentaire. En catalyse

1. Les résultats sont présentés dans le chapitre 6.

hétérogène, cet oxyde réductible peut augmenter de manière significative les propriétés catalytiques d'un catalyseur de par son caractère très stable et en raison de sa forte interaction (effet SMSI) avec les métaux [77]. La Figure 2.4.a montre la courbe de mesures d'activité de NPs d'Or, supportées par différents oxydes, dans l'oxydation du CO à 0 °C. Nous observons que les NPs d'Or supportées sur TiO₂ sont les catalyseurs les plus performants dans la gamme de taille de NPs comprise entre 2 et 4 nm.

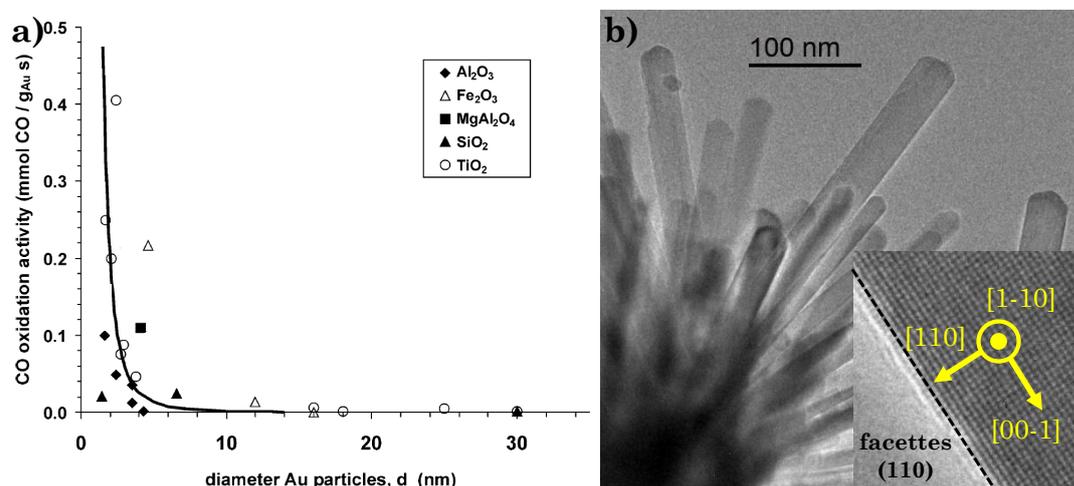


FIGURE 2.4 – (a) Activité dans l'oxydation du CO à 0 °C de NPs d'Or supportées sur différents supports d'oxydes (tiré de [11]). (b) Image MET de nanobâtonnets de r-TiO₂. Insert : zoom sur un nanobâtonnet montrant le réseau quadratique du r-TiO₂ dans l'axe de zone [1-10], délimité par une facette (110).

Les nanobâtonnets de r-TiO₂ ont été synthétisés par P. Afanasiev (IRCELYON). La méthode de fabrication est une variante de la méthode par traitement hydrothermique, développée par ce même collaborateur [78]. Ces nanobâtonnets sont délimités majoritairement par des facettes (110) (visibles sur la Figure 2.4.b). Ces dernières sont les facettes les plus stables du r-TiO₂ et sont très utilisées en tant que substrats pour la catalyse hétérogène [79].

Ces nanobâtonnets sont déposés sur une grille de microscope électronique en transmission (MET) en molybdène, pour les études par MET *ex situ* de la composition ainsi que de la structure des NPs brutes de synthèse, ou sur une cellule environnementale dans le cadre des expériences MET *in situ*. Le dépôt se fait en deux étapes. La première consiste à disperser le r-TiO₂ dans de l'eau milli-Q. Ensuite, nous déposons quelques gouttes de la solution directement sur la grille de MET ou sur la chip électronique (E-chip) qui compose la cellule environnementale. Cette dernière sera introduite dans la section 2.3.7.1.

2.2.2.4 Porte-substrat et système de chauffage

Comme nous l'avons vu précédemment, pour la synthèse de NPs par ablation laser pulsé, le substrat sur lequel nous souhaitons réaliser le dépôt doit être placé en vis-à-vis de la cible monométallique que nous ablatons. Pour bien fixer le substrat (grille MET ou E-chip) dans le bâti de synthèse, nous utilisons des porte-substrats en molybdène (molybloc). Ces porte-substrats sont soumis à des lamages réalisés par l'atelier de mécanique du laboratoire MPQ afin qu'ils puissent loger les grilles de MET ainsi que les E-chips qui supportent les NPs. Le choix du molybdène s'explique

par le fait que nous ayons besoin d'un matériau à haute conductivité thermique et possédant une température de fusion élevée afin de supporter des hautes températures sans contaminer le substrat. En effet, le chauffage des substrats au cours de la synthèse des NPs est assuré par un filament de tungstène situé à l'arrière du porte-substrat. Celui-ci, alimenté par un courant électrique, vient chauffer le molybloc par conduction thermique. Au cours de cette thèse, tous les dépôts ont été réalisés à une température de chauffage de 300 °C. La température de chauffage est contrôlée grâce à un thermocouple placé entre le filament et la face arrière du porte-substrat. Les différentes étapes de chauffage (rampe, palier de température, durée) sont contrôlées par un programme dédié.

2.2.2.5 Cibles

Les cibles utilisées pour nos synthèses sont des cibles monométalliques d'or et de cuivre de très grande pureté (99,9999 %)[80]. Elles se présentent sous la forme de palets d'un diamètre égale à 25 mm et d'une épaisseur de 3 mm. Ces palets sont collés sur un carrousel rotatif à 8 positions qui accueille actuellement les métaux suivants : Au, Pd, Ir, Pt, Ag, Fe, Cu ainsi qu'une cible en carbone graphite.

Afin d'assurer une répartition homogène des impulsions laser sur les différentes cibles, en plus du miroir mobile qui assure le balayage le long du diamètre de la cible, les cibles elles-mêmes sont en rotation. Ainsi toute la surface de la cible est ablatée de façon uniforme.

2.2.2.6 Balance à quartz

Avant chaque synthèse, le taux de dépôt de chaque matériau à ablater est calibré grâce à une microbalance à quartz de marque INFICON située à l'intérieur du bâti de synthèse. Le principe de mesure de la microbalance à quartz est basé sur la variation de la fréquence de résonance d'une fine lame de quartz, branchée à deux électrodes. Une légère variation de masse d'une des électrodes induit une légère baisse de la fréquence de résonance du quartz. Cet effet a été mis en évidence par Sauerbrey en 1959 [81]. Ce dernier a aboutit à une équation qui lie la variation de la masse Δm sur les électrodes à la variation Δf de la fréquence de résonance, celle-ci s'exprime comme :

$$\Delta f = \frac{-2f^2}{A\rho c} \Delta m \quad (2.2)$$

Avec ρ la masse volumique du quartz, c la célérité d'une onde acoustique dans le quartz, A l'aire de recouvrement des électrodes et Δm la masse du métal déposé. Cette méthode permet de déterminer l'épaisseur nominale de matière déposée avec une précision de l'ordre de 0,1 Å. Cette épaisseur nominale, déterminée en se plaçant dans le cadre de l'approximation d'un film continu ne représente pas l'épaisseur réelle des NPs, celle-ci dépendant de plusieurs paramètres tels que la température de dépôt, la fréquence du laser ainsi que la température du substrat pendant le dépôt.

Le contrôle du chauffage des porte-substrats, le pilotage du laser, du miroir mobile ainsi que du carrousel des cibles monométalliques est assuré par des programmes dédiés, codés en Python par M. Apfel, ancien électronicien du laboratoire MPQ.

2.2.2.7 Paramètres de dépôt utilisés pour la synthèse des NPs

Afin de faire croître des NPs de taille voulue, il est nécessaire de bien régler les paramètres du laser tels que son énergie et sa fréquence ainsi que la température du substrat pendant le dépôt, suivant le métal que nous souhaitons ablater et le substrat sur lequel nous souhaitons le déposer. Ainsi, durant cette thèse, nous avons mis au point un protocole de synthèse robuste afin d'obtenir des NPs dans une gamme de taille comprise entre 2 et 6 nm et ce, indépendamment du substrat sur lequel nous les déposons. Pour tous les dépôts, indépendamment du métal ablaté et du substrat, la fréquence du laser a été fixée à 4 Hz et la température du substrat à 300 °C. Le chauffage du substrat est ensuite coupé immédiatement après la fin du dépôt. Pour le Cu, l'énergie du laser est fixée à 300 mJ. Pour l'or, qui est un matériau plus dense et donc plus facile à ablater, l'énergie a été fixée à 220 mJ. Sur substrat de TiO₂, l'épaisseur nominale du dépôt a été fixée à 1 nm, tandis que pour les études sur la membrane de SiN (voir chapitre 5), l'épaisseur nominale a été fixée à 2 nm. Pour les alliages bimétalliques Cu-Au, les dépôts se font de manière alternée. Par ailleurs, pour une épaisseur nominale égale à 2 nm de Cu-Au, nous déposons alternativement 0,25 nm d'Or puis 0,25 nm de Cu. Cette méthode nous permet d'obtenir des NPs de Cu-Au bien homogènes (sans formation de structure en coeur-coquille, Janus ou autres).

2.3 Le microscope électronique en transmission comme outil de caractérisation

Les performances de tout microscope qu'il soit optique ou électronique sont limitées par son pouvoir de résolution. D'après Ernst Abbe, le pouvoir de résolution d'un microscope, dont les principales limites sont dues au phénomène de diffraction, est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Il s'exprime par [82] :

$$R \approx \frac{1.22\lambda}{2n\sin\alpha} \quad (2.3)$$

avec $n\sin\alpha$ l'ouverture numérique du système optique où n correspond à l'indice de réfraction du milieu dans lequel se déplace la fonction d'onde de longueur λ et $\sin\alpha$ le demi-angle du cône du rayonnement entrant dans l'objectif. Dans l'air et pour α suffisamment petit, cette expression se simplifie en $R \approx \lambda/2$. Le pouvoir de résolution est donc proportionnel à la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

En microscopie optique, même en utilisant les ondes les plus courtes possibles, la résolution est limitée à environ 200 nm, ne permettant pas d'étudier en détail des nano-objets. Un des moyens pour améliorer grandement la résolution d'un microscope est donc de diminuer la longueur d'onde de la source de rayonnement. Les travaux sur la nature ondulatoire de l'électron menés par De Broglie en 1929 ont permis d'envisager l'utilisation des électrons comme nouvelle source de rayonnement [83]. En effet, un faisceau d'électrons accélérés à 200 kV a une longueur d'onde de 2,5 pm. Ainsi il est possible d'atteindre une limite de résolution théorique de l'ordre de 0,1 Å qui est largement suffisante pour explorer la matière à l'échelle atomique.

Le premier microscope électronique en transmission (MET) a vu le jour en 1931 grâce à E. Ruska et M. Knoll [84], le premier ayant reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention. Deux ans plus tard, leur MET possédait déjà une capacité de grossissement d'environ x100k. Depuis, de multiples développements instrumentaux et méthodologiques ont été apportés à la microscopie électronique en

transmission formant ainsi un puissant outil de caractérisation et d'analyse de la matière à l'échelle atomique, voire sub-atomique.

Dans cette partie, nous allons présenter les différentes techniques de microscopie électronique utilisées pour caractériser les propriétés structurales des NPs d' Au, de Cu et de Cu-Au au cours de ce travail de thèse. Dans un premier temps, nous présenterons les principales caractéristiques du MET utilisées au cours de cette thèse. Ensuite, nous décrivons les différents modes d'imagerie et de spectroscopie utilisés tels que le mode imagerie MET à haute résolution (HRTEM), le mode imagerie à balayage utilisant un détecteur de champ sombre à grand angle (STEM-HAADF), la spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (XEDS) ainsi que la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). Enfin, nous présenterons le dispositif expérimental ainsi que les protocoles utilisés pour la microscopie électronique environnementale permettant d'étudier *in situ* le comportement de nano-objets dans des milieux gazeux et/ou en température.

2.3.1 Le Super TEM au laboratoire MPQ

Toutes les expériences *in situ* et *ex situ* réalisées au cours de cette thèse, l'ont été au moyen d'un JEOL ARM-200F, installé au laboratoire MPQ depuis 2011. Ce microscope combine un canon à effet de champ froid et un correcteur d'aberration sphérique de la lentille objectif. Il peut fonctionner sous tension d'accélération égale à 80 kV ou 200 kV. Au cours de cette thèse, nous l'avons utilisé à 80 et à 200 kV [85].



FIGURE 2.5 – Photographie du microscope électronique en transmission JEOL ARM-200F, corrigé des aberrations sphériques de la lentille objectif.

Sa source d'électron est un canon à émission de champ froid (Cold FEG), qui est constitué d'une pointe de tungstène taillée suivant la direction [310]. Les électrons sont extraits par effet tunnel, en appliquant un fort champ électrique à proximité de la pointe. Ce type de source est très intéressant puisqu'il fournit une brillance (intensité lumineuse par unité de surface) cent fois plus importante que celle des cathodes classiques (LaB₆ par exemple) et assure une meilleure cohérence en énergie du faisceau ($\Delta E < 0,5$ eV) ainsi qu'une meilleure cohérence spatiale [86].

Le correcteur d'aberration est de type hexapolaire (de marque CEOS). Il s'agit d'un correcteur d'image, c'est à dire qu'il est situé après la lentille objectif et permet de corriger l'aberration sphérique de celle-ci. Dans le cas de l'aberration sphérique, les rayons marginaux (éloignés de l'axe optique) convergent en un point plus rapproché de la lentille que les faisceaux paraxiaux. Par conséquent, l'image d'un point n'est plus ponctuelle mais se présente sous une forme de tâche. Le correcteur d'aberration permet de corriger ce défaut et ainsi d'augmenter fortement la fonction de transfert totale. Cette dernière représente le transfert de l'information par le microscope, depuis le plan objet jusqu'au plan image de la lentille objectif. La limite de résolution obtenue sur le JEOL ARM-200F sera présentée dans la section suivante.

De plus, pour le mode d'imagerie conventionnel, le microscope est équipé d'une caméra ultra rapide OneView (Gatan) permettant de prendre des images de 16 megapixel ainsi que des vidéos en 4K à 25 fps (capacité non utilisé dans ce travail de thèse).

2.3.2 Interactions électrons/matière

La traversée d'un échantillon mince (épaisseur < 100 nm) par un faisceau d'électrons rapide donne lieu à diverses émissions radiatives et/ou corpusculaires [86]. Ces interactions sont de différentes natures et sont classées en deux catégories : d'une part les interactions élastiques où l'électron primaire possède la même énergie cinétique après interaction avec l'échantillon, d'autre part les interactions inélastiques où l'interaction de l'électron primaire avec l'échantillon s'accompagne de la perte d'une partie de son énergie cinétique. Les émissions résultantes de ces différentes interactions couvrent une large gamme spectrale, allant de quelques eV (électrons Auger, secondaires) jusqu'à quelques KeV (rayons X). Ces différentes émissions peuvent être captées par des détecteurs dédiés suivant le type d'analyse que l'utilisateur souhaite faire. La Figure 2.6 présente les différents signaux ainsi que leurs possibles applications qui sont produits par les interactions électrons-matière.

Dans cette thèse, nous avons sélectionné les électrons transmis élastiquement, à faibles angles, servant à l'imagerie haute résolution (HRTEM), ainsi que les rayons X, pour déterminer la composition des échantillons (voir section 2.3.6). Nous avons aussi sélectionné les électrons diffusés élastiquement ou quasi-élastiquement à des grands angles, pour l'imagerie STEM-HAADF (voir section 2.3.4), afin d'étudier la structure et la morphologie des NPs d'Au, de Cu et de Cu-Au dans le vide et en milieu gazeux. Nous avons également sélectionné les électrons diffusés inélastiquement lors d'expériences de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) pour sonder la température locale de nos échantillon dans la cellule environnementale, (la méthodologie sera présentée dans la section 2.3.5).

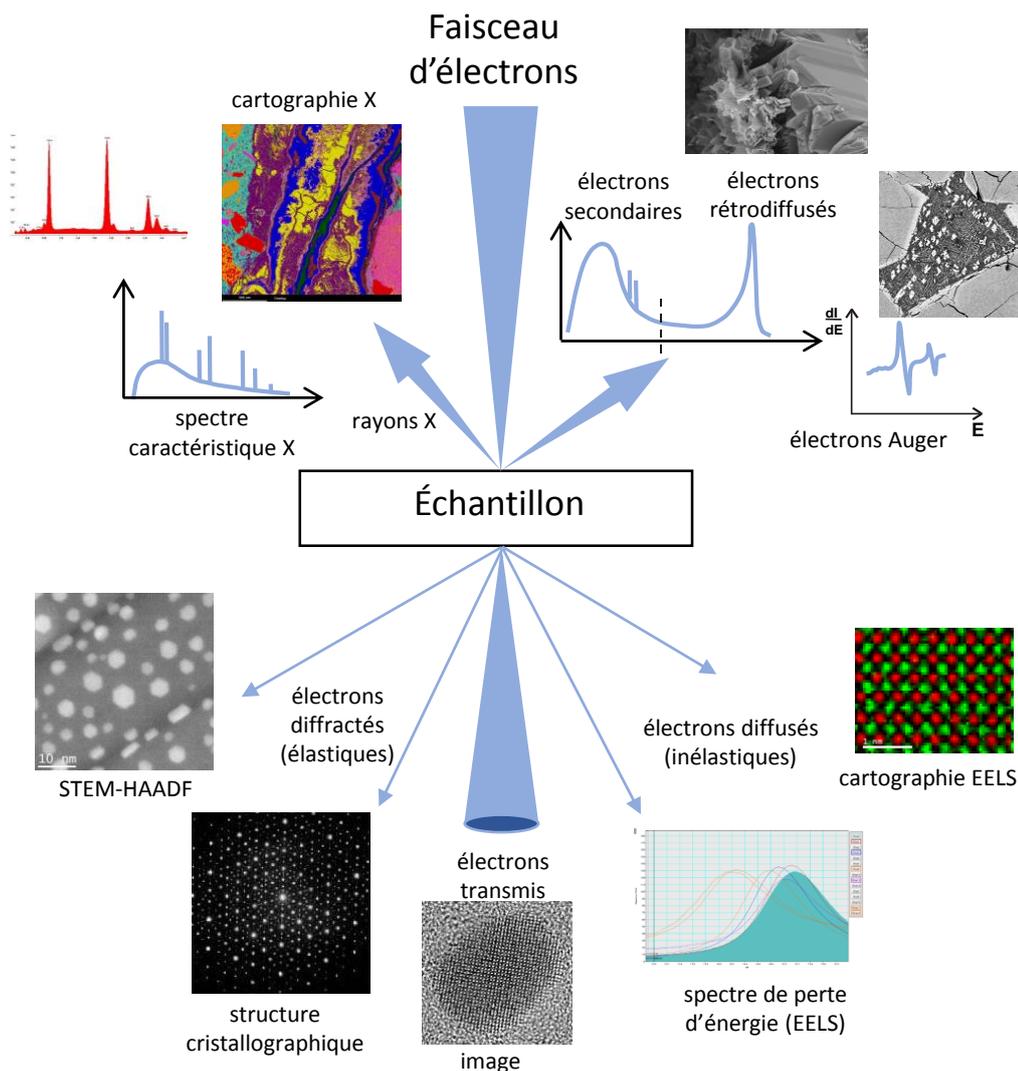


FIGURE 2.6 – Représentation schématique des différentes interactions électrons-matière.

2.3.3 Principe de l'imagerie HRTEM

Le principe de l'imagerie MET à haute résolution est de former une image d'interférences entre les faisceaux transmis et diffractés par un échantillon. Pour ce faire, nous pouvons soit sélectionner plusieurs faisceaux avec un diaphragme placé dans le plan focal arrière de la lentille objectif, soit laisser passer tous les faisceaux. Le contraste de l'image obtenue dépend du déphasage relatif entre les différents faisceaux. Ce déphasage résulte des interactions entre les électrons du faisceau incident et l'échantillon et est influencé aussi par la lentille objectif du microscope. De ce fait, les minima et maxima d'intensité ne représentent pas toujours la position des atomes, cependant elles fournissent des informations sur l'organisation cristalline et les défauts éventuels qui s'y trouvent.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le MET repose sur la nature ondulatoire des électrons dont la faible longueur d'onde lui permet d'accéder au monde atomique. Il se décompose en trois axes majeurs : la source qui émet le faisceau d'électrons, un système de lentilles qui illumine l'échantillon, forme, et projette l'image de l'échantillon, et d'un système d'acquisition qui lit le faisceau d'électron

émis par le système de projection.

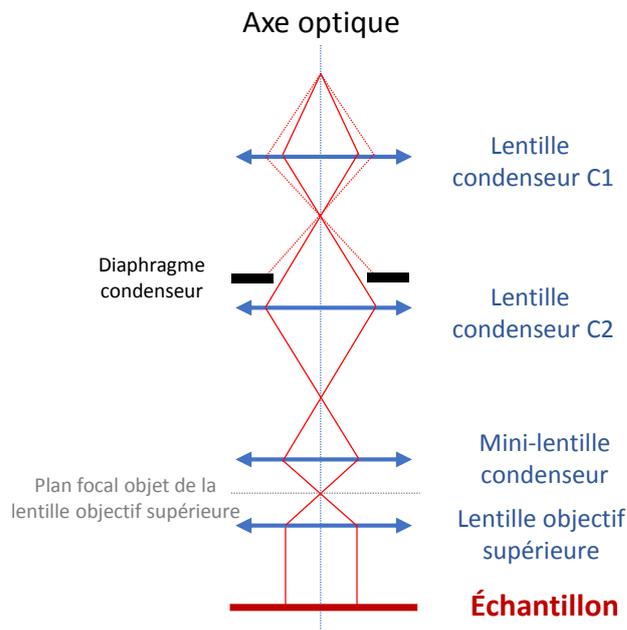


FIGURE 2.7 – Schéma de principe de l'obtention d'un faisceau parallèle avec le système d'illumination d'un MET.

Pour former une image, le faisceau d'électrons doit passer par un système optique complexe constitué de trois groupes de lentilles. Le premier groupe forme le système d'illumination qui sert à illuminer l'échantillon avec, dans le cas de la microscopie conventionnelle, un faisceau le plus parallèle possible.

Le deuxième groupe est le système objectif qui est un élément fondamental du MET. Celui-ci est constitué de la lentille objectif supérieure, se trouvant juste avant l'échantillon (Figure 2.7), et de la lentille objectif inférieure située juste après l'échantillon. À la sortie de l'objet observé, le plan d'onde est transféré par la lentille objectif inférieure qui forme une première image de l'échantillon dans le plan image. Le transfert de l'information depuis le plan objet jusqu'au plan image de la lentille objectif se définit par la fonction de transfert totale, ou partiellement cohérente. Celle-ci est définie par :

$$T_M(u) = T_{coh}(u) \cdot E_c(u) \cdot E_s(u) \quad (2.4)$$

$T_{coh}(u)$ est la fonction de transfert cohérente qui dépend des différents coefficients d'aberration dont principalement le coefficient d'aberration sphérique. $E_c(u)$ est la cohérence temporelle partielle liée à la chromaticité du faisceau incident, c'est à dire qu'elle prend en compte les instabilités électroniques comme les fluctuations de la haute tension, du courant dans l'objectif ainsi que la dispersion en énergie des électrons incidents. $E_s(u)$ est la cohérence spatiale partielle liée, quant à elle, au non parallélisme du faisceau incident et dépend de la divergence du faisceau émis par le canon².

2. Les détails plus précis sur la fonction de transfert totale ainsi que les fonctions enveloppes sont données dans le livre de David B. Williams et C. Barry Carter [86].

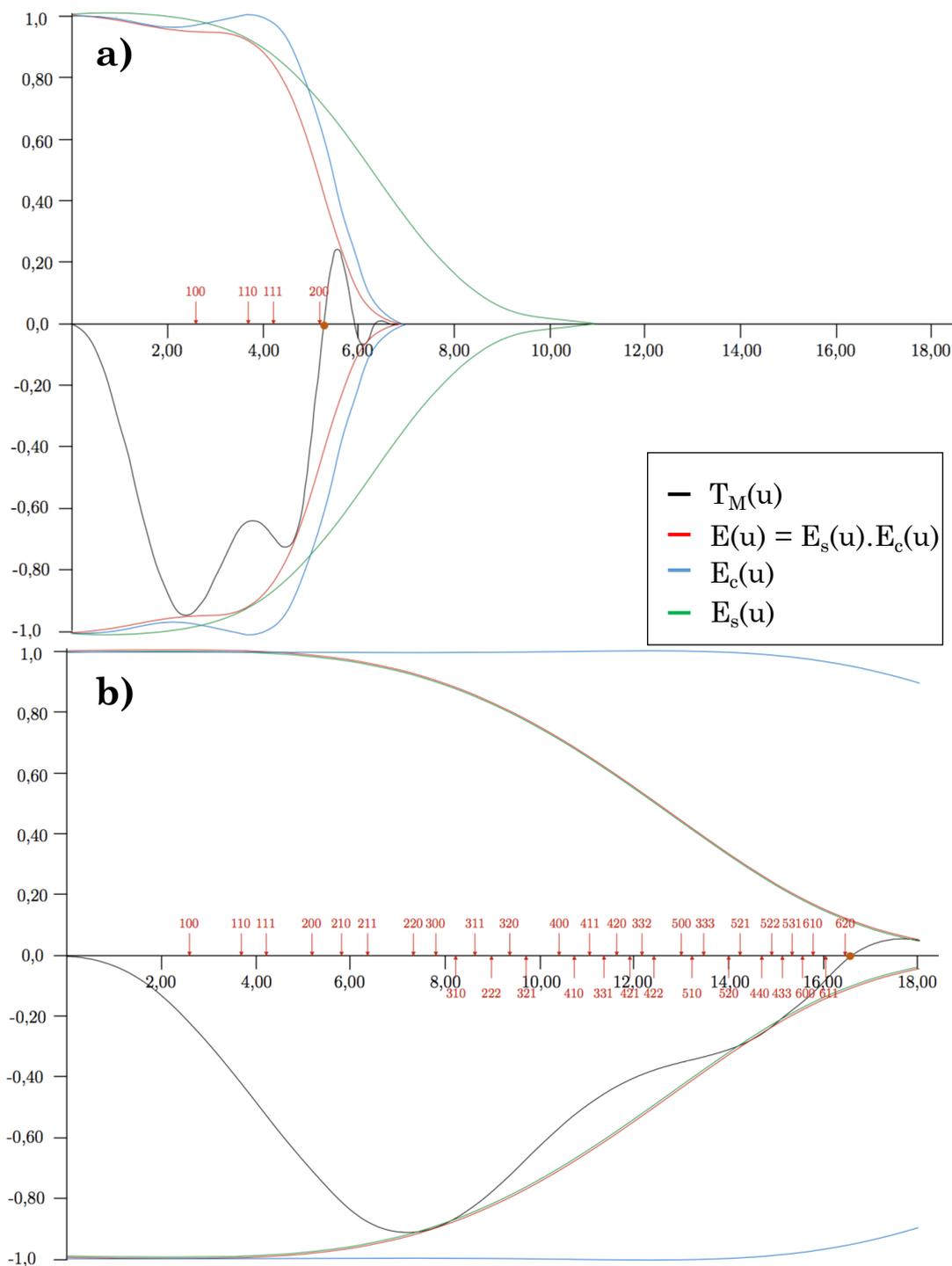


FIGURE 2.8 – Simulation par JEMS de la fonction de transfert totale $T_M(u)$ (en noir) qui correspond au produit de la fonction de transfert cohérente $T(v)$ par la cohérence temporelle $E_c(u)$ (trait bleu) et la cohérence spatiale $E_s(u)$ (trait vert). (a) Microscope sans correcteur d'aberration, $C_s = 0,5$ mm, et $\Delta f = -43,4$ nm (défocalisation de Scherzer). (b) Microscope corrigé des aberrations sphériques avec un Cold FEG, $C_s = 0,005$ mm, et $\Delta f = -0,5$ nm (défocalisation de Scherzer). Les distances interréticulaires résolues par le microscope pour un échantillon de CuAu sont indiquées par des flèches rouges (adapté de la thèse d'H. Prunier [4]).

La Figure 2.8 présente une comparaison d'une simulation JEMS de la fonction de transfert totale $T_M(u)$, ainsi que des fonctions enveloppes de la cohérence spatiale partielle $E_s(u)$ et temporelle partielle $E_c(u)$ et de la fonction enveloppe totale $E(u) = E_s(u).E_c(u)$. Dans le cas (a) il s'agit d'un microscope dépourvu d'un correcteur d'aberration et avec un canon doté d'une pointe LaB₆ (le JEOL 2010 par exemple). Dans le cas (b), il s'agit du JEOL ARM-200F équipé d'un correcteur d'aberration sphérique de la lentille objectif ainsi que d'un Cold FEG. Les lignes rouges indiquent les distances interréticulaires résolues par les deux microscopes, pour un échantillon de CuAu. Nous pouvons ainsi voir clairement l'intérêt d'un MET corrigé par rapport à un MET conventionnel. En effet, l'utilisation d'une source d'électrons Cold FEG permet de réduire amplement l'enveloppe de la cohérence temporelle partielle $E_c(u)$ par rapport au microscope doté d'une pointe LaB₆. De plus, grâce à la correction d'aberration de la lentille objectif (C_s), sa valeur est réduite de 0,5 mm à une valeur proche de 0 (valeur comprise entre 100 nm et 1 μ m). Dans la condition dite de défocalisation de Scherzer, la cohérence spatiale $E_s(u) = 1$, donc son influence sur la fonction de transfert totale $T_M(u)$ devient négligeable.

Seule la cohérence temporelle partielle $E_c(u)$ influe sur la limite d'information du microscope corrigé, cela se traduit par une résolution ponctuelle sub-Å. Elle est de l'ordre de 0,075 nm pour le JEOL ARM-200F [85]. De plus, comme nous pouvons le constater sur la Figure 2.8.b, le microscope corrigé permet de résoudre un plus grand nombre de distances interréticulaires, par rapport au microscope non corrigé (Figure 2.8.a).

Les lentilles intermédiaires et de projection forment le dernier groupe de lentilles du microscope. En adaptant les courants des lentilles intermédiaires, nous pouvons conjuguer le plan objet de la lentille de projection soit avec le plan focal arrière de la lentille objectif, dans ce cas là nous serons en mode diffraction, ou bien avec le plan image de la lentille objectif, dans ce cas nous serons en mode image. La lentille de projection a pour seul but d'agrandir les images tout en les projetant dans le plan d'observation. La Figure 2.9 montre les schémas simplifiés du principe de fonctionnement des lentilles objectifs, intermédiaires et de projection que nous venons de décrire. Par ailleurs, plusieurs bobines déflectrices, non représentées sur le schéma, servent à modifier l'inclinaison et déplacer le faisceau par rapport à l'axe optique. Celles-ci sont principalement utilisées dans l'alignement du microscope.

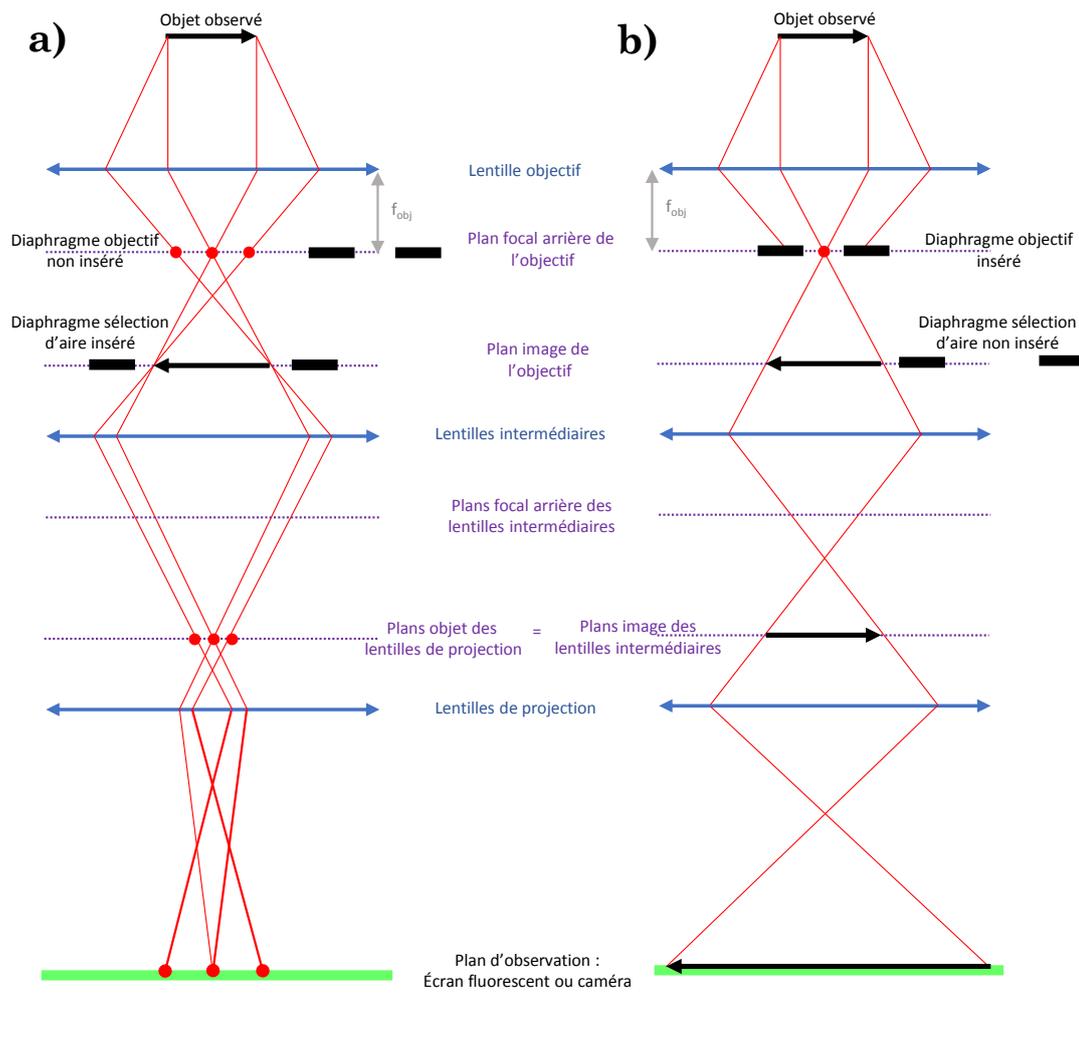


FIGURE 2.9 – Schémas simplifiés du principe de fonctionnement des lentilles objectifs, intermédiaires et de projection, (a) en mode diffraction, (b) en mode image.

2.3.4 Principe de l'imagerie STEM-HAADF

La microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) est une technique très courante aujourd'hui en microscopie. Contrairement à l'imagerie conventionnelle classique où le faisceau incident est parallèle, en mode STEM, le faisceau est focalisé pour former une sonde très fine (< 10 nm) qui vient balayer l'échantillon (voir Figure 2.10.a). En chaque point du balayage, les électrons diffusés sont recueillis par des détecteurs (combinant un scintillateur et un photomultiplicateur). En analysant séquentiellement l'intensité recueillie sur ces détecteurs, une reconstruction de l'image agrandie de la zone balayée est obtenue.

Le mode STEM n'est pas très sensible aux aberrations des lentilles car il n'y a pas de formation d'image intermédiaire par l'objectif contrairement au mode conventionnel. En effet, comme nous l'avons dit, l'image est uniquement constituée à partir des faisceaux transmis et/ou diffractés vers le détecteur annulaire. Différents détecteurs sont utilisés suivant les angles de diffusion des électrons diffusés en sortie de l'échantillon. Dans cette thèse, nous avons essentiellement utilisé le détecteur champ sombre à grands angles (HAADF) qui collecte les électrons diffusés à des angles supérieurs à 50 mrad (voir Figure 2.10.b). L'imagerie STEM-HAADF est

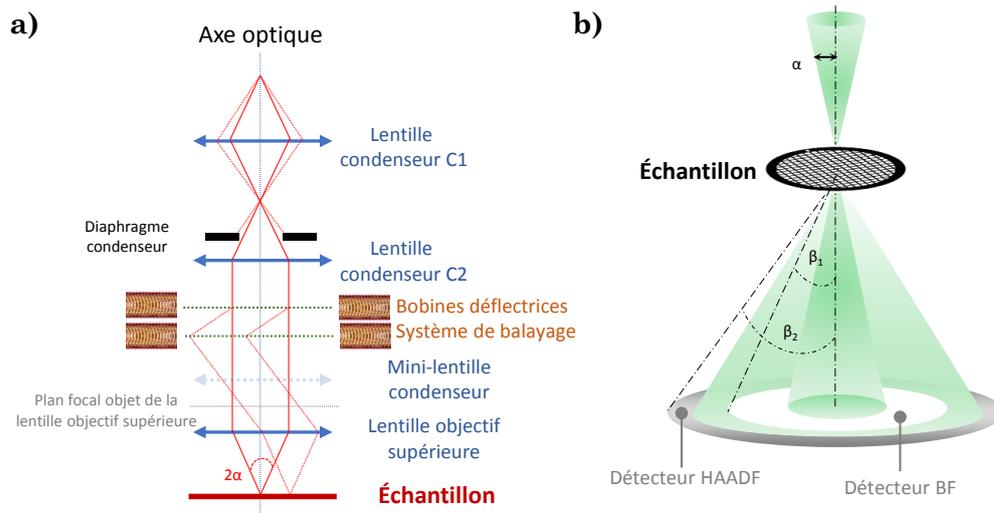


FIGURE 2.10 – (a) Schéma du système d'illumination en mode STEM. (b) Demi-angles de convergence α et demi-angles de collection β par un détecteur STEM-HAADF.

de type incohérent. En effet, les faisceaux diffusés par l'échantillon et arrivant sur le détecteur HAADF sont incohérents (diffusion Rutherford et diffusion thermique diffuse (TDS)), c'est-à-dire qu'il n'y a aucune corrélation, notamment en terme de phase, entre eux. Par conséquent, contrairement à la diffusion cohérente (diffusion de Bragg), ils ne produisent pas d'interférence. Plus l'élément sondé est chimiquement lourd, plus le faisceau d'électrons incident, en interaction avec l'échantillon, sera dévié. Ainsi le contraste en STEM-HAADF est appelé contraste Z, car il dépend directement du numéro atomique de l'élément.

Nous avons choisi les diaphragmes de sorte à ce que les angles de collections et de convergence soient optimales afin d'obtenir la meilleure résolution ainsi que le meilleur contraste possible en imagerie STEM-HAADF pour nos expériences. La taille de sonde et son demi-angle de convergence optimal, qui s'obtient en dérivant la fonction d'aberration de Scherzer [87], sont donnés par :

$$d = 0,43 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad \alpha_{opt} = 1,41 \left(\frac{\lambda}{C_s} \right)^{1/4} \quad (2.5)$$

avec λ la longueur d'onde du faisceau d'électrons incident, C_s la valeur du coefficient d'aberration sphérique de la lentille objectif. Ainsi, avec une valeur du correcteur d'aberration sphérique $C_s = 0,5$ mm et une longueur d'onde $\lambda = 2,51$ pm pour des électrons accélérés à 200 kV, nous obtenons une taille de sonde $d = 1,28$ Å ainsi qu'un demi-angle de convergence optimal $\alpha_{opt} = 10$ mrad. Dans le présent travail, les images STEM-HAADF ont été obtenues avec un courant de sonde 8C (4,2 pA) et un diaphragme condenseur de diamètre égal à 30 μ m. Ces conditions d'éclairage optimales nous assurent une résolution de l'ordre de 2 Å dans la cellule environnementale. La longueur de la caméra a été fixée à 6 cm. Ainsi, bien que nous n'ayons pas de correcteur sonde, ces réglages nous permettent d'obtenir une résolution atomique, sur certaines NPs qui sont orientées dans des axes de zone suivant lesquels les distances interplans peuvent être résolues.

La Figure 2.11 compare le contraste d'images de NPs d'Au déposées sur des

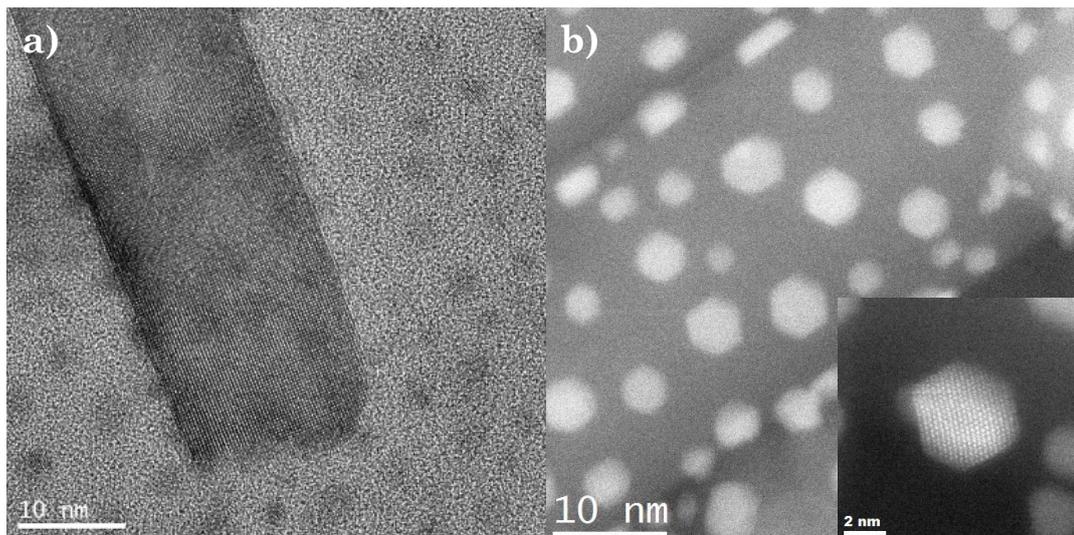


FIGURE 2.11 – Comparaison de contraste de NPs d’Au déposées sur un nanobâtonnet de $r\text{-TiO}_2$: (a) image MET conventionnel, (b) image STEM-HAADF. Insert : Image STEM-HAADF haute résolution d’une NP de CuAu_3 sur $r\text{-TiO}_2$ (grandissement $\times 10\text{M}$).

nanobâtonnets de $r\text{-TiO}_2$ en (a) mode MET classique, (b) mode STEM-HAADF. Nous observons que dans le premier mode les NPs d’Au sont très peu visibles tandis qu’en STEM-HAADF le contraste (contraste Z) est meilleur. Les NPs d’Au (de numéro atomique Z plus élevé) apparaissent en blanc, tandis que le nanobâtonnet de $r\text{-TiO}_2$ (Z moins élevé) apparaît en gris. En insert de la Figure 2.11.b, nous montrons une NP de CuAu_3 dans un axe de zone [110] dans lequel nous observons de la haute résolution. La haute résolution dans le mode STEM-HAADF, malgré nos conditions d’alignement les plus optimales possibles, reste néanmoins très difficile. Ceci est notamment dû au fait que nous sommes dans la limite de résolution du microscope dans ce mode.

2.3.5 La spectroscopie de perte d’énergie des électrons

Nous l’avons vu dans la section 2.3.2, lors de l’interaction électrons-matière, une partie non négligeable du faisceau d’électrons est diffusée inélastiquement par l’échantillon, induisant des pertes d’énergies aux électrons après interaction de ces derniers avec les différentes populations d’électrons de l’échantillon (interaction électron-électron). La spectroscopie de perte d’énergie des électrons (EELS) est une technique qui établit la distribution de l’énergie perdue par le faisceau incident. Cette dernière est principalement utilisée pour déterminer les propriétés électroniques (nature de la bande interdite par exemple) et optiques (à partir de l’analyse des caractéristiques des modes plasmons) de l’échantillon. Les signaux de pertes lointaines permettent une caractérisation plus fine de la chimie (composition) et de la structure électronique locale de l’échantillon.

La Figure 2.12.a montre le principe simplifié de la spectroscopie EELS. Les électrons du faisceau collectés par le détecteur EELS (dans cette thèse, un Gatan Quantum ER), sont décomposés suivant la perte d’énergie qu’ils ont subi en traversant l’échantillon, formant ainsi un spectre de perte d’énergie des électrons à l’aide d’un prisme magnétique placé après l’échantillon. Un spectre EELS couvre une large gamme spectrale allant de l’infrarouge aux rayons X. Sur ce large domaine, le spectre

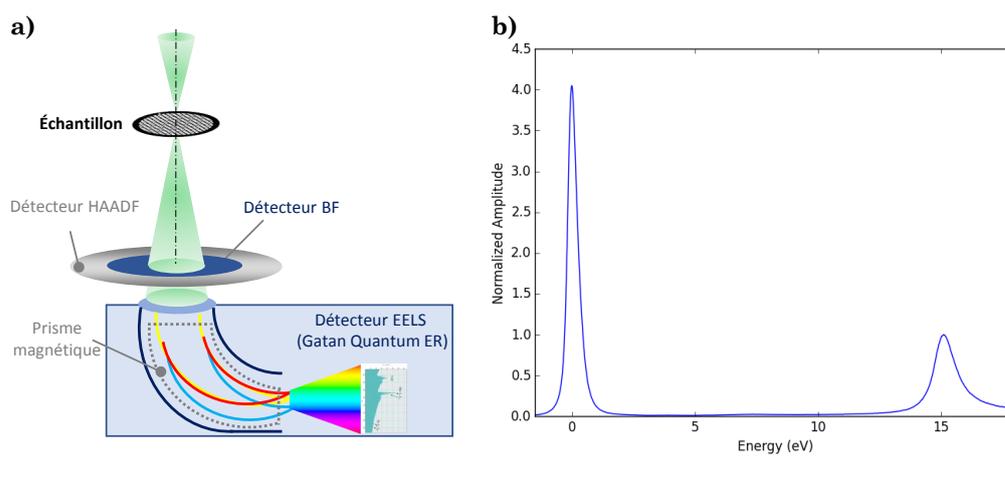


FIGURE 2.12 – (a) Principe simplifié de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). (b) Spectre EELS acquis sur une NP d'aluminium. Les différentes parties structurales sont décrites dans le corps du texte.

englobe diverses signatures spectrales qui résultent de l'excitation individuelle ou collective des électrons de valence ou du cœur. La contribution principale au spectre est un pic étroit à perte nulle, appelé pic de perte nulle (ZLP) ou pic élastique. Il résulte des électrons n'ayant pas de pertes d'énergie, ou bien, s'il y en a, elles sont trop faibles pour être détectées expérimentalement (excitations de phonons en dessous de 0,2 eV, etc.). Au-delà du pic de perte nulle, à des énergies supérieures, il y a les contributions inélastiques. Elles se distinguent en deux groupes. Le premier, compris entre 1 et 50 eV, correspond aux pertes proches. Dans cette région, il est pas exemple possible de retrouver un pic de résonance qui correspond au pic du plasmon de volume (ou de surface) correspondant à l'excitation collective des électrons de valence du solide. La Figure 2.12.b montre un spectre EELS d'une NP d'Al avec le pic de perte nulle à 0 eV ainsi que le pic de plasmon de volume à 15 eV. Ce pic de plasmon de volume est particulièrement intéressant car il est très sensible à la température de l'échantillon. L'étude de ce pic pour établir la température locale de nos échantillons déposés dans la cellule environnementale lors d'expériences *in situ* sera développée dans le chapitre 3. Au-delà de 50 eV se situe le deuxième groupe. C'est le domaine d'énergie de pertes lointaines qui comprend, entre-autres, les signaux d'excitations individuelles des électrons de cœur du matériau (seuil K, L, etc.). Ce domaine d'énergie ne sera pas étudié au cours de cette thèse.

2.3.6 La spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X

La mesure quantitative de la composition des NPs bimétalliques est indispensable car cette dernière influence directement les propriétés structurales et catalytiques des nanoalliages. La spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X s'avère être particulièrement efficace pour ce type d'analyse.

La Figure 2.13.a montre le schéma simplifié de la détection des rayons X en mode STEM. Contrairement aux détecteurs de champ clair et de champ sombre, celui-ci est placé au-dessus de l'échantillon. Le principe de l'émission du rayon X est le suivant : lorsqu'un électron incident entre en collision avec un électron du cœur d'un atome de l'échantillon, celui-ci est éjecté laissant derrière lui un trou. Cette ionisation va entraîner l'émission d'un photon X d'énergie caractéristique lors du retour

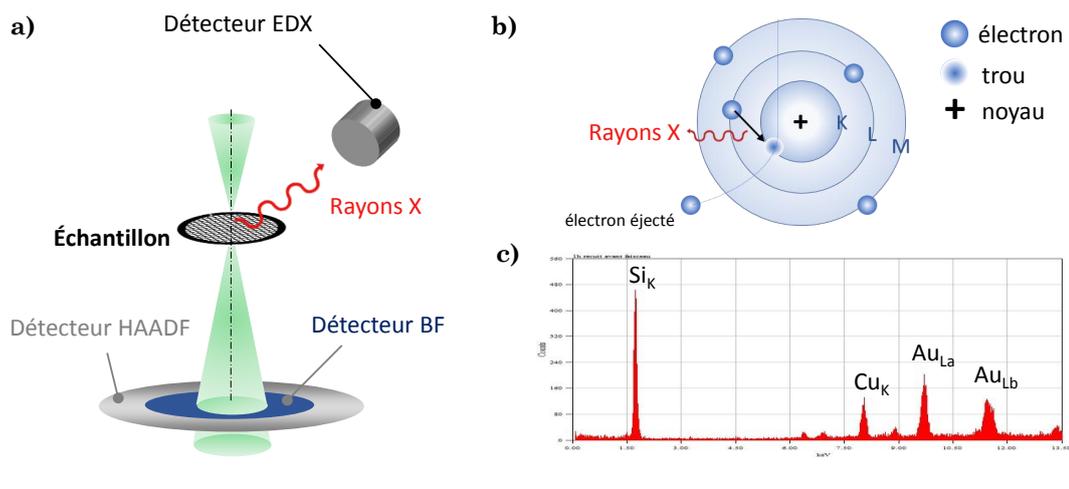


FIGURE 2.13 – (a) Schéma simplifié du détecteur pour la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDX). (b) Schéma du principe d'émission des rayons X. (c) Spectre EDX d'une NP de Cu-Au.

de l'atome dans son état fondamental. Un électron d'un niveau supérieur au niveau ionisé va prendre la place du trou et céder par la même occasion de l'énergie sous forme d'un photon X, caractéristique de l'atome cible (Figure 2.13.b). Ce photon X est ensuite collecté par le détecteur EDX placé au-dessus de l'échantillon. Dans notre cas, il s'agit d'une diode en silicium dopée au lithium dont la résolution en énergie est de l'ordre de la centaine d'eV et l'angle solide de collection est de 0,12 sr.

La composition de l'échantillon peut ensuite être calculée à partir de la relation de Cliff-Lorimer qui relie la concentration massique des éléments constituant l'échantillon analysé à l'intensité de leurs raies caractéristiques, par la relation [88] :

$$\frac{C_{mA}}{C_{mB}} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (2.6)$$

où C_{mA} et C_{mB} sont les concentrations massiques en élément A et B. I_A et I_B sont les intensités respectives des raies caractéristiques des éléments A et B. Par ailleurs, k_{AB} correspond au coefficient de Cliff-Lorimer. Il dépend des éléments étudiés mais aussi du type de détecteur ainsi que de la géométrie de collection des photons X par celui-ci.

Pour mesurer la composition de nos NPs bimétalliques Cu-Au, nous avons choisi les raies caractéristiques $L_{\alpha,\beta}$ de l'Au et $K_{\alpha,\beta}$ du Cu. Ce choix est motivé par le fait que les gammes d'énergies dans lesquelles se situent ces raies sont suffisamment éloignées pour ne pas avoir de recouvrement avec des raies parasites comme celle du molybdène issues d'une grille de MET en Mo, par exemple. La raie $L_{\alpha,\beta}$ de l'Au est dans une gamme d'énergie comprise entre 9,71 et 11,44 eV, celle du $K_{\alpha,\beta}$ du Cu entre 8,03 et 8,31 keV. Au préalable de la mesure de la composition, il est nécessaire de déterminer k_{AB} , par la méthode de Van Cappellen [89]. Cette méthode repose sur la comparaison de la composition absolue d'un échantillon témoin et celle mesurée par le microscope. La différence de mesure permet de calculer le coefficient k_{AB} . Pour le microscope JEOL ARM-200F, le facteur K a été calculé sur des films épais, d'épaisseur nominale égale à 60 nm, de Cu-Au de différentes compositions par Hélène Prunier. Chacun des films a ensuite été aminci à l'aide d'un amincisseur ionique afin de former un biseau d'épaisseur croissante. Les compositions de ces films ont été mesurées par fluorescence X et diffraction des rayons X (DRX). Ainsi, pour le

JEOL ARM-200F, un facteur k_{Cu-Au} égal à 0,2546 a été calculé. Les détails de la méthode du calcul sont donnés dans la thèse d'Hélène Prunier, effectuée dans le groupe Me-ANS et soutenue en 2017 [4]. L'incertitude sur la composition, obtenue par analyse EDX sur des mesures effectuées sur des assemblées de NPs, est de l'ordre de 5 %.

2.3.7 La microscopie électronique environnementale *in situ*

Comme nous l'avons vu dans le chapitre , les NPs monométalliques Cu ou Au et bimétalliques Cu-Au présentent des propriétés catalytiques intéressantes. Cependant, faute d'observations directes de ces nanocatalyseurs dans leurs milieux réactifs, les liens qui unissent leurs propriétés catalytiques et structurales ne sont pas encore, à ce jour, complètement compris. Dans le groupe Me-ANS, nous combinons nos expertises dans la synthèse des NPs mono et bimétalliques et la microscopie électronique pour étudier le comportement des NPs de Cu, Au et de Cu-Au supportées, en milieux gazeux, et ce, dans des conditions proches des conditions réelles de réaction, c'est-à-dire à haute température et à haute pression. Ces études sont réalisées à l'aide d'une cellule environnementale, acquise par le groupe Me-ANS en 2014, qui est compatible avec l'ARM-200F.

Dans cette section, nous allons dans un premier temps décrire la cellule environnementale ainsi que sa préparation pour les expériences gaz *in situ*. Dans un second temps nous présenterons les autres éléments nécessaires à la réalisation d'une expérience *in situ*.

2.3.7.1 Description, préparation et montage de la cellule environnementale pour les observations en mode STEM

Tout le dispositif expérimental pour la MET environnementale au sein du laboratoire MPQ est développé par la société Protochips. La cellule environnementale est constituée de deux puces électroniques (E-chip) de tailles différentes. La première E-chip, dont un schéma et une image MEB sont présentés sur les Figures 2.14.a,c, est fabriquée à partir d'un wafer en Si (dimension 2x2 mm) percé d'un trou rectangulaire en son centre. Ce trou est recouvert d'une membrane de carbure de silicium (SiC), d'une épaisseur égale à environ 100 nm, dans laquelle ont été percés six trous de 9 μm de diamètre (voir le zoom sur la Figure 2.14.c). Ces trous sont recouverts d'une fine membrane en mononitride de silicium (SiN) d'une épaisseur de 30 nm, transparente aux électrons, sur laquelle sont déposés les nanocatalyseurs étudiés. De plus, cette E-chip est bordée de deux pattes de connexion en or en contact avec la céramique en SiC, qui assure le chauffage, par effet Joule, au moyen d'un courant électrique.

La deuxième E-chip, visible sur le schéma de la Figure 2.14.b, plus grande (dimension 4,5 x 6 nm), est fabriquée de la même façon que la première, à la différence que seule une membrane de SiN recouvre son trou central, d'une épaisseur légèrement plus épaisse que la première (50 nm). En effet, cette E-chip ne servant qu'à assurer le contact électrique et l'étanchéité de la cellule, il n'y a pas de céramique posée dessus.

Avant tout dépôt de NPs, les deux E-chips sont trempées environ une minute dans un bain d'acétone puis dans un bain de méthanol de grande pureté (qualité HLPC). Ensuite, elles sont passées dans un plasma cleaner pendant 10 minutes au contact d'un mélange d'argon et de dihydrogène. Ce nettoyage sert à dissoudre les résidus de colle servant à maintenir les E-chip dans leur boîte de transport,

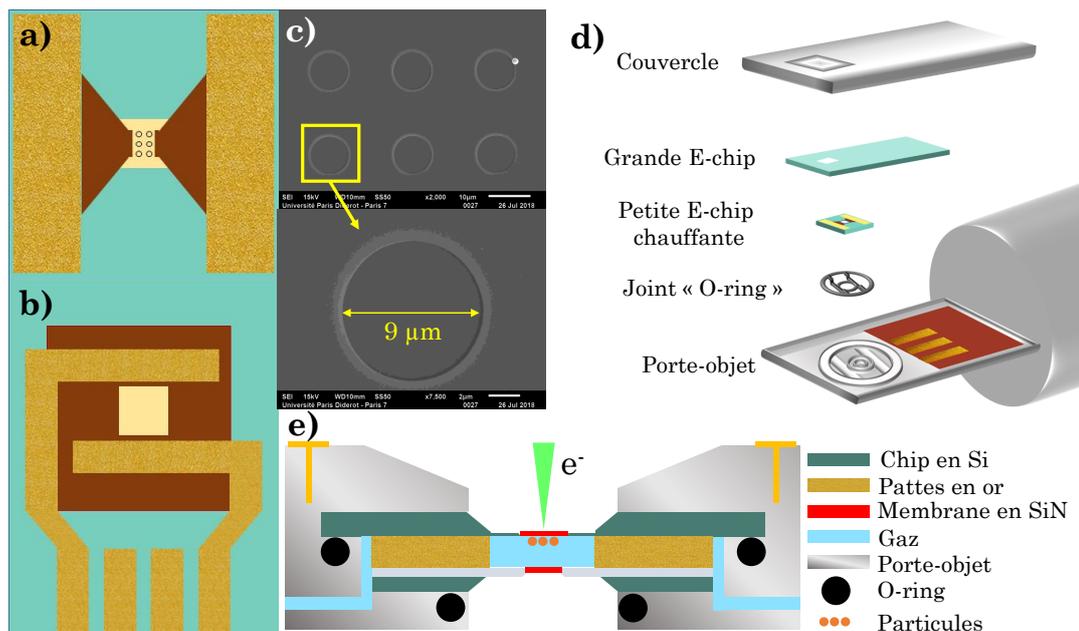


FIGURE 2.14 – (a) Schéma de la petite E-chip chauffante (b) Schéma de la grande E-chip. (c) Image MEB de la E-chip chauffante avec un zoom sur un trou recouvert d'une membrane de SiN, transparente aux électrons. (d) Schéma éclaté présentant chacun des éléments constituant la cellule environnementale. (e) Coupe transversale de la cellule environnementale montée sur le porte-objet, pour des observations en mode STEM.

ainsi que tout autre résidu de fabrication. Par ailleurs le plasma-cleaner permet de rendre la surface des E-chips hydrophile pour un meilleur dépôt de nanomatériaux. Après avoir déposé les nanocatalyseurs sur la petite E-chip, les deux E-chips sont introduites dans le porte-objet simple tilt en titane dédiée (prototype du modèle AtmosphereTM de Protochips).

La Figure 2.14.d présente le schéma éclaté du montage de la cellule environnementale sur le porte-objet. L'extrémité de ce dernier est usinée de façon à accueillir en premier lieu un joint de type "O-ring" qui assure l'étanchéité entre les deux E-chips. Il est de qualité Viton qui lui assure une très bonne résistance à la fois aux attaques chimiques et aux hautes températures. Ce joint est nettoyé avec un parafilm avant chaque introduction, afin d'éliminer toute sorte d'impureté qui peut engendrer des fuites de gaz. Par ailleurs, ce joint comporte une base carrée à la dimension de la petite E-chip, permettant ainsi de bien immobiliser celle-ci lors du montage de la cellule. Une fois la première E-chip en place, la grande E-chip est placée en vis-à-vis, avec les pattes d'or vers le bas pour le contact électrique. Le contrôle de la bonne superposition des fenêtres des deux E-chips permet de vérifier que celles-ci sont mises correctement. La vérification de leur position se fait sous une loupe binoculaire. De plus, les deux fenêtres transparentes aux électrons sont espacées de 5 μm, cet espace est imposé par des spacers. Une fois les E-chips en place, un couvercle (troué au niveau des fenêtres des E-chips) vient fermer le tout à l'aide de trois vis en laiton. Afin de ne pas écraser le joint qui risquerait d'endommager tout le montage, les vis sont montées à l'aide d'un tournevis dynamométrique réglé à 0,14 N. Une dernière observation sous la loupe binoculaire permet de contrôler que l'orifice du couvercle ainsi que les fenêtres des deux membranes sont parfaitement alignés.

2.3.7.2 Fonctionnement sous flux gazeux ou en environnement gaz statique

La Figure 2.15 montre le schéma simplifié du dispositif expérimental, utilisé lors des expériences *in situ* sous gaz réactif et en température. L'extrémité du porte-objet comporte deux tubulures en acier inoxydable qui sont reliées par un système de raccord Swagelock à un distributeur manuel de gaz (manifold).

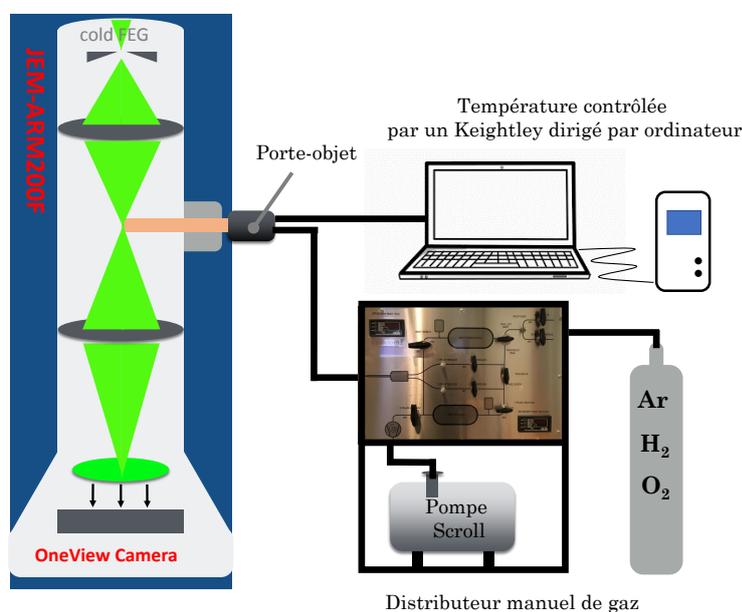


FIGURE 2.15 – (a) Schéma du dispositif expérimental pour la MET environnementale.

Le porte-objet comportant la cellule environnementale est d'abord inséré dans le microscope sans être raccordé au manifold. En effet, il est facilement détectable s'il y a une fuite au niveau de la cellule, le cas échéant, le vide dans la colonne du microscope croît avec le temps. Lorsqu'aucun problème de fuite n'est détecté, nous raccordons le porte-objet au manifold. Pour une meilleure compréhension de celui-ci, un schéma du système d'injection/pompage de gaz dans la cellule environnementale est représenté sur la Figure 2.16. Il est constitué d'un système de purge ainsi que d'un système expérimental, composés chacun d'un réservoir. Ces derniers sont reliés à des lignes de gaz qui leur sont propres. Le système expérimental est relié à une bouteille de dioxygène O₂ et de dihydrogène H₂, qui sont les deux gaz sous lesquels nous étudions les comportements structuraux des nanocatalyseurs bimétalliques Cu-Au dont les résultats seront montrés dans le chapitre 6. Ces deux gaz, fournis par la société Air Liquide, sont de très grande pureté, grade 6.0 et 5.5 pour H₂ et O₂ respectivement. Le système de purge, quant à lui, est relié à une bouteille d'argon de grade 6.0. Ce gaz inerte sert à purger l'ensemble des lignes de gaz, à chaque changement de gaz.

Le pompage des lignes est assuré par une pompe primaire sèche, modèle Agilent SH-110, avec un débit de 250 L.min⁻¹. Le passage entre les modes purge, expérimental ou pompage est assuré par deux types de vannes : les vannes tout ou rien qui permettent un contrôle grossier du débit du gaz, ainsi que les vannes pointeau qui permettent un contrôle beaucoup plus fin (voir Figure 2.16).

La pression dans les réservoirs est contrôlée par deux manomètres de type Baratron (modèle MKS PDR 2000). Ces manomètres permettent de mesurer des pressions allant jusqu'à 10³ Torr pour le réservoir expérimental et jusqu'à une centaine

de mTorr pour le réservoir de purge.

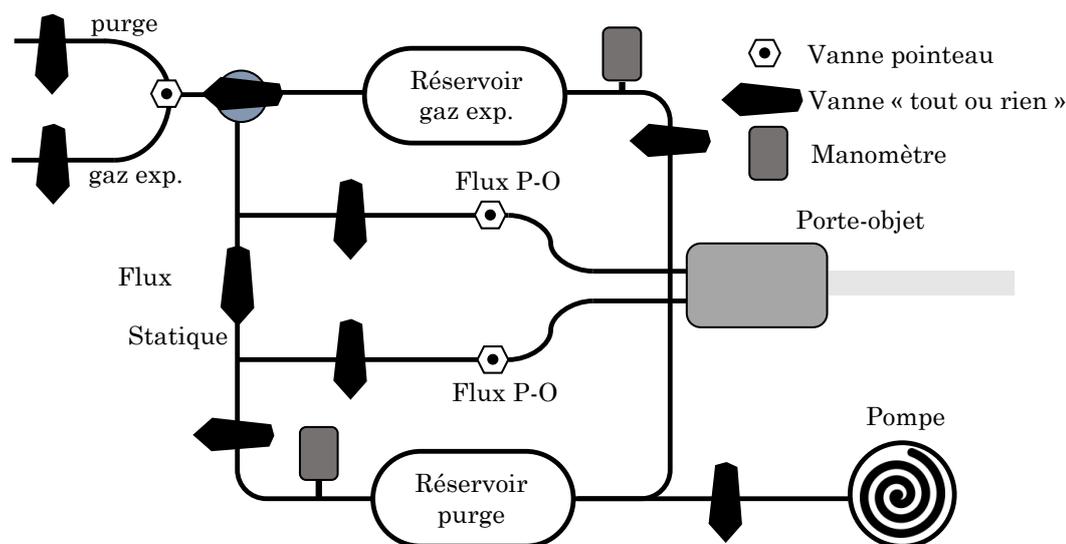


FIGURE 2.16 – Schéma du dispositif manuel de gaz (Manifold).

De plus, les expériences de gaz peuvent être réalisées suivant deux modes. Le premier est le mode flux. Ce mode permet de faire circuler du gaz en continu dans l'échantillon. Pour cela, il faut remplir le réservoir de gaz expérimental de quelques centaines de Torr avec le gaz désiré. Le réservoir de purge est, quant à lui, pompé. En basculant la vanne sur le mode flux, et en ouvrant les vannes tout ou rien et les vannes pointeau à l'entrée du porte-objet ainsi que celle à l'entrée du réservoir de purge, le gaz expérimental se détend dans le porte-objet grâce à la pression différentielle entre le réservoir expérimental et le réservoir de purge. Le flux du gaz entrant dans le porte-objet est contrôlé par les deux vannes pointeau à l'entrée de celui-ci (voir Figure 2.16). Une indication sur le débit du gaz qui circule dans la cellule environnementale est donnée par le manomètre situé au niveau du réservoir de gaz expérimental, puisque la pression dans ce dernier décroît pendant toute la durée de l'expérience.

Nous pouvons également travailler en mode statique. Ce mode, contrairement au mode flux, consiste à introduire du gaz de manière à ce qu'il reste de façon statique dans la cellule environnementale. Dans ce mode, nous fermons la vanne tout ou rien à l'entrée du réservoir de purge, puis nous basculons sur le mode statique après avoir rempli le réservoir de gaz expérimental à la pression désirée. En ouvrant ensuite les vannes tout ou rien et pointeau à l'entrée du porte-objet, le gaz du réservoir expérimental vient se détendre dans les lignes. Il est important de signaler que nous n'avons vu aucune différence de comportement sur les NPs selon que nous étions en mode flux ou statique. C'est donc ce dernier mode qui a été utilisé pour toutes nos expériences *in situ* en condition gazeuse.

2.3.7.3 Chauffage locale de la cellule

Un des paramètres clés régissant les propriétés structurales et catalytiques des NPs est la température. Sa précision est donc fondamentale dans les expériences de

MET environnementale. Ici, le chauffage est assuré par un couple d'E-chips qui incorpore un système microélectromécanique (MEMS). Ce couple d'E-chip est constitué d'une E-chip dite chauffante et d'une deuxième E-chip qui assure le contact électrique à travers des pattes d'or qui sont alimentées en courant à l'aide d'un ordinateur. Ce courant permet de chauffer la couche de céramique en carbure de silicium de l'E-chip chauffante, par effet Joule. Chaque boîte de E-chips chauffantes est fournie avec un CD contenant les fichiers de calibration individuels de chaque E-chip. En effet, chaque E-chip chauffante est caractérisée individuellement par le fabricant, à l'aide d'un pyromètre optique qui crée une empreinte digitale thermique unique pour la E-chip concernée. Ainsi, chaque E-chip chauffante possède son fichier de calibration, lequel contient la corrélation entre le courant et la température lors du chauffage électrique dans la cellule. Le fichier de calibration est chargé à chaque début d'expérience, à l'aide du logiciel Aduro 300. Une fois le fichier chargé et le porte-objet branché à un volt-mètre (Keightley), qui est lui-même branché à l'ordinateur, le logiciel effectue un test en mesurant la résistance au niveau des pattes d'or des deux E-chips en contact dans la cellule environnementale. Après le test, la valeur de la résistance s'affiche sur l'écran du Keightley. Lorsqu'il y a un bon contact, cette résistance ne dépasse pas 10 000 Ohm.

Le dispositif de chauffage permet de chauffer l'échantillon jusqu'à une température de 1000 °C. La céramique qui sert de conducteur thermique et le film en SiN sont très stables à cette haute température. Par ailleurs, le fabricant assure que le chauffage est homogène dans toute la cellule environnementale et que la précision du chauffage est de l'ordre de 95%. Afin de confirmer l'homogénéité et la précision du chauffage, nous avons réalisé une étude de la température locale des échantillons en utilisant une approche de thermométrie à base de plasmon de volume utilisant des NPs d'aluminium comme nanosonde thermique. De plus, n'ayant pas de boucle rétroactive permettant de recalculer la température nominale appliquée à l'échantillon lorsque celui est se trouve en condition gazeuse, nous avons mesuré l'influence du gaz sur la température locale de l'échantillon. Les résultats correspondant seront présentés dans le chapitre 3.

Il est aussi important de signaler que si nous souhaitons effectuer une expérience de chauffage, dans le vide du microscope, il est possible d'enlever une des membranes de la cellule tout en laissant la membrane servant de support à l'échantillon intacte. Cela permet d'une part, d'exposer les NPs au vide du microscope, mais aussi de gagner en rapport signal sur bruit permettant ainsi d'améliorer la qualité des images, puisque comme nous l'avons souligné précédemment, la membrane SiN de la grande E-chip a une épaisseur de 50 nm.

Chapitre 3

Simulations HRTEM de nanoparticules d' Au et mesure locale de la température dans une cellule environnementale en opération

3.1 Introduction

Au cours de ces dernières années, le développement de porte-objets environnementaux a permis de franchir un nouveau cap dans l'analyse des matériaux. En effet, il est maintenant possible d'étudier *in situ* le comportement d'un matériau à l'échelle atomique dans un milieu réactif gazeux, sous différentes pressions et températures. Dans le chapitre précédent (section 2.3.7.1), nous avons présenté la cellule environnementale et notamment les deux membranes en nitrure de silicium qui la composent. Dans le but d'étudier l'influence de l'épaisseur de ces deux membranes sur le contraste des images haute résolution de microscopie électronique en transmission (HRTEM), nous avons simulé des images HRTEM dans les conditions normales d'une expérience *in situ* en condition gazeuse. De plus, nous avons appliqué une technique de thermométrie, basée sur la mesure du décalage du plasmon de volume avec la température, sur des nanosphères d'aluminium afin de déterminer la température locale de l'échantillon dans la cellule environnementale à haute pression.

Dans un premier temps, nous allons décrire les résultats obtenus par les simulations HRTEM de nanoparticules (NPs) d' Au dans la cellule environnementale, sous vide et sous une atmosphère de H₂. Nous discuterons de la variation du contraste HRTEM suivant différents paramètres comme l'épaisseur des membranes, la présence ou non de gaz réactif ainsi que la taille des NPs. Nous discuterons également de la résolution que nous pouvons atteindre en fonction de ces mêmes paramètres. Dans un second temps nous présenterons les résultats de l'étude sur la température locale de l'échantillon dans la cellule environnementale. Nous discuterons de l'homogénéité spatiale et temporelle du chauffage dans la cellule environnementale ainsi que de l'influence d'un gaz réactif à différentes pressions sur la température locale de l'échantillon.

3.2 Simulations HRTEM de NPs d' Au

3.2.1 Motivations

Jusqu'à présent, les études théoriques de microscopie électronique environnementale (ETEM) ont été relativement peu nombreuses. Jonge et ses collaborateurs ont calculé l'élargissement du faisceau au passage d'une membrane de SiN d'une cellule environnementale dans une expérience de microscopie électronique en transmission à balayage environnementale (E-STEM) [90]. Néanmoins ils n'ont pas tenu compte du gaz contenu dans la cellule atmosphérique.

Par ailleurs, une théorie quantitative de l'imagerie HRTEM à contraste de phase a été développée par Suzuki et ses collaborateurs [91]. Les auteurs ont ainsi pu estimer la limite de résolution dans un ETEM utilisant une cellule environnementale en calculant la fonction de transfert de contraste en prenant en compte les membranes de la cellule ainsi que le gaz encapsulé.

Yoshida et ses collaborateurs ont utilisé une approche utilisant la technique multislice [92]. Ils ont ainsi pu simuler des images HRTEM d'un nanotube de carbone à paroi unique dans un environnement gazeux de 5 Torr d'éthanol, en réduisant cependant l'épaisseur du gaz à 100 nm au lieu des 3 μm réels et en omettant l'épaisseur des membranes composant la cellule environnementale. Welch et ses collaborateurs ont quant à eux utilisé la même approche pour simuler des images de microscopie électronique à balayage utilisant un détecteur annulaire de champ sombre à grands angles (STEM-HAADF) dans une cellule environnementale liquide [93]. Cependant, l'épaisseur de liquide considérée (50-500 nm) était encore très petite par rapport à l'épaisseur réelle du liquide dans la cellule, qui est de quelques microns. Récemment, Surrey et ses collaborateurs, toujours avec la méthode multislice, ont réalisé une simulation d'images HRTEM sur des cristaux de Mg sous une atmosphère de H_2 , encapsulée entre deux membranes de SiN de 20 nm d'épaisseur [94]. Dans son calcul, Surrey a bien pris en compte l'épaisseur réelle du gaz (19 microns). Ils ont ainsi pu mettre en évidence que la pression du gaz n'a que très peu d'influence sur la résolution atomique de l'image. Celle-ci dépendant majoritairement de l'épaisseur des membranes de SiN du nanoréacteur simulé.

Dans cette étude, nous allons également utiliser l'approche multislice afin de simuler des images HRTEM de NPs d' Au et de CuAu dans les conditions normales d'expériences *in situ* en condition gazeuse, dans la cellule environnementale. Pour cela nous modéliserons la cellule de gaz environnementale en prenant en compte les épaisseurs réelles des membranes que composent la cellule ainsi que celle du gaz. De plus, nous prendrons en compte les conditions exactes d'illumination du microscope utilisées dans les expériences *in situ*.

3.2.2 Méthode multislice

L'énergie des électrons dans un MET est suffisamment grande pour se propager à une vitesse proche de celle de la lumière. Par exemple, un électron d'une énergie de 200 kV se déplace à une vitesse égale à 70% de la vitesse de la lumière. Dans un MET, l'énergie du faisceau d'électron est généralement comprise entre 60 et 300 keV. Typiquement, les potentiels dans un échantillon ont une énergie variant entre 10 et 1000 eV, donc les électrons incidents subissent des changements (notamment de trajectoire) relativement petits lorsqu'ils traversent l'échantillon. À l'échelle atomique, le comportement d'un électron en interaction avec un matériau est de nature ondulatoire et est gouverné par l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - eV(\vec{x}) \right] = E\psi(\vec{x}) \quad (3.1)$$

avec $\psi(\vec{x})$ la fonction d'onde de l'électron à la position \vec{x} , $\hbar = h/2\pi$ la constante de Planck réduite, m la masse réduite de l'électron, $e = |e|$ la charge de l'électron, E l'énergie totale de l'électron et $-eV(\vec{x})$ l'énergie potentielle de l'électron. Au passage d'un matériau de quelques couches atomiques d'épaisseur, les électrons subissent de multiples phénomènes de diffusion. La fonction d'onde totale ψ_f de l'électron qui traverse un échantillon dans la direction des z positifs, est donnée par :

$$\psi_f = \psi \exp(2\pi iz/\lambda) \quad (3.2)$$

où λ est la longueur d'onde de l'électron et ψ est la partie à variation lente de la fonction d'onde.

La méthode multislice consiste à diviser l'échantillon en plusieurs tranches (slices), les plus fines possible, à l'intérieur desquelles nous supposons le potentiel constant. La fonction d'onde incidente se propage à travers la première tranche d'une épaisseur Δz . La partie à variation lente de la fonction d'onde est ensuite alternativement transmise et propagée d'une tranche à l'autre au moyen de transformée de Fourier (FFT). En insérant l'expression de la fonction d'onde totale (3.2) dans l'équation de Schrödinger 3.1 et en la résolvant en faisant tendre les petits termes vers 0, nous obtenons l'équation de multislice¹ :

$$\psi(x, y, z + \Delta z) = p(x, y, \Delta z) \otimes [t(x, y, z)\psi(x, y, z)] \quad (3.3)$$

où \otimes est le produit de convolution, et Δz est une petite tranche de l'échantillon dans le sens de propagation du faisceau d'électron. La fonction $t(x, y, z)$ est la fonction de transmission (projection) de la tranche de l'échantillon de z vers $z + \Delta z$ et s'exprime comme :

$$t(x, y, z) = \exp\left[i\sigma \int_z^{z+\Delta z} V(x, y, z') dz'\right] \quad (3.4)$$

où $\sigma = 2\pi me\lambda/h^2$ est le paramètre d'interaction, et $V(x, y, z)$ est le potentiel dû aux atomes à l'intérieur de l'échantillon. La fonction de propagation $p(x, y, z)$ et sa transformée de Fourier $P(k)$ sont données par :

$$\begin{aligned} P(k, \Delta z) &= \exp(-i\pi\lambda k^2 \Delta z) \\ p(x, y, \Delta z) &= FT^{-1}[P(k, \Delta z)] = \frac{1}{i\lambda\Delta z} \exp\left[\frac{i\pi}{\lambda\Delta z}(x^2 + y^2)\right] \end{aligned}$$

Si chaque tranche de l'échantillon est noté n , alors l'équation utilisée dans la méthode multislice devient :

$$\psi_{n+1}(x, y) = p_n(x, y, \Delta z_n) \otimes [t(x, y)\psi(x, y)] \quad (3.5)$$

Le temps de calcul d'un produit de convolution varie comme N^2 . Cependant, cette forme d'équation est bien adaptée à la transformée de Fourier (FFT) qui, elle, varie comme $N \log(N)$.

Ainsi, en utilisant la FFT, nous avons :

1. Nous pouvons trouver le calcul détaillé dans le livre *Advanced Computing in Electron Microscopy* de Kirkland [95]

$$\psi_{n+1}(x, y) = FT^{-1} \left\{ P_n(k_x, k_y, \Delta z_n) FT \left[t(x, y) \psi_n(x, y) \right] \right\} \quad (3.6)$$

La méthode multislice se réduit donc à une succession d'opération de transmission et de propagation avec des FFT entre chaque opérations, que l'on a résumé sur la Figure 3.1 :

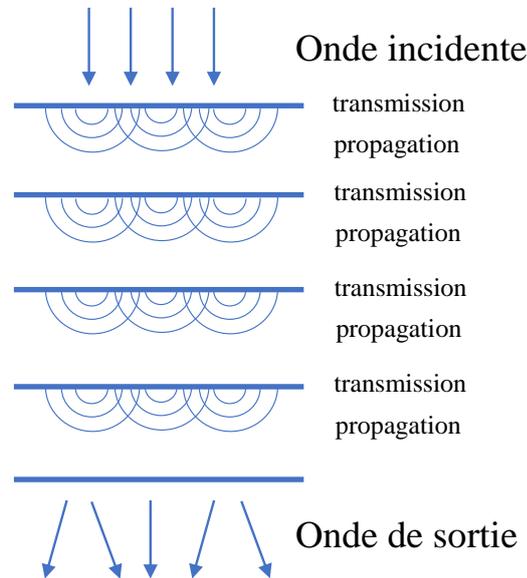


FIGURE 3.1 – La méthode multislice transmet la fonction d'onde à travers chaque tranche et la propage ensuite vers la prochaine tranche, et ainsi de suite. La fonction d'onde incidente est une onde plane.

3.2.3 Création de la cellule environnementale et implémentation dans le logiciel de simulation

Toutes les simulations multislices ont été réalisées via le logiciel de simulation MacTempasX (version 2.4.43), développé et commercialisé par Kilaas [96]. Ce logiciel est basé sur l'algorithme de Gerchberg-Saxton [97]. La cellule environnementale est modélisée par deux boîtes, de bases carrées, de surface égale à 10 nm^2 . Une illustration de l'ensemble de la cellule environnementale est présentée sur la Figure 3.2. Le faisceau d'électrons incident est perpendiculaire à la base de chaque boîte et se propage le long de l'axe z . Il franchit d'abord la première membrane en SiN amorphe d'une épaisseur de 50 nm . Ensuite vient $5 \mu\text{m}$ de gaz (nous avons choisi le H_2), puis la NP (de diamètre compris entre 2 et 8 nm) qui repose sur une deuxième membrane de SiN, d'une épaisseur de 30 nm . Les deux membranes de SiN, le gaz et les NPs ont été modélisés par le logiciel NanoFabric développé par Y. Le Bouar [98]. Les deux membranes de SiN consistent en une distribution aléatoire des atomes de Si et de N, en prenant en compte la longueur de la liaison Si-N ($1,4 \text{ \AA}$). Elles sont toutes les deux d'une densité de $3,1 \text{ g/cm}^3$. Même si ces modèles ne décrivent pas parfaitement la distribution atomique réelle, il a été montré que la structure des matériaux amorphes n'a pas de grande influence sur les images HRTEM [99]. Par conséquent, l'arrangement des atomes issu du tirage aléatoire des atomes de Si et de N fournit une bonne approximation de la membrane pour cette étude. Le gaz de H_2 est une distribution d'atomes de H, dont le rayon effectif moyen a été déterminé en prenant en compte

la longueur de la liaison H-H ainsi que le rayon atomique de chaque atome, dans le but de simuler du mieux que possible des molécules de H_2 . La vraie densité du gaz, calculés selon la loi des gaz parfaits, est également prise en compte. Enfin deux NPs de forme cubique, de tailles égales à 2, 4 et 8 nm, ont été modélisées en prenant en compte le paramètre de maille de l' Au pur qui est de 4,08 Å.

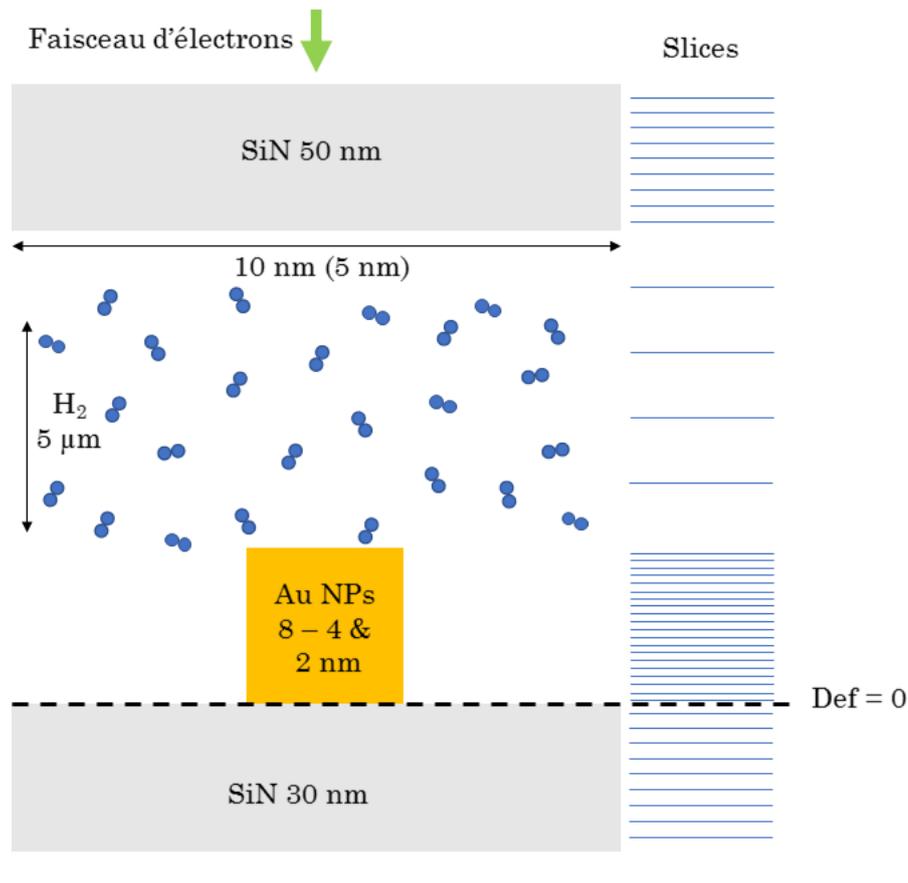


FIGURE 3.2 – Illustration de la boîte modélisée constituée des 4 sous-cellules. La taille des tranches de chaque cellule est donnée à titre indicatif.

De plus, la méthode multislice requiert un choix minutieux de l'épaisseur des tranches. Ainsi pour les membranes de SiN, chaque tranche a une épaisseur de 1,25 nm. Pour le gaz, puisqu'il est relativement peu dense, des tranches de 100 nm ont été choisies. La NP doit, quant à elle, être découpée le plus finement possible. Ainsi nous avons choisi une taille de tranche de 3 Å qui est légèrement plus grande que la distance minimale entre deux atomes d' Au dans un système cubique face centrée (2,88 Å) suivant la direction [001]. Pour les simulations, nous avons choisi un vecteur de diffusion maximal $g_{max} = 2 \text{ \AA}^{-1}$.

Pour les paramètres du microscope nécessaires aux simulations, nous avons choisi les paramètres du JEOL ARM-200F qui ont déjà été publiés par notre groupe dans la littérature [85]. Nous avons choisi une valeur de la correction d'aberration de la lentille objectif négative, $C_s = -500 \text{ nm}$ car pour cette valeur, les atomes sont blancs à la défocalisation de Scherzer et offrent donc un meilleur contraste. Le coefficient d'aberration chromatique $C_c = 1 \text{ mm}$, le demi-angle de convergence $\alpha = 1 \text{ mrad}$, la dispersion du defocus $\Delta_f = 2,1 \text{ nm}$. De plus, pour les atomes Si, N, Au et Cu, le coefficient de Debye-Waller est égal à $0,5 \text{ \AA}^2$ tandis que pour les atomes de H, il est égal à zéro puisque l'approximation de Debye-Waller ne s'applique qu'aux solides.

Pour une simulation efficace, le système est divisé en 4 sous-cellules. Dans la première, nous simulons la diffusion d'une onde plane à travers la fenêtre en SiN supérieure, ce qui entraîne une fonction d'onde en sortie. Celle-ci est ensuite utilisée comme fonction d'onde d'entrée pour le calcul de la diffusion dans le gaz de H₂ de la deuxième sous-cellule. De nouveau, l'onde de sortie qui en résulte sert de fonction d'onde d'entrée pour la troisième sous-cellule comportant la NP d'Au. Enfin dans la dernière étape, la fonction d'onde en sortie de la NP est propagée à travers la fenêtre inférieure de SiN pour en générer la fonction d'onde de sortie de la cellule environnementale toute entière.

Les différentes images issues de la simulation seront calculées avec une certaines valeurs de défocalisation. Or, pour que ces valeurs de défocalisation soient les plus proches de la réalité, nous devons placer la NP en position eucentrique. En effet, lors d'une expérience de MET, la mise au point se fait sur la surface de la membrane inférieure de la cellule environnementale. Donc la défocalisation est égale à zéro à la surface de cette membrane. Sur les images simulées, l'eucentricité (défocalisation égale à zéro) est placée par défaut à la sortie de la dernière couche atomique traversée par le faisceau d'électron. De ce fait, afin d'avoir la même eucentricité dans les simulations que dans les conditions réelles d'utilisation, nous devons rétro-propager la fonction d'onde de sortie vers la première tranche de la membrane SiN inférieure. Ceci est réalisé en utilisant le propagateur dans le vide qui s'exprime par :

$$p(\vec{k}, \delta z) = e^{-i\pi\lambda\delta z \vec{k}^2} \quad (3.7)$$

où λ est la longueur d'onde de l'électron, \vec{k} est le vecteur de diffusion dans l'espace réciproque et $\delta z = -30$ nm (le cas échéant), est la distance sur laquelle nous rétro-propageons la fonction d'onde (distance correspondant à l'épaisseur de la fenêtre en SiN inférieure). La fonction d'onde finale est ensuite utilisée pour le calcul de l'image HRTEM.

3.2.4 Résultats

3.2.4.1 Critère pour la meilleure défocalisation

Avant de montrer les résultats des simulations dans la cellule environnementale, il est nécessaire de montrer comment nous avons procédé pour trouver la défocalisation optimale. Le calcul des images est réalisée sur une fenêtre de défocalisation comprise entre -20 et +20 nm.

La Figure 3.3 est une série d'images issue d'une simulation HRTEM d'une NP d'Au de taille égale à 8 nm reposant sur une membrane en SiN de 10 nm d'épaisseur. Les valeurs de la défocalisation sont : (a) -2 nm, (b) -14 nm et (c) -20 nm. En insert, nous avons zoomé sur les NPs afin de mieux observer le contraste HRTEM de la NP. Il est important de préciser que les images montrées sont issues directement de la simulation, sans aucune modification, c-à-d que nous n'avons pas fait convoluer les images avec les fonctions de modulation de la caméra CCD qui est nécessaire dans l'obtention d'images plus réalistes. La Figure 3.3.a montre une image avec une défocalisation égale à -2 nm. Bien que le contraste paraît élevé, les atomes apparaissent sous une forme carrée, signe d'une mauvaise focalisation. La Figure 3.3.b ($\Delta f = -14$ nm), les atomes apparaissent tels que nous les voyons au microscope, c.à.d. blanc sur un fond homogène noir. Sur la Figure 3.3.a, avec une valeur de $\Delta f = -20$ nm, nous ne voyons aucun atome, montrant ainsi que nous nous sommes éloignés de la bonne défocalisation. Un critère supplémentaire pour le choix de la bonne défocalisation est le critère de contraste de Weber c_{hkl} , qui s'exprime par $c_{hkl} = (I_{hkl} - I_{BG}) / I_{BG}$.

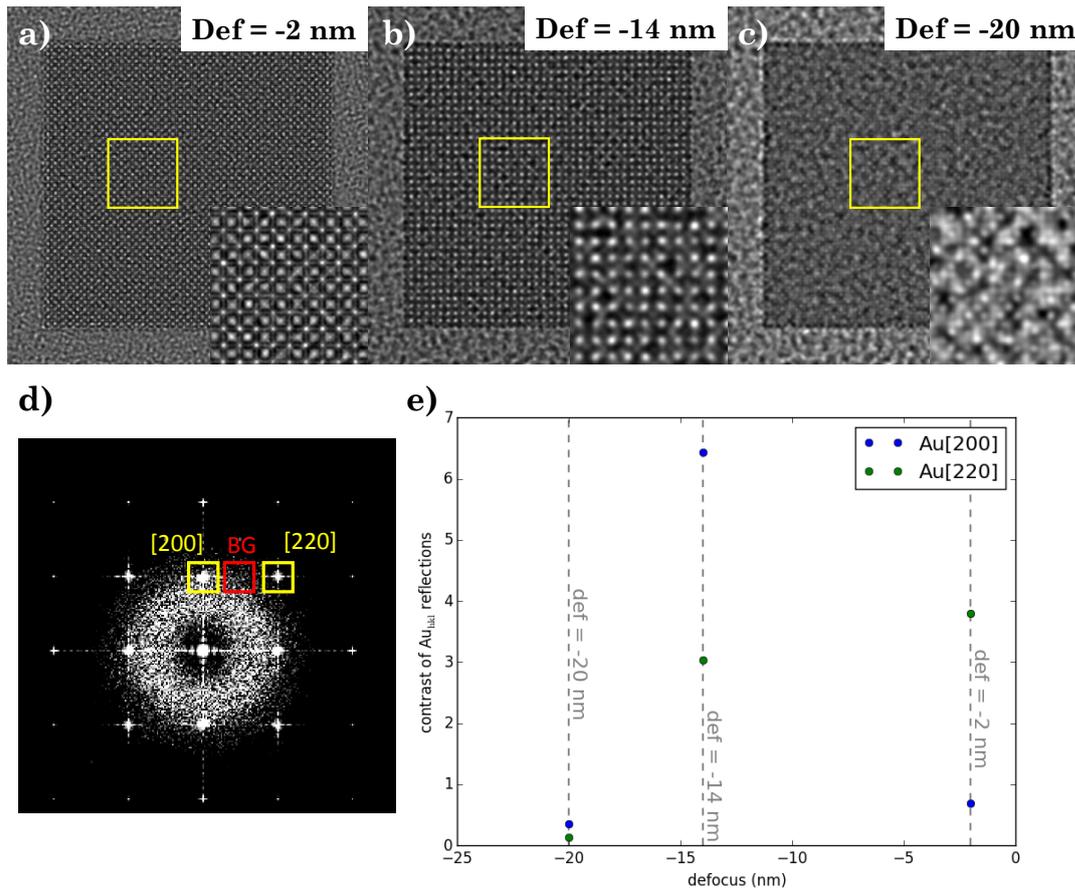


FIGURE 3.3 – Simulation HRTEM d'une NP d' Au de 8 nm sur une membrane de SiN de 10 nm avec une défocalisation de (a) -2 nm, (b) -14 nm, (c) -20 nm. (d) FFT de l'image correspondante à la défocalisation de -14 nm. Les taches [200] et [220] utilisées pour les mesures d'intensité sont encadrés en jaune. La zone utilisé pour mesurer l'intensité du background est encadrée en rouge. (e) Représentation du contraste des taches [200] et [220] en fonction de la défocalisation.

I_{hkl} est l'intensité de la tâche de réflexion d'indice de Miller hkl et I_{BG} est la valeur de l'intensité du fond (background). Sur la Figure 3.3.d, nous montrons un exemple d'une FFT correspondant à l'image simulée avec une défocalisation de -14 nm. À partir de cette FFT, nous mesurons l'intensité des tâches de réflexions principales correspondantes aux indices de Miller [200] et [220]. Ces valeurs nous permettent ensuite de déterminer le contraste de Weber. La Figure 3.3.e présente la valeur des contrastes des tâches [200] et [220] en fonction de la défocalisation. Nous observons que le contraste global le plus élevé est obtenu pour une défocalisation $\Delta f = -14$ nm. Les mêmes calculs de contraste seront réitérés dans la suite pour étudier l'influence de l'épaisseur des membranes, du gaz ainsi que de la taille de la NP sur le contraste HRTEM dans la cellule environnementale.

3.2.4.2 Simulation d'une cellule environnementale

3.2.4.3 Cellule réelle vs cellule "améliorée"

La cellule environnementale que nous utilisons est composée comme nous l'avons dit de deux membranes : la membrane supérieure d'une épaisseur de 50 nm et la

membrane inférieure d'une épaisseur de 30 nm. La Figure 3.4.a est une simulation HRTEM d'une NP dans la cellule environnementale sous 760 Torr de H₂. En insert nous avons représenté la FFT de l'image montrant ainsi que la résolution atomique est présente.

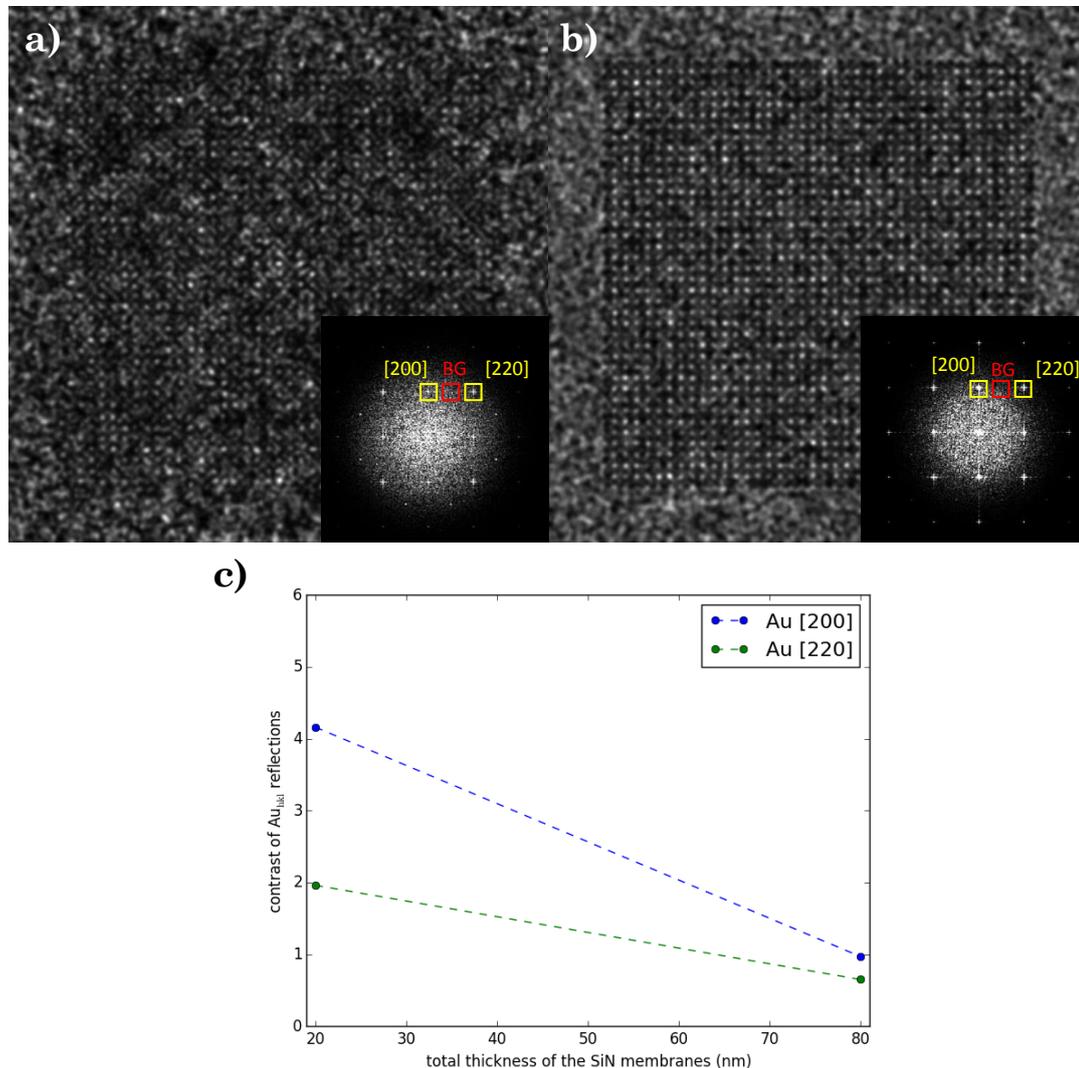


FIGURE 3.4 – (a) Simulation HRTEM d'une NP sous 760 Torr de H₂ dans une cellule environnementale réelle comportant une fenêtre en SiN supérieure de 50 nm et une fenêtre inférieure de 10 nm, défocalisation : -14 nm. (b) Simulation HRTEM d'une NP sous 760 Torr de H₂ dans une cellule environnementale améliorée comportant une fenêtre supérieure et inférieure épaisse de 10 nm chacune, défocalisation : -14 nm. Inserts : FFT des images respectives. (c) Contraste des réflexions [200] et [220] en fonction de l'épaisseur totale des deux membranes de la cellule.

Afin de voir l'influence de l'épaisseur des membranes sur le contraste HRTEM de la NP, nous avons refait la simulation dans une cellule "améliorée", composée de deux membranes en SiN moins épaisses (10 nm). La Figure 3.4.b montre la simulation HRTEM d'une NP dans la nouvelle cellule créée. Nous constatons que la NP dans son ensemble est beaucoup plus distinguable que précédemment, avec un contraste HRTEM beaucoup plus marqué. La Figure 3.4.c présente le contraste des réflexions [200] et [220] dans la cellule environnementale réelle (épaisseur totale des deux membranes égale à 80 nm) ainsi que dans la cellule améliorée (épaisseur totale

égale à 20 nm). Nous observons que les contrastes des tâches [200] et [220] passent d'une valeur d'environ 4 et 2, à des valeurs en dessous de 1. L'épaisseur des deux membranes en SiN qui composent la cellule environnementale est donc un facteur qui limite beaucoup le contraste en imagerie HRTEM.

3.2.4.4 Influence du gaz sur le contraste

Afin de voir si le gaz a un quelconque impact sur le contraste en imagerie HRTEM dans la cellule environnementale, nous avons répété la simulation avec une NP d' Au de 8 nm en enlevant le gaz. Pour une meilleure comparaison, nous avons utilisé la cellule "améliorée" comportant deux membranes de SiN de 10 nm d'épaisseur. La Figure 3.5 montre une simulation HRTEM d'une NP d' Au dans la cellule environnementale améliorée (a) sous 760 Torr de H₂, (b) sous vide. Qualitativement, nous observons que le résultat de ces deux simulations est identique.

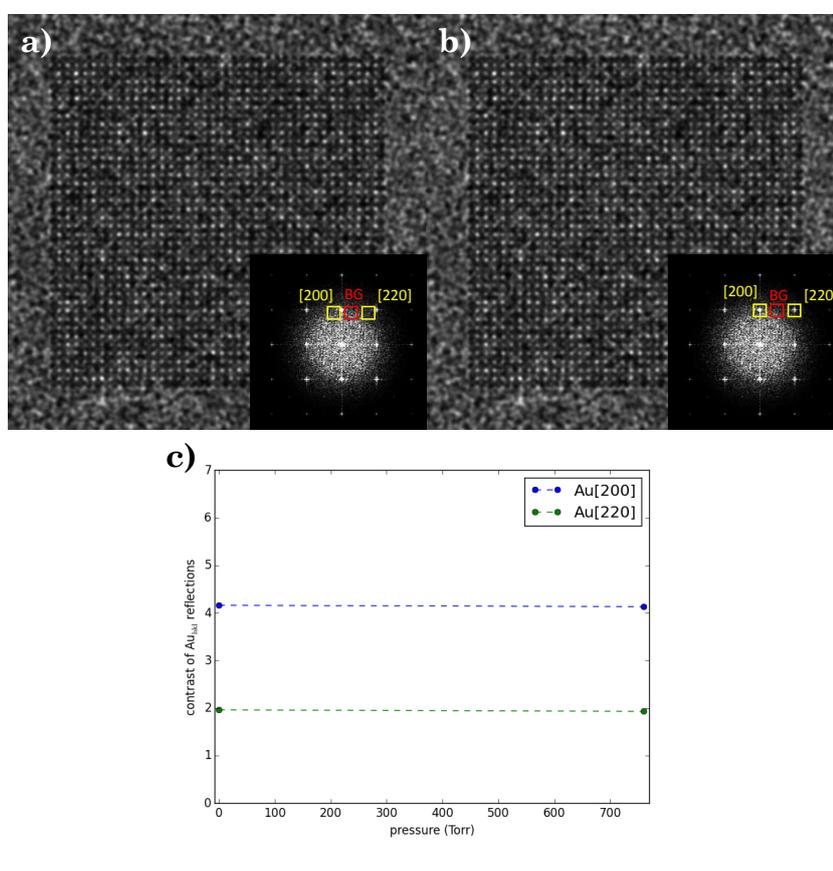


FIGURE 3.5 – Simulation HRTEM d'une NP dans une cellule environnementale comportant deux fenêtres en SiN de 10 nm d'épaisseur : (a) sous 760 Torr de H₂, défocalisation : -14 nm, (b) sans H₂, défocalisation : -14 nm. (c) Évolution du contraste des réflexions [200] et [220] en fonction de la pression du gaz.

La Figure 3.5.c présente la variation du contraste mesurée sur les réflexions [200] et [220] en fonction de la pression du gaz. Nous observons que le gaz n'a quasi aucune influence sur le contraste HRTEM dans la cellule environnementale. En effet, la variation du contraste sur les deux tâches de réflexions, suivant la présence ou non de gaz est de moins de 1 %.

3.2.4.5 Influence de la taille de la NP sur le contraste

Pour voir l'influence de la taille de la NP d'au sur le contraste HRTEM, nous avons réalisé des simulations HRTEM dans la cellule améliorée en prenant différentes tailles de NP. La Figure 3.6 présente des simulations HRTEM de NP d'au de taille égale à (a) 8 nm, (b) 4 nm, (c) 2 nm.

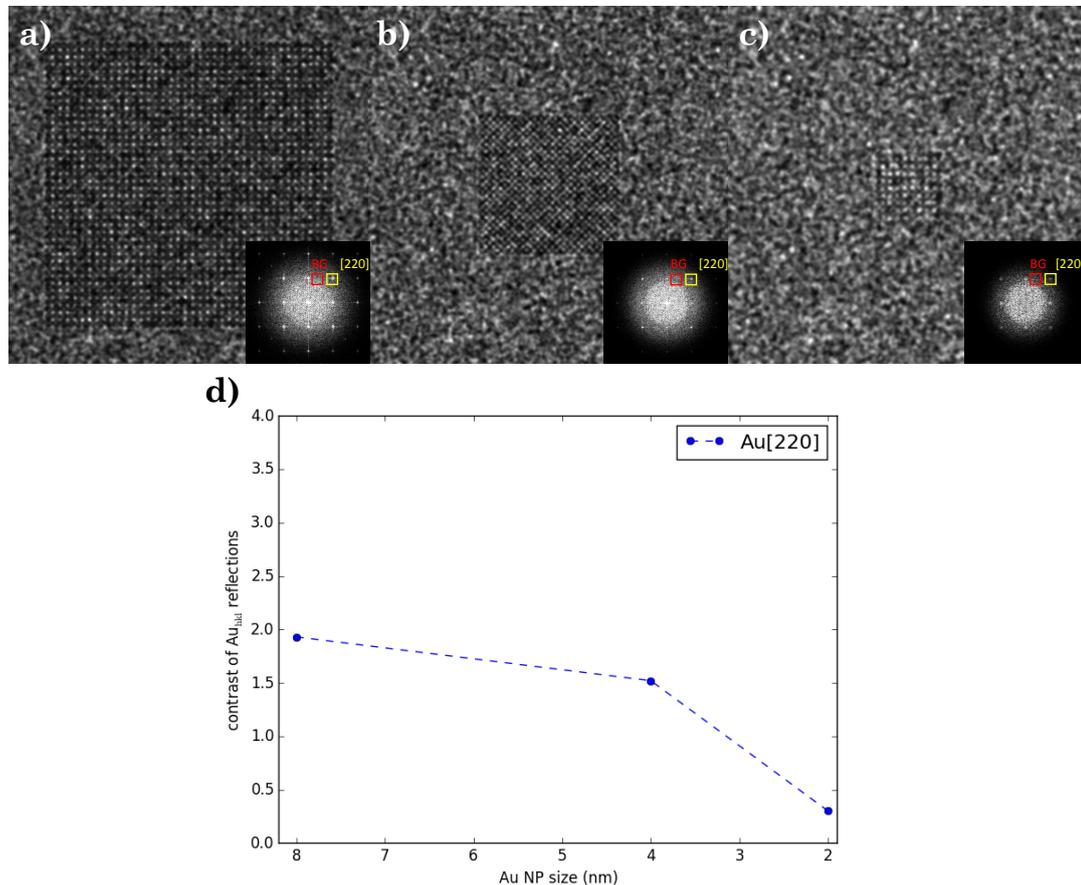


FIGURE 3.6 – Simulation HRTEM, dans une cellule environnementale comportant deux fenêtres en SiN de 10 nm d'épaisseur sous 760 Torr de H₂, d'une NP d'au de taille égale à (a) 8 nm, (b) 4 nm, (c) 2 nm. Inserts : les FFT correspondantes. (d) Variation du contraste de la tâche de réflexion [220] en fonction de la taille de la NP.

Nous observons visuellement que plus la taille de la NP diminue, plus le contraste diminue. Ceci est en bon accord avec ce que nous observons expérimentalement. De plus, les FFT (en insert sur les Figures 3.6.a-c montrent que même sur des NPs de 2 nm, nous pouvons avoir de la haute résolution. Cependant, le rapport signal sur bruit pour des NPs de cette taille est très faible. La Figure 3.6.d présente la variation du contraste de la tâche de réflexion [220] en fonction de la taille de la NP. Nous observons que le contraste de la tâche [220], lorsque nous passons d'une NP de 8 nm à une NP de 2 nm, est divisé par un facteur 4. Nous concluons donc que pour la NP d'au de taille égale à 2 nm, nous sommes dans la limite de détection de la NP par le JEOL ARM-200F.

3.2.5 Conclusion

Nous avons étudié la dépendance de la résolution spatiale et du contraste HRTEM en fonction des paramètres tels que la présence de gaz, la taille de la NP et l'épaisseur des membranes de la cellule environnementale. Concernant l'influence du gaz, nous avons vu qu'elle est quasiment nulle sur le contraste de la NP. Concernant l'influence de la taille de la NP sur le contraste HRTEM, nous avons vu que lorsque la taille de la NP diminue, le contraste diminue également. En effet, une NP de taille égale à 2 nm, dans une cellule composée de deux membranes en SiN de 10 nm, est difficilement distinguable du support sur lequel elle repose. Les effets de l'épaisseur de la membrane ne sont pas non plus négligeables. En effet, dans la cellule environnementale réelle composée d'une membrane supérieure d'épaisseur égale à 50 nm et une membrane inférieure d'épaisseur égale à 30 nm, le rapport du signal sur bruit est très faible, et ce, même pour une NP de 8 nm. Cela résulte en une NP difficilement observable. Dans une cellule améliorée, lorsque les deux membranes ont chacune une épaisseur égale à 10 nm, le rapport signal sur bruit est nettement amélioré montrant ainsi que le principal facteur limitant le contraste est l'épaisseur des deux membranes en SiN dont est composée la cellule environnementale. Ces simulations HRTEM nous donnent donc une information cruciale sur les facteurs limitant le contraste des NPs ainsi que la taille limite d'une NP pour sa détection par le microscope installé à MPQ. Cependant, ces simulations ne nous renseignent pas sur la résolution spatiale de l'échantillon dans la cellule environnementale. Afin de mesurer celle-ci, en présence ou non de gaz, nous avons utilisé la méthode des franges de Young.

C'est une méthode standard pour déterminer la limite d'information d'un système optique, ici le MET [100]. Cette méthode est basée sur l'évaluation du spectre de Fourier d'une image prise à partir d'un objet amorphe (ou cristallin), qui fait office ici de diffractogramme, où nous cherchons à identifier la fréquence d'image la plus élevée détectable par rapport au signal du bruit. Afin de bien discerner le signal issu de l'objet de celui du bruit, deux images de la même zone de l'objet sont prises avec un léger déplacement dans l'espace réel de l'objet pendant l'acquisition. Par conséquent, un diagramme sinusoïdal de frange de Young est ainsi créé. La mesure du diamètre du cercle qui englobe les franges de Young nous donne la limite de résolution du microscope.

Une première expérience a été faite sur une grille standard de MET, recouverte de carbone amorphe, sur laquelle nous avons déposé des nanobâtonnets d'or. La Figure 3.7 montre (a) une image HRTEM d'un nanobâtonnet d'or déposé sur une membrane de carbone amorphe, l'image est prise à température ambiante et (b) sa transformée de Fourier. En mesurant le diamètre du cercle englobant le signal diffracté, nous obtenons une résolution mesurée sur carbone amorphe, dans le vide et à température ambiante, égale à $1,01 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Afin d'évaluer la résolution du microscope dans la cellule environnementale cette fois-ci, nous avons réitéré l'expérience sous argon à différentes pressions et température. La Figure 3.8 présente les images de la transformée de Fourier du nanobâtonnet d'or encapsulé dans la cellule environnementale sous (a) 110 Torr d'Ar à température ambiante, (b) 710 Torr d'Ar à température ambiante, (c) 710 Torr d'Ar à 400 °C, (d) 710 Torr d'Ar à 800 °C. Les résolutions spatiales mesurées sont respectivement de 1,23, 1,23, 1,22, 1,21 Å. Nous passons donc d'une résolution maximale de 1,01 Å sur une grille de MET standard, à 1,23 Å dans la cellule environnementale.

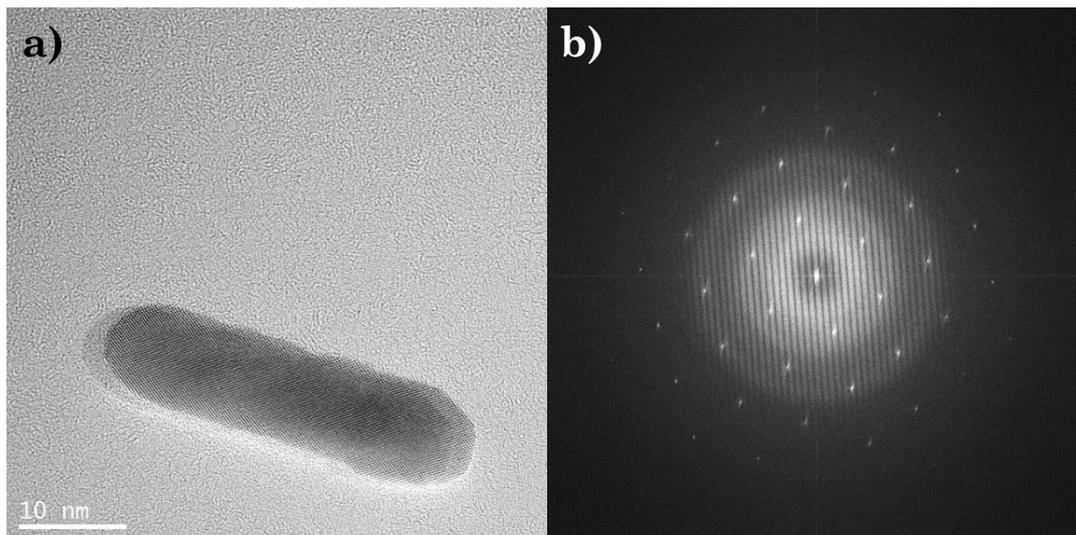


FIGURE 3.7 – (a) Image HRTEM d'un nanobâtonnet d'or déposé sur une membrane de carbone amorphe. L'image est prise à température ambiante. (b) Transformée de Fourier correspondante, avec les franges de Young bien visibles.

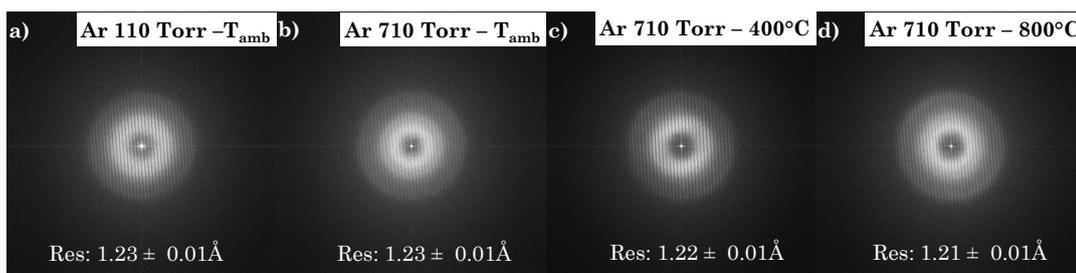


FIGURE 3.8 – Expérience des franges de Young sur un nanobâtonnet d'or dans la cellule environnementale sous (a) 110 Torr d'Ar à température ambiante, (b) 710 Torr d'Ar à température ambiante, (c) 710 Torr d'Ar à 400 °C, (d) 710 Torr d'Ar à 800 °C.

Ceci est principalement dû aux deux membranes de SiN qui présentent une épaisseur totale de 80 nm. Cependant, nous n'observons aucune influence de la température ni de la pression sur la résolution limite du microscope.

3.3 Mesure locale de la température : thermométrie à base de plasmon

3.3.1 Motivations

La température est un facteur majeur en sciences des matériaux puisque celle-ci influence directement l'état et les propriétés de la matière. Pour étudier *in situ* les effets de la température sur les nanomatériaux, des porte-objets de MET chauffants ont été développés. Ces derniers sont utilisés pour étudier les effets d'un stimuli thermique sur les états et les propriétés des matériaux lors d'interactions solide-solide, solide-liquide, et solide-gaz [101]. Pour une expérience fructueuse de chauffage *in situ* dans un MET, nous avons besoin de porte-objets performants qui puissent chauffer les échantillons à haute température tout en assurant la stabilité de cette dernière.

Depuis quelques années, des porte-objets basés sur des systèmes micro-électromécaniques (MEMS) ont émergé permettant des chauffages efficaces à haute température [102, 103, 104]. Ces porte-objets sont compacts, et permettent de chauffer avec un courant limité et de façon quasi-instantanée l'échantillon. Ils permettent ainsi de suivre en temps réel les propriétés structurales des nanomatériaux à haute température, et ce non seulement dans le vide mais aussi dans des milieux liquides et gazeux [102, 105, 106, 107, 108, 109, 110].

Pour établir de façon non ambiguë les relations entre propriétés structurales et température issues des expériences de MET *in situ* thermiquement contrôlées, il est très important que la température locale de l'échantillon soit connue avec une grande précision. Dans la plupart des porte-objets chauffants, la température locale de l'échantillon n'est pas connue. En effet, la température de l'échantillon est généralement considérée comme étant égale à la température moyenne du porte-objet déterminée par calibration dans le vide par le fabricant [103]. L'accès à la température locale de l'échantillon pendant son chauffage *in situ* est difficile car les méthodes conventionnelles de la mesure de la température ne peuvent pas être implémentées à l'échelle micro- et nanométrique. Pour mesurer avec précision les températures à des échelles si petites, différentes méthodes de thermométrie ont été développées dans différents domaines de recherche [111]. Par exemple, la thermométrie infrarouge basée sur l'émission du corps noir (loi de Planck) avec une résolution spatiale de 10 micromètres et une résolution thermique de 0,1 °C a été développée en médecine pour détecter les cellules cancéreuses [112]. Mais dans la colonne d'un microscope électronique en transmission, il n'est pas possible d'implémenter ce type de micro-thermométrie à cause de l'espace limitée autour de l'échantillon. En effet, l'utilisation de dispositifs chauffant à base de MEMS impose des limites plus strictes au développement de méthodes de mesure de la température locale en raison du confinement spatial de l'échantillon et de l'environnement réactif qui l'entoure. Pour surmonter ces limites, différentes méthodes ont été récemment proposées pour déterminer la température locale d'un échantillon dans un MET. Une première méthode est basée sur l'imagerie de transitions de phases dans un ensemble de NPs métalliques dont les températures de transitions sont bien connues. Par exemple, Begtrup et ses collaborateurs, qui, en étudiant le début de la fusion et de l'évaporation de petites NPs d'or, ont pu déterminer, à l'échelle nanométrique, le gradient de température sur une plateforme thermique opérant à haute température dans un MET [113]. Les valeurs absolues de la température locale ont été déterminées à partir d'analyses d'éléments finis ajustées aux observations par MET. En utilisant une approche similaire, Britlinger et ses collaborateurs ont réalisé une cartographie de la température à l'échelle nanométrique en suivant l'évolution des contrastes MET dans les îlots d'indium pendant leur transition réversible liquide → solide [114]. Dans ce cas, les sondes d'indium agissent comme des thermomètres binaires indiquant les températures au-dessus ou en dessous de la température de transition qui est proche du point de fusion de l'indium massif (156.6 °C).

La température locale dans une expérience de chauffage dans un MET peut également être déduite de la mesure de la dilatation des paramètres de mailles, dans des métaux à forts coefficients de dilatation thermique, dépendant de la température et qui sont bien connus, comme l'or, l'argent ou l'aluminium. Ainsi, la température peut être déduite des mesures des paramètres de maille de ces sondes par diffraction électronique [115, 116, 117].

Dans les expériences de chauffage *in situ* dans un MET utilisant les nanoréacteurs MEMS, la température locale peut être également déterminée en utilisant

la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), comme l'ont montré Vendelbo et ses collaborateurs [118]. Dans leur travail, ils ont utilisé la spectroscopie EELS pour déterminer la densité de gaz local. Ensuite, ils ont appliqué la loi des gaz parfaits reliant la densité de gaz à la température pour déterminer la température locale de l'échantillon. Cette méthode a été appliquée avec succès pour mesurer des gradients de température dans un nanoréacteur fonctionnant sous 1,2 bar de H₂ statique à des températures allant jusqu'à 600 °C.

Récemment, Idrobo et ses collaborateurs ont montré qu'en mesurant les gains et pertes d'énergies de phonons dans le nitrure de bore hexagonal (h-BN), il est possible de remonter aux températures du matériau. Pour ce faire, ils ont mesuré les gains et pertes d'énergie de phonons dans le h-BN à l'aide d'un STEM corrigé des aberrations et équipé d'un monochromateur, ainsi qu'un porte-objet Protochips FusionTM pour des températures allant jusqu'à 1300 °C [119].

Il est aussi possible de mesurer la température locale d'un échantillon en utilisant la thermométrie à base de plasmon de volume. En effet, comme la dilatation volumique d'un métal avec la température implique un décalage de son pic de plasmon de volume, la température locale d'un échantillon peut également être déduite de la valeur de l'énergie de son plasmon de volume que nous pouvons mesurer dans un MET par spectroscopie EELS. Mecklenburg et ses collaborateurs, en utilisant un porte-objet chauffant Gatan (modèle 652), ont mis au point une méthode de thermométrie basée sur le déplacement de l'énergie du plasmon volumique de NPs d'aluminium. Leur méthode permet d'obtenir une cartographie de la température locale à l'échelle nanométrique d'un échantillon avec une précision supérieure à 10% [120].

La spectroscopie Raman peut également être utilisée pour mesurer la température locale dans un MET en introduisant un système d'injection/collection de lumière, dans la colonne du microscope, aussi proche que possible de l'échantillon. La spectroscopie Raman pour la mesure de la température locale dans un microscope électronique en transmission environnemental à balayage (ESTEM) a été réalisée par Picher et ses collaborateurs [121]. La température locale a été déduite des décalages des pics de Raman sur des nanotubes de carbone à paroi unique utilisés comme sondes de température. Une chute de la température locale avec la pression du gaz a été observée.

Dans cette partie, nous appliquons la nanothermométrie à base de plasmon de volume pour déterminer les gradients de température dans le porte-objet Protochips en fonctionnement. L'accès à la température locale de l'échantillon au cours d'une expérience de chauffage nous permet d'évaluer la différence entre la température globale déterminée à partir de la calibration dans le vide de la E-chip chauffante et la température locale. Cette étude est d'autant plus importante que nous utilisons un porte-objet qui est le prototype de la version actuelle (Protochips AtmosphereTM) sur lequel il n'y a pas de système de boucle rétro-active de température, c'est-à-dire que la température de consigne (nominale) n'est pas recalculée en fonction du milieu dans lequel est plongé l'échantillon. L'étude a été faite sur un échantillon chauffé dans le vide du microscope (10⁻⁷ Torr) et sous différentes pressions de gaz (H₂), permettant ainsi d'étudier les effets de celui-ci sur la température locale de l'échantillon.

3.3.2 Méthodologie

Dans ce paragraphe, nous allons d'abord établir la dépendance avec la température de l'énergie du plasmon volumique d'un métal résultant de sa dilatation volumique. Ensuite, avec cette dépendance connue et en ajustant la dilatation thermique linéaire expérimentale de l'aluminium entre 50 et 600 °C, nous déterminerons la variation du plasmon de volume en fonction de la température sur cette plage de température.

Dans le modèle de l'électron libre, l'énergie E_p nécessaire pour exciter un plasmon de volume est donnée par (en unité SI)² :

$$E_p(T) = \hbar\omega_p = \hbar\sqrt{\frac{n(T)e^2}{m\epsilon_0}} \quad (3.8)$$

avec \hbar la constante de Planck réduite, ω_p la fréquence angulaire du plasmon de volume, $n(T)$ la densité des électrons de valence, e leur charge, m leur masse et ϵ_0 la permittivité diélectrique dans le vide.

La densité des électrons de valence $n(T)$ varie avec la température. Cette variation est due à la dilatation thermique du paramètre de maille du métal. Soit $\alpha_V(T)$ le coefficient de dilatation volumique du métal. Il s'exprime comme :

$$\alpha_V(T) = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \quad (3.9)$$

avec V le volume du matériau.

Pour un métal de structure cubique (comme l'aluminium), le coefficient de dilatation thermique volumique (qui est un tenseur de rang 2) est isotrope et sa valeur est égale à trois fois le coefficient de dilatation linéaire α_L du métal :

$$\alpha_V = 3\alpha_L \quad (3.10)$$

La variation de la densité des électrons de valence $n(T)$ avec la température par rapport à une température de référence T_0 s'exprime comme :

$$n(T) \approx n(T_0)[1 - 3f(T)] \quad (3.11)$$

avec $f(T) = \int_{T_0}^T \alpha_L(T) dT$.

En combinant les équations 3.8 et 3.11, nous obtenons l'expression de l'énergie du plasmon de volume du métal en fonction de la température³ :

$$E_p(T) \approx E_p(T_0) \left[1 - \frac{3}{2} f(T) \right] \quad (3.12)$$

Pour évaluer la dépendance en température de l'énergie du plasmon de volume $E_p(T)$, il est nécessaire de calculer la fonction $f(T)$ connaissant la valeur du coefficient de dilatation linéaire α_L . Pour cela, nous avons utilisé les données expérimentales extraites des travaux de Wilson et de ses collaborateurs [122] donnant l'évolution du coefficient linéaire α_L avec la température. La Figure 3.9 présente l'évolution du coefficient de dilatation linéaire de l'aluminium entre 0 et 600 °C (les données expérimentales sont représentées par des points bleus sur cette Figure). Nous constatons qu'il est possible d'ajuster ces données expérimentales avec un polynôme de degré 3 avec $\alpha_L(T) = \alpha_1 + \alpha_2(T - T_0) + \alpha_3(T - T_0)^2$. Ainsi :

2. Le calcul de cette énergie est détaillé dans les annexes A.2-3

3. Voir A.1 pour le détail du calcul.

$$f(T) = \alpha_1(T - T_0) + \frac{\alpha_2}{2}(T - T_0)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(T - T_0)^3 \quad (3.13)$$

Le trait vert plein correspond à l'ajustement de $\alpha_L(T)$ à partir duquel nous obtenons la valeur des coefficients α_1 , α_2 et α_3 . Nous obtenons : $\alpha_1 = 2,29 \cdot 10^{-5} \pm 1,61 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_2 = 1,63 \cdot 10^{-8} \pm 1,34 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-2}$ et $\alpha_3 = 8,21 \cdot 10^{-12} \pm 2,32 \cdot 10^{-12} \text{ K}^{-3}$.

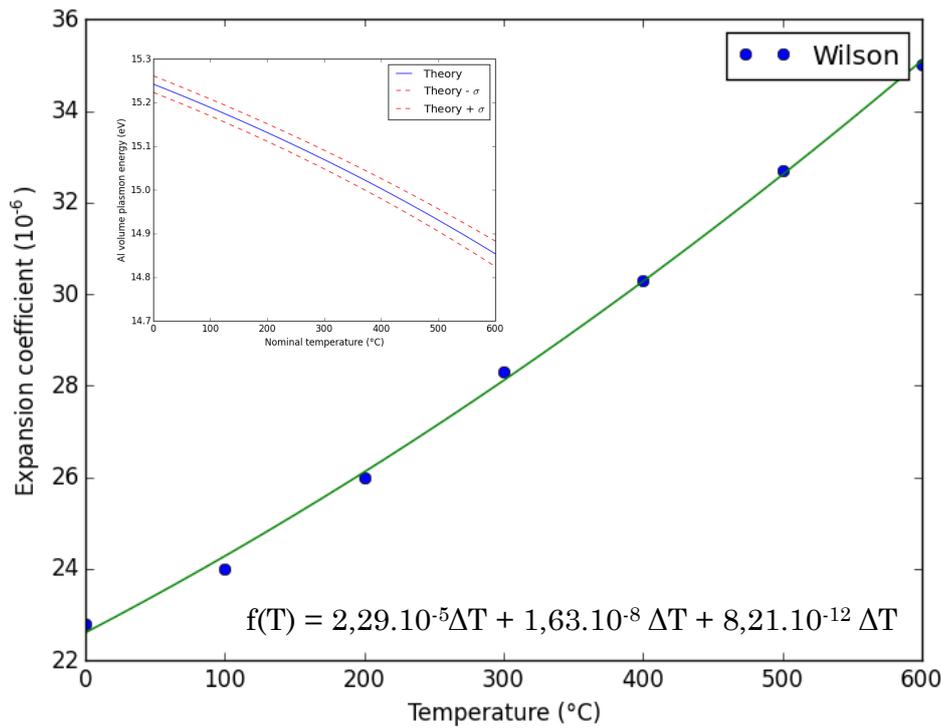


FIGURE 3.9 – Ajustement polynomial du coefficient de dilatation α_L de l'aluminium entre 23 et 600 °C. Les données expérimentales (●) sont extraites de [122]. Insert : Variation de l'énergie du plasmon de volume déduite du coefficient de dilatation, en fonction de la température.

Une fois les coefficients de dilatation obtenus, la variation de l'énergie de plasmon de volume en fonction de la température a pu être déduite en utilisant l'équation 3.12. Celle-ci est représentée dans l'insert de la Figure 3.9. Pour la tracer, nous avons pris $Ep(T_0) = Ep(24 \text{ °C}) = 15,23 \pm 0,019 \text{ eV}$ mesurée par Abe [123]. Nous constatons que l'énergie du plasmon de volume de l'aluminium diminue avec la température.

3.3.3 Conditions expérimentales

Pour cette étude, nous avons utilisé des nanosphères d'Al de diamètre moyen d'environ 50 nm en tant que sondes de la température locale. Les NPs ont été fournies par US Research Nanomaterials Inc. et ont été déposées à sec sur l'E-chip chauffante. Les énergies de plasmon volumique des nanosphères d'Al ont été mesurées sur des particules uniques par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (STEM-EELS). Les analyses en mode STEM ont été réalisées à 200 kV dans le MET JEOL ARM-200F (détailé dans le chapitre 2). Les données EELS ont été acquises avec une résolution sub-nanométrique (taille de sonde 5C) et recueillies en utilisant un

spectromètre GIF Quantum ER. Pour un suivi précis des décalages de l'énergie des plasmons volumiques dans les NPs d'Al en fonction de la température et de la pression du gaz, la dispersion d'énergie du spectromètre a été fixée à 0,01 eV/pixel. Nous avons collecté plusieurs séries de spectres EELS sur chaque zone étudiée, à différentes températures et pressions. Les spectres ont été obtenus en mode chronospectre, un mode qui permet d'acquérir une série de spectres EELS dans le temps au point d'analyse. Typiquement, chaque série temporelle de spectres comporte 100 spectres EELS acquis avec un temps d'acquisition de 5 ms par spectre. Après l'acquisition, les spectres EELS de chaque série ont été alignés afin de corriger les éventuelles instabilités résiduelles du microscope ou de l'environnement qui pourraient compromettre une détermination précise de toute variation de l'énergie du plasmon de volume. La Figure 3.10 montre des images brutes de la caméra CCD d'une série de 100 spectres EELS (a) avant et (b) après l'alignement. La bande blanche à gauche présente le pic de pertes nulles (ZLP), à droite le pic du plasmon de volume des nanosphères d'Al.

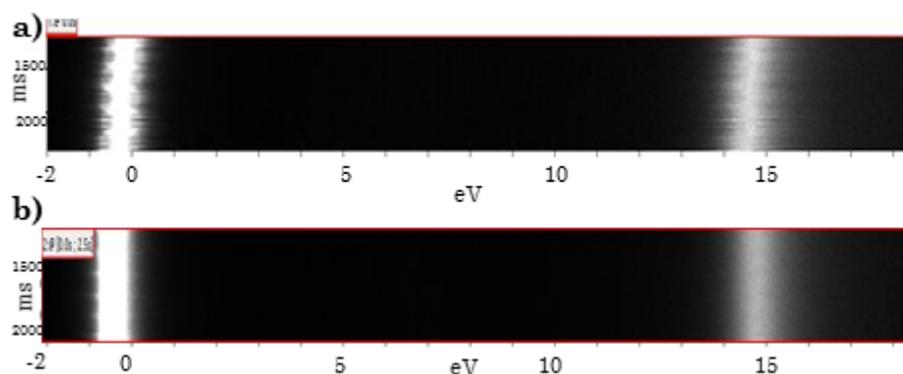


FIGURE 3.10 – Images bi-dimensionnelles de la caméra CCD montrant une série de 100 spectres EELS des NPs d'Al : (a) avant l'alignement, (b) après l'alignement. Chaque ligne correspond à un spectre acquis avec un temps de pose de 5 ms.

Afin d'ajuster le pic de plasmon, nous choisissons des bornes d'intégration correspondant à une fenêtre d'énergie qui contient le maximum de signal du spectre EELS. Plus la borne d'intégration est grande, plus l'incertitude sur le pic de plasmon sera élevée. Ainsi nous avons choisi une fenêtre d'énergie comprise entre 14,5 et 16 eV. Puisque les plasmons volumiques sont des oscillations longitudinales des électrons de la bande de conduction ou de valence dont les modes de vibrations suivent un comportement Lorentzien, nous avons ajusté le pic de plasmon à l'aide d'une fonction Lorentzienne couplées à un polynôme de degré 2 pour ajuster le fond continu issu du pic de ZLP. Le tout est implémenté dans un code en Python que nous avons développé pour cette analyse. La Figure 3.11 montre un exemple d'un ajustement de spectre EELS avec la fonction Lorentzienne. L'abscisse du pic de plasmon correspond à l'énergie du plasmon de volume (ici 15,02 eV).

3.3.4 Variation de l'énergie de plasmon volumique des NPs d'Al avec la température dans le vide

La Figure 3.12 présente le décalage du pic de plasmon volumique d'une NP d'Al unique chauffée dans le vide, en fonction de la température. Pour chaque spectre,

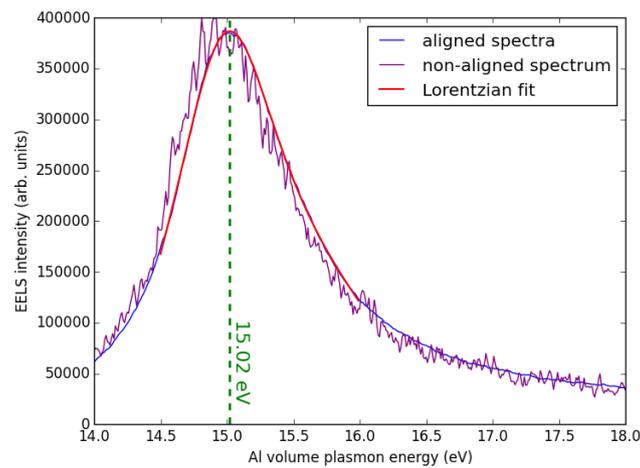


FIGURE 3.11 – Exemple d’un ajustement de spectre EELS d’un plasmon de volume dans l’aluminium (trait bleu) avec une fonction Lorentzienne (trait rouge). L’abscisse correspond à l’énergie du pic de plasmon de volume. Un spectre brut (trait violet) est montré à titre de comparaison.

la température associée correspond à la température nominale du chauffage indiquée par le logiciel Aduro, associé à notre dispositif de chauffage. Nous observons un décalage vers des plus basses énergies, du pic de plasmon volumique avec la température, comme attendu d’après l’équation 3.12.

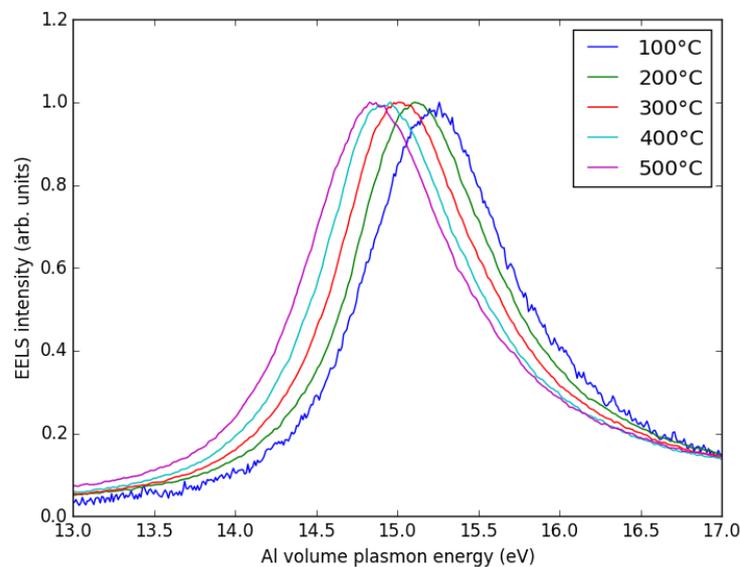


FIGURE 3.12 – Variation du pic de plasmon volumique d’une NP d’Al unique dans le vide, entre 100 et 500 °C.

La Figure 3.13.a présente la variation de l’énergie du plasmon volumique, mesurée sur trois NPs distinctes, en fonction de la température. Ces trois NPs sont situées

dans une même fenêtre, et sont distantes de quelques μm (voir Figure 3.13.b). L'incertitudes sur l'énergie est égale à la résolution du spectromètre (0,01 eV). Les incertitudes sur la température nominale, quant à elles, sont de l'ordre de 5 % comme indiquées par le fabricant [124]. Nous observons qu'à une température donnée, les différences entre les énergies de plasmon mesurées sur les trois zones sont comprises dans les incertitudes, montrant ainsi l'uniformité du chauffage dans une même fenêtre d'un E-chip.

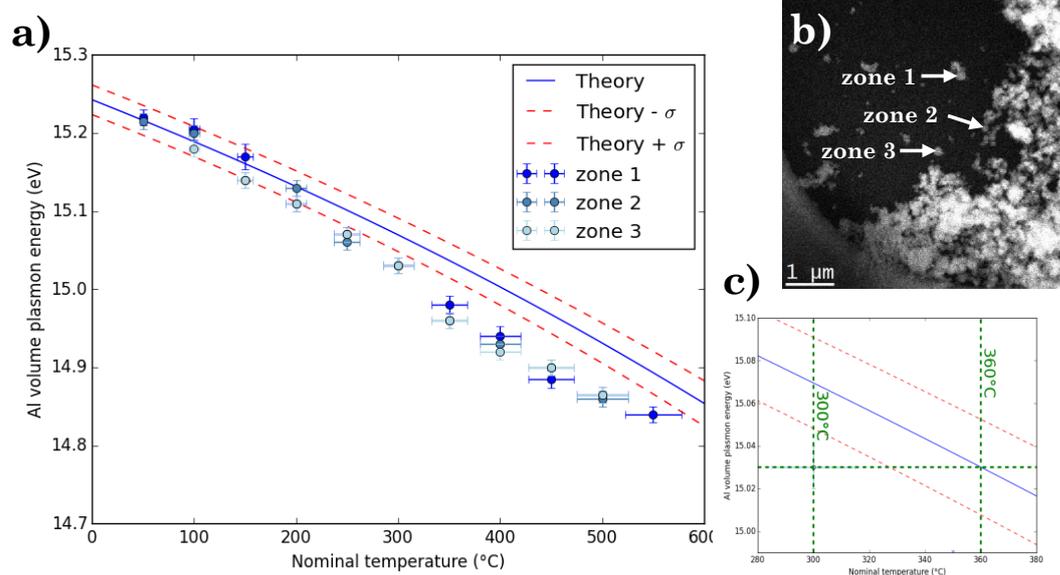


FIGURE 3.13 – (a) Variation de l'énergie du plasmon volumique de NPs d'Al dans le vide en fonction de la température. Les données expérimentales extraites des ajustements des pics de plasmons sont montrées avec les (\bullet). Le trait plein bleu représente la variation de l'énergie de plasmon volumique issue de l'équation 3.12. (b) Image STEM-HAADF des trois zones où ont été mesuré les spectres EELS. (c) Principe de mesure de la température locale : à chaque valeur de l'énergie de plasmon, mesurée à une température nominale donnée, la température locale correspond à l'abscisse de la courbe théorique pris au niveau de l'énergie du plasmon mesurée.

Afin de mesurer la différence entre la température locale de l'échantillon et la température nominale durant un chauffage dans le vide, nous avons pris la moyenne des énergies mesurées sur les trois zones, à chaque température nominale. Il ne reste plus qu'à mesurer la température correspondante sur la courbe théorique de l'énergie de plasmon que nous avons tracée en trait plein bleu à l'aide de l'équation 3.12. Sur la Figure 3.13.c nous montrons un exemple de mesure. À une température nominale de 300 °C, nous mesurons une énergie de plasmon de 15,03 eV. La température locale correspondante est 360 °C. Les traits en pointillés représentent les incertitudes de l'ajustement qui prennent en compte l'incertitude sur l'énergie de plasmon de référence $E_p(T = 50\text{ °C}) = 15,217 \pm 0,01\text{ eV}$ ainsi que les incertitudes liées au calcul des coefficients de dilatation intervenant dans la fonction $f(T)$ (voir équation 3.13).

Les abscisses de la courbe théorique représentent les températures réelles au niveau de l'échantillon, que nous appelons "température locale", tandis que les abscisses des points expérimentaux sont les températures affichées par le logiciel de chauffage Aduro, nous les appelons "température nominale". Ainsi, la mesure des écarts entre les températures nominales et locales nous donne l'information sur la précision de chauffage de la membrane en SiN de la E-chip chauffante.

La Figure 3.14 présente la comparaison entre la température locale et la température nominale de l'échantillon dans le vide. Les incertitudes sur la température locale ont été mesurées en prenant les écarts entre les température de la courbe théorique (trait plein bleu) et des deux courbes d'incertitudes (pointillés rouges) de la Figure 3.13. En trait plein vert, nous avons tracé la température nominale avec son incertitude de 5 %. Nous observons que jusqu'à 200 °C, la température locale est très proche de la température nominale. Cependant, entre 250 °C et 450 °C, il y a un décalage vers le rouge du pic de plasmon par rapport au modèle de Drude, c'est à dire que les températures locales sont plus importantes que les températures nominales. Cette différence peut s'expliquer par le fait que le vide dans lequel sont calibrées les E-chips chauffantes par le fabricant est moins bon que le vide à l'intérieur de la colonne de l'ARM 200-F. Ainsi, des phénomènes d'émissivité thermiques peuvent altérer le calibrage électrique des E-chip chauffantes. Il est tout de même important de noter qu'en prenant en compte les incertitudes sur les mesures de la température locale et nominale, ces deux températures restent assez proches sur toute la gamme de température mesurée.

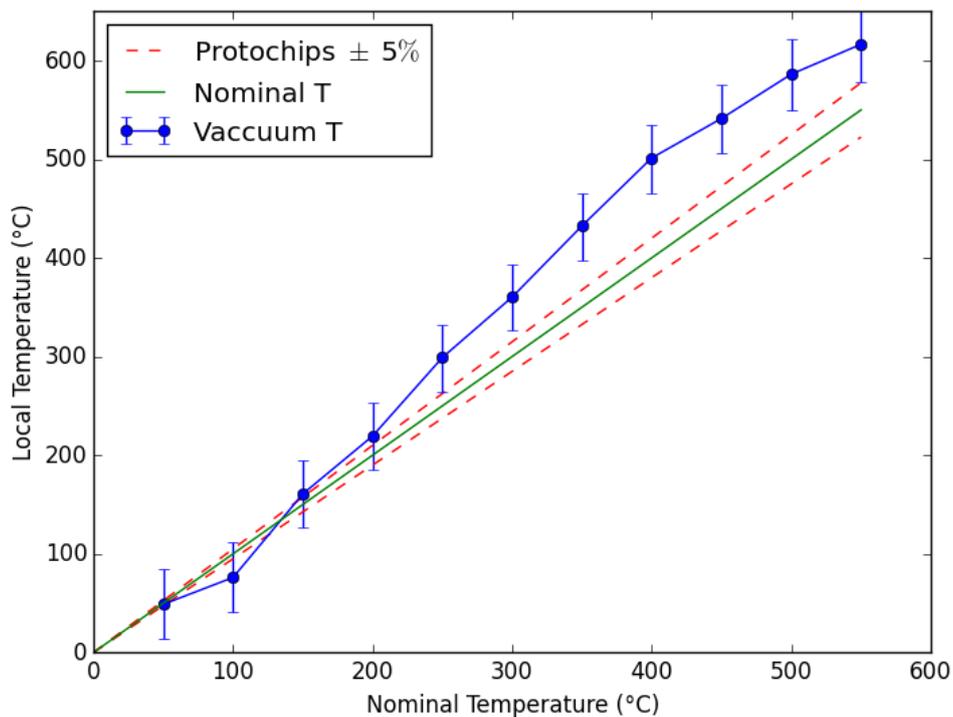


FIGURE 3.14 – Variation de la température locale de l'échantillon dans le vide. La ligne verte présente la température nominale de référence, indiquée par le logiciel Aduro 300.

3.3.5 Homogénéité spatiale et temporelle du chauffage dans la cellule à haute pression

Afin de voir si la température est homogène dans toutes les fenêtres d'observation, nous avons mesuré l'énergie du pic de plasmon dans trois fenêtres différentes à une même température. Nous avons également mesuré l'énergie du pic de plasmon sur une même zone, à différents instants, afin de voir si le chauffage est, d'une part, instantané, et s'il est stable dans le temps.

3.3.5.1 Mesure de la température locale à différents endroits de l'échantillon

Des mesures d'homogénéité de chauffage sont réalisées par le fabricant à l'aide de la pyrométrie optique. Ainsi, une carte thermique des E-chips a pu être réalisée montrant l'uniformité de chauffage de la membrane en SiC entourant les fenêtres d'observations sur lesquelles reposent l'échantillon. Il a été mesuré qu'à une température nominale appliquée de 825 °C, la température de la membrane de SiC entourant les fenêtres étaient comprise entre 822 et 825 °C. La précision de la température est donc supérieure à 99 %. Néanmoins, l'uniformité de chauffage à l'intérieur de ces fenêtres n'a jamais été mesurée à l'échelle nanométrique alors qu'il est fondamental d'avoir un chauffage homogène, et ce dans toutes les fenêtres d'observation du nanoréacteur, pendant des expériences de chauffage *in situ* en MET environnementale. Nous avons donc mesuré le pic de plasmon de volume des NPs d'Al dans trois fenêtres différentes à une température donnée afin de voir si la température est uniforme dans toutes les fenêtres d'observations. La Figure 3.15 présente les spectres EELS du plasmon de volume pris à 300 °C dans trois fenêtres différentes que nous avons numérotées sur l'image en insert. Nous observons un alignement parfait du pic, et ce, indépendamment de la fenêtre où il a été mesuré, montrant ainsi une homogénéité parfaite du chauffage dans toutes les fenêtres d'observation de la E-chip.

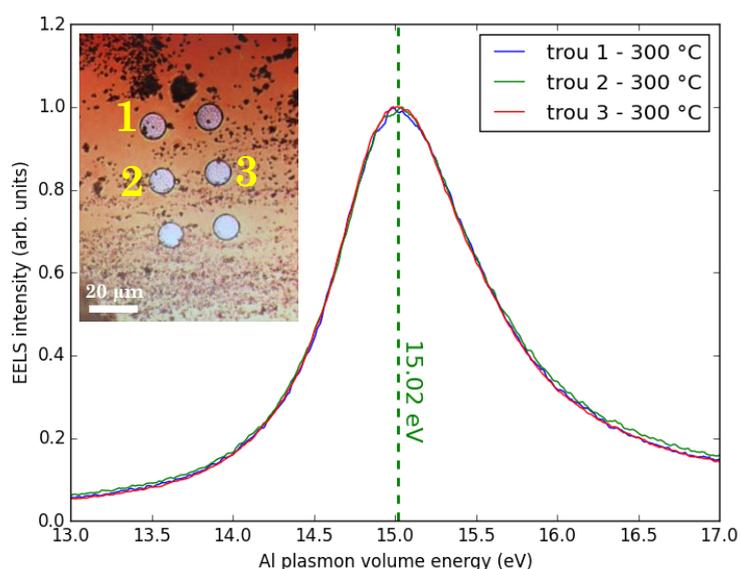


FIGURE 3.15 – Spectres EELS du plasmon volumique de NPs d'Al dans le vide à 300 °C dans différentes fenêtres. Insert : image de microscopie optique des trois fenêtres où ont été mesurés les pics de plasmon.

3.3.5.2 Mesure de la température locale à différents instants

Afin d'étudier l'instantanéité ainsi que l'évolution éventuelle de la température locale de l'échantillon en fonction du temps, nous avons déterminé la température locale sur une même zone, à une température donnée (200 °C), à trois différents instants. La Figure 3.16 présente la variation du pic de plasmon volumique d'une NP d'Al unique dans le vide, prise à un instant $t = 0$ s, juste après avoir atteint la température de 200 °C.

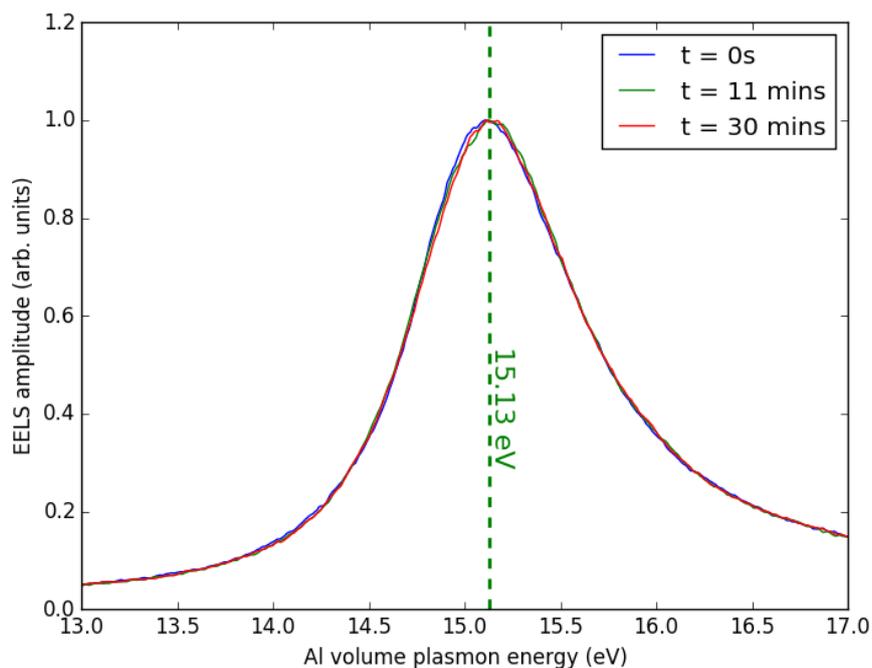


FIGURE 3.16 – Pics du plasmon volumique de NPs d'Al dans le vide à 200 °C pris à différents temps.

À $t = 0$ s, nous observons un pic de plasmon à $15,13 \pm 0,01$ eV. Cela montre que la réponse du matériau au chauffage que nous lui appliquons est instantanée. En répétant les mesures EELS 30 minutes après, nous observons que le pic de plasmon est resté parfaitement stable, montrant ainsi la stabilité, dans le temps, de la température dans la fenêtre d'observation. Cette observation est très importante notamment lors d'analyse des propriétés morphologiques et structurales de matériau à température constante, puisque dans ces expériences nous restons à la même température sur des laps de temps très longs.

Maintenant que nous avons démontré l'homogénéité spatiale, et la stabilité temporelle de la température dans la cellule environnementale en cours de chauffage, et que nous avons comparé les températures nominales et locales de l'échantillon dans le vide, il est intéressant de réitérer ces mêmes expériences sous différentes pressions d'un gaz réactif, ici le dihydrogène (H_2), afin d'étudier l'influence de la pression du gaz sur la température locale de l'échantillon.

3.3.6 Mesure de la température locale des NPs d'Al, dans le vide et en présence de H₂

Dans ce paragraphe, nous allons mesurer l'influence d'un gaz à différentes pressions sur la température locale dans la cellule environnementale. Il est important de noter que la symétrie de la cellule environnementale est telle que l'épaisseur du gaz entre deux E-chips est d'environ 5 μm . De plus, le porte-objet environnemental que nous utilisons est un prototype de la version actuelle (Protochips AtmosphereTM) sur lequel il n'y a pas de système de boucle rétro-active de température, c'est-à-dire que la température de consigne (nominale) n'est pas recalculée en fonction du milieu dans lequel est plongé l'échantillon. Il est donc intéressant de voir comment la pression d'un gaz réactif à l'intérieur du porte-objet influe sur la température locale de l'échantillon. De la même façon que précédemment, nous avons mesuré le décalage du pic de plasmon volumique de NPs d'Al sous 32, 227, 396 et 752 Torr de H₂, à des températures nominales de 100, 300 et 400 °C.

La Figure 3.17 présente la variation de la température locale de l'échantillon en fonction de la pression de H₂ appliquée à l'intérieur de la cellule environnementale.

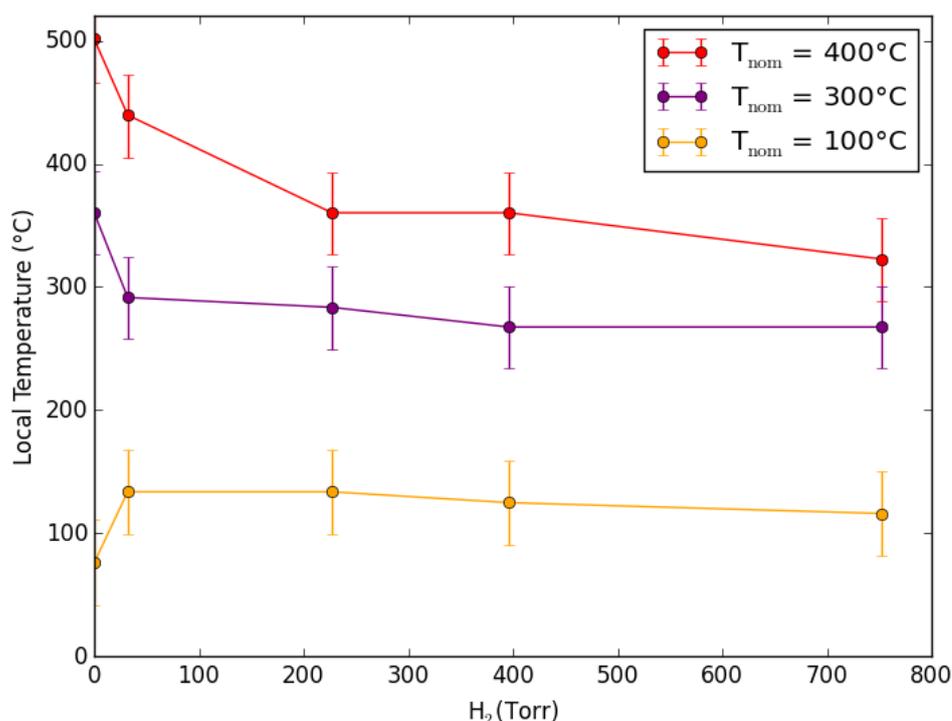


FIGURE 3.17 – Variation de la température locale de l'échantillon soumis à différentes pressions de H₂, pour trois températures nominales différentes : 100, 300 et 400 °C.

Dans la légende sont indiquées les températures nominales auxquelles ont été faites les différentes mesures.

À T_{nom} = 100 °C et sous 32 Torr de H₂, nous observons une légère augmentation de la température locale, puis celle-ci reste constante avec la pression du gaz. La pression de gaz à cette température ne semble donc pas avoir de majeure influence sur la température locale de l'échantillon.

À une température supérieure à 200 °C et comme nous l'avons vu précédemment (section 3.3.4), la température locale mesurée dans le vide est au dessus de celle de la membrane. Cependant, lorsque nous injectons 32 Torr de dihydrogène, nous observons une diminution de la température locale. Celle-ci diminue ensuite très légèrement avec la pression du gaz.

3.3.7 Conclusion

Dans cette section nous avons appliqué une méthode de thermométrie basée sur la mesure du décalage de l'énergie du plasmon volumique de nanosphère d'Al, par EELS, pour sonder la température locale de l'échantillon dans une cellule environnementale étanche, qui est un prototype de la cellule AtmosphereTM fabriquée par Protochips. La Figure 3.18 présente un récapitulatif de la variation de la température locale de l'échantillon dans le vide et sous différentes pressions de H₂.

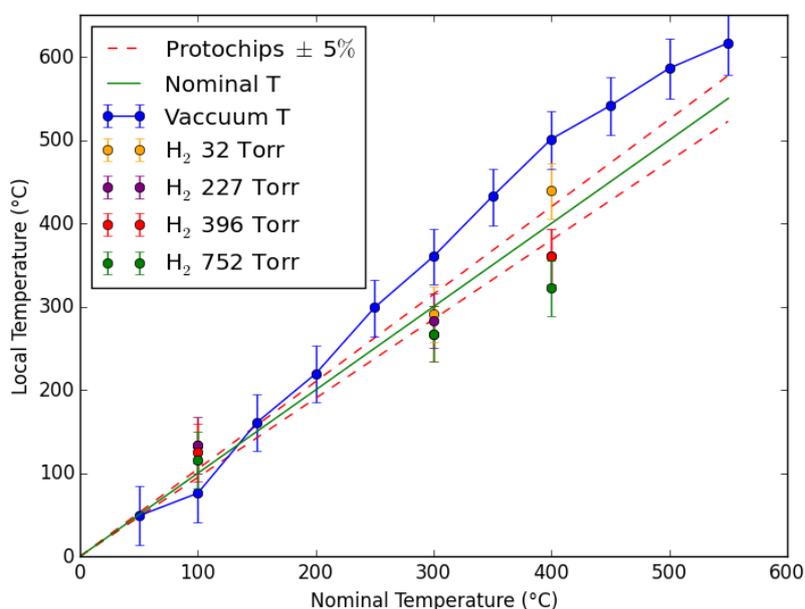


FIGURE 3.18 – Variation de la température locale de l'échantillon dans le vide et soumis à différentes pressions de H₂. La ligne verte présente la température de référence, qui est celle de la membrane indiquée par le logiciel Aduro 300.

En trait vert, nous avons tracé la température affichée par le logiciel Aduro 300 correspondant à la température nominale et qui est la température de référence pour la comparaison avec la température locale de l'échantillon. En pointillés rouges sont tracées les incertitudes sur la température nominale, fournies par le constructeur.

Les mesures sous vide nous montrent que la température locale est légèrement supérieure à la température nominale de la membrane dans la gamme de température comprise entre 200 °C et 400 °C. Comme nous l'avons dit, cette différence vient probablement des conditions de vide dans lequel est faite la calibration de la température nominale. Ce vide est certainement moins bon que le vide du microscope. Les mesures de la température locale de l'échantillon sous différentes pressions de H₂ révèle que la température locale diminue avec l'augmentation de la pression.

Dans toute la suite de la thèse, nous avons utilisé la température nominale comme température de référence.

3.4 Conclusion

Pour la réussite d'une expérience *in situ* en condition gazeuse, nous devons avoir le contrôle sur plusieurs paramètres dont le contraste, la résolution, et la température. En effet, sans un bon rapport signal sur bruit, nous ne verrons rien. Sans la résolution atomique, il est difficile de réaliser une expérience quantitative approfondie. Sans un bon contrôle de la température, les résultats d'une expérience peuvent rapidement prendre une direction erronée.

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé de trois manières différentes, la cellule environnementale utilisée au cours de cette thèse. En effet, nous avons mesuré la limite de détection d'une NP, la limite de résolution ainsi que la température locale de l'échantillon dans la cellule environnementale. Les simulations HRTEM de la cellule environnementale sur des NPs d'Al montrent que l'épaisseur des deux membranes en SiN, qui servent de fenêtre d'observation de l'échantillon, joue un rôle fondamental dans le contraste d'une image MET. En effet, lorsque la somme de l'épaisseur des deux membranes dépasse 20 nm, le contraste de l'image diminue drastiquement. Pour l'améliorer, il faut alors soit diminuer l'épaisseur des deux membranes, soit les fabriquer avec un matériau moins dense que le SiN. Par ailleurs, la présence de gaz n'a aucune influence sur le contraste. La taille de la NP, quant à elle, joue un rôle aussi, puisque si la NP est trop petite, son contraste se distinguera difficilement de celui de son support.

Les mesures de la limite de résolution dans la cellule environnementale ont été réalisées par la méthode des franges de Young. Des expériences réalisées ici, nous avons déduit que la limite de résolution du JEOL ARM-200F corrigé des aberrations de la lentille objectif, dans une cellule environnementale, est de 1,23 Å. De plus, cette limite de résolution est indépendante de la pression du gaz à l'intérieur de la cellule.

Enfin, nous avons mesuré la température locale de l'échantillon dans le vide, et sous différentes pressions d'H₂, à l'aide de la thermométrie basée sur le plasmon de volume des NPs d'Al. Ainsi, nous avons déterminé que la température locale de l'échantillon, dans le vide, est légèrement supérieure à la température nominale de la membrane dans une gamme de température comprise entre 200 °C et 400 °C. De plus, jusqu'à une température de 300 °C, l'exposition au gaz n'a que très peu d'influence sur la température locale de l'échantillon. Ce n'est qu'à 400 °C que nous avons observé une dépendance de la température locale de l'échantillon avec la pression. En effet, plus la pression augmente, plus la température locale de l'échantillon diminue.

Chapitre 4

Études structurales des nanoparticules Au, Cu et Cu-Au supportées dans le vide

4.1 Motivations

Le contrôle de la morphologie de nanoparticules (NPs) est un élément-clé pour explorer leurs propriétés qui sont utiles dans de nombreuses applications. Par exemple, les filtres optiques sélectifs [125], les bio-capteurs [126] font partie des nombreuses applications utilisant les propriétés optiques des NPs d'Au liées aux résonances de plasmon de surface qui dépendent fortement de l'anisotropie de la forme des NPs. En catalyse hétérogène, comme nous allons le voir plus en détail dans le chapitre 6, la morphologie des catalyseurs joue souvent un rôle important sur leur réactivité. Par exemple, il a été montré que la dissociation de molécules d'O₂ et d'H₂ par des NPs d'Au supportées prenaient place au niveau des atomes de faible coordinence, appelés les sites actifs. La question de l'emplacement de ces sites actifs est encore sujette à débat. Généralement, trois sites sont désignés par les chercheurs : (i) le coin et les arrêtes des NPs [127], (ii) l'interface substrat-particule [128], (iii) le substrat seul [129]. L'obtention de NPs facettées dans le vide et si possible de morphologie connue est donc une étape clé pour pouvoir ensuite étudier leurs transformations morphologiques et structurales en milieux gazeux. Malgré la grande importance de la morphologie des NPs, elle n'est généralement pas bien caractérisée expérimentalement et pratiquement jamais contrôlée en milieu réactif. Cette situation n'est pas due à la négligence des scientifiques mais plutôt à la difficulté intrinsèque de caractériser avec précision la morphologie des NPs et au nombre limité de moyens connus pour contrôler la forme. Un élément crucial qui influe directement sur la forme, la stabilité et donc les propriétés catalytiques des NPs est le substrat sur lequel elles reposent. Celui-ci doit dans l'idéal être inerte au milieu réactif et stable en température.

En préambule des études *in situ* des NPs Cu-Au sous O₂ et H₂ qui seront développées dans le chapitre 6, nous avons étudié la mobilité ainsi que la stabilité morphologique et structurale de NPs d'Au, de Cu et de Cu-Au dans le vide sur différents supports tels que le carbone amorphe, le SiN amorphe et les nanobâtonnets de rutile-TiO₂(110) (r-TiO₂), tout en les chauffant à l'aide de la membrane chauffante décrite dans la section 2.3.7.1. D'éventuels effets du faisceau ont aussi été mis en évidence. Ces expériences nous ont permis de déterminer les meilleures conditions possibles pour l'étude morphologique et structurale de nos catalyseurs en milieu réactif, c.à.d. en milieu oxydant (O₂) et réducteur (H₂), en température et sous différentes pressions.

Dans le présent chapitre, nous allons plus particulièrement étudier les modifications morphologiques et structurales qui s'opèrent au cours du chauffage des NPs d'Au, Cu, et Cu-Au dans le vide du microscope ($P \sim 10^{-7}$ Torr) et l'influence du support vis-à-vis de ces évolutions. Dans un premier temps nous nous intéresserons au cas de l'or pur, puis du cuivre pur. Enfin, nous étudierons des NPs de Cu-Au de composition contrôlées pour identifier les effets d'alliages sur leur stabilité structurale.

4.2 Conditions expérimentales

Pour chaque système étudié, le protocole de synthèse des NPs a été très similaire. Le support chauffant comportant les fenêtres transparentes aux électrons en mononitride de silicium (SiN) et sur lesquelles sont déposées les particules est d'abord nettoyé en deux étapes. La première consiste en une trempe d'une minute dans de l'acétone puis du méthanol d'une grande pureté (qualité HLPC). Ceci permet d'enlever les résidus de résine issus de la fabrication des E-chips ainsi que toute résine servant à maintenir la E-chip dans son packaging. Ensuite nous passons la cellule chauffante au plasma cleaner pendant 12 minutes au contact d'un plasma d'argon et de dihydrogène pendant 12 minutes, ceci permet de rendre la surface de la E-chip chauffante complètement hydrophobe.

Dans le cas des NPs supportées sur oxyde, les nanobâtonnets de r-TiO₂ (voir 2.2.2.3) sont dispersés dans de l'eau milli-Q puis passés dans un bain d'ultra-son pendant 20 minutes. Enfin, nous avons déposé trois gouttes de 5 μ L directement sur la E-chip chauffante. La E-chip est ensuite fixée sur un molyblock spécialement conçu pour maintenir cette dernière. L'ensemble est ensuite placé dans le bâti à ablation par laser pulsé (PLD) sous un vide secondaire poussé de 10^{-7} Torr. L'épaisseur nominale de dépôt a été fixée à 1 nm, la fréquence du laser réglée à 4 Hz. La E-chip est chauffée à 300 °C pendant le dépôt. Ces paramètres nous garantissent des NPs de taille homogène dans le plan du support, de diamètre compris entre 2 et 5 nm. À chaque fois, un échantillon témoin a été placé à côté de la E-chip afin de pouvoir vérifier la composition des échantillons à travers des analyses de paramètres de mailles sur les images en haute résolution (HRTEM) des NPs des échantillons témoins. De plus, la membrane de la E-chip qui vient par-dessus la E-chip chauffante, comme décrite dans la section 2.3.7.1, a été volontairement cassée afin d'exposer l'échantillon au vide poussé du microscope. Par ailleurs, cela offre aussi un meilleur contraste HRTEM des NPs. L'imagerie HRTEM est réalisée sur le JEOL ARM-200F à 200kV. Deux modes ont été utilisés : le mode MET classique pour le suivi du comportement morphologique et structurale des NPs sur des substrats amorphe tels que le carbone et le SiN. Pour les NPs supportées sur r-TiO₂, la microscopie électronique en transmission à balayage utilisant un détecteur annulaire de champ sombre (STEM-HAADF) a été choisie afin de garantir un meilleur contraste sur les NPs. Bien que nous n'ayons pas de microscope corrigé sonde, nous avons optimisé les angles de convergence et de collection du faisceau afin d'obtenir la meilleure résolution spatiale possible dans ce mode (nos réglages sont détaillés dans la section 2.3.4).

Enfin, afin de minimiser les effets du faisceau qui peuvent se traduire par les impacts ballistiques des électrons sur atomes cibles, par une élévation locale éventuelle de la température sur l'échantillon, un changement morphologique et/ou structural des NPs (que nous allons d'ailleurs démontrer dans les sections 4.7.2.1 et 4.7.2.2) et/ou de leur support [130], les zones étudiées n'ont été irradiées que le temps de la prise d'image.

4.3 Les modes de croissance en phase vapeur

Pendant la croissance, le dépôt de matière, comme tout système physique, tend à minimiser son énergie libre totale. Si nous négligeons la dépendance de la tension de surface de la NP en fonction de sa forme/taille et les effets de contrainte du substrat, la forme d'équilibre du dépôt dépend seulement du signe de l'énergie totale du système métal-substrat (ΔE). Cette énergie s'exprime par :

$$\Delta E = \gamma_{mv} + \gamma_{sm} - \gamma_{sv} \quad (4.1)$$

où γ_{mv} , γ_{sm} , γ_{sv} sont respectivement les tensions de surface des interfaces métal-vide (mv), substrat-métal (sm) et substrat-vide. [131].

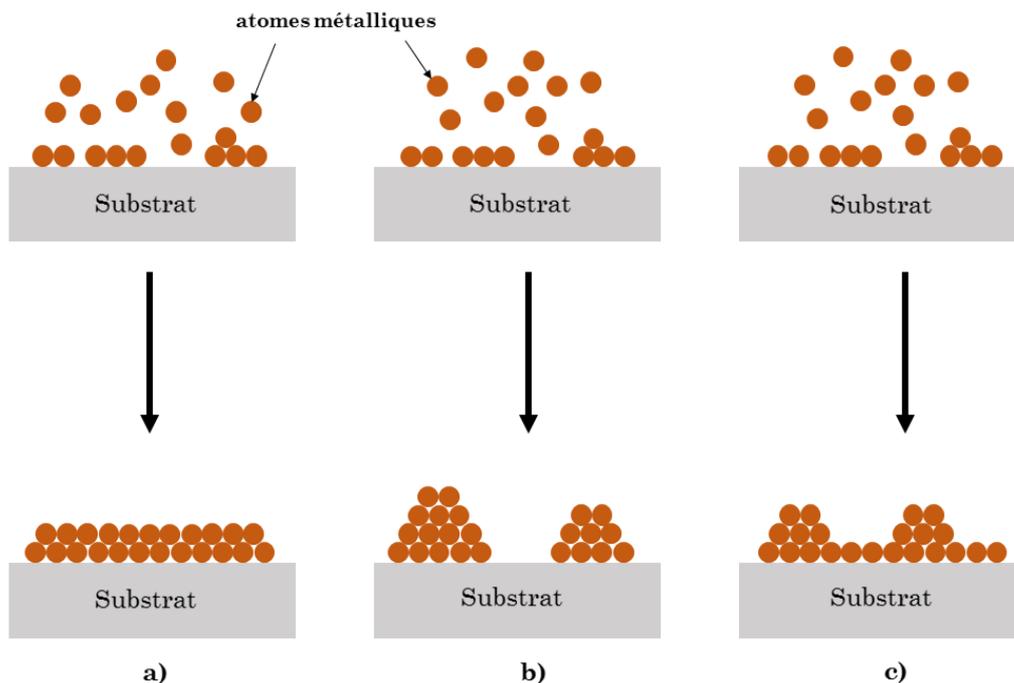


FIGURE 4.1 – Illustration des trois modes de croissance pour un dépôt métallique sur un substrat : mode de Frank-Van der Merve a), mode de Volmer-Weber b), mode de Stranski-Krastanov c).

Nous distinguons trois modes de croissance suivant la valeur de ΔE :

- $\Delta E < 0 \rightarrow \gamma_{mv} + \gamma_{sm} < \gamma_{sv}$: appelé mode de Frank-Van Der Merve ou croissance 2D. Dans ce cas, le dépôt s'effectue sous forme d'un film métallique plan continu, la couverture du substrat par cette couche métallique abaisse l'énergie totale du système (Figure 4.1.a).
- $\Delta E > 0 \rightarrow \gamma_{mv} + \gamma_{sm} > \gamma_{sv}$: appelé mode de Volmer-Weber ou croissance 3D. La formation d'îlots permet de minimiser la surface du substrat couverte par le dépôt car la création d'une interface métal-substrat coûte de l'énergie (Figure 4.1.b).
- $\Delta E < 0$ pour une à trois couches et $\Delta E > 0$ pour les couches supérieures : appelé mode de Stranski-Krastanov ou mode intermédiaire. Suivant ce mode de croissance, le substrat se recouvre d'une à trois couches atomiques sur lesquelles se forment des îlots 3D (Figure 4.1.c).

Le substrat joue donc un rôle primordial dans la croissance et le comportement des NPs sur ce dernier. Nous allons voir dans la suite, l'influence de celui-ci sur la croissance et le comportement de NPs d'Au, de Cu et de Cu-Au sous différentes conditions d'illumination et de température.

4.4 Méthode d'analyse de la forme d'équilibre des nanoparticules : construction de Wulff et de Wulff-Kaishew

La forme d'équilibre thermodynamique des cristaux a été largement étudiée depuis les travaux de Gibbs et Curie à la fin du 19^{ème} siècle et plus tard, par Wulff qui a établi la règle de Wulff bien connue pour décrire les formes d'équilibre de cristaux polyédrique libres [132]. La règle de Wulff a été généralisée par Kaishew et Winterbottom à des cristaux polyédriques macroscopiques stabilisés sur des supports cristallins ou amorphes totalement cohérents (c'est-à-dire en l'absence de contrainte épitaxiale). Les deux règles de Wulff et Wulff-Kaishew décrivent les formes d'équilibre des cristaux avec des énergies libres de surfaces indépendantes de la taille. La forme d'équilibre est celle qui minimise l'énergie totale du système. Pour une goutte liquide il s'agit d'une sphère. Quant au cristal, il se distingue par le caractère anisotrope de l'énergie de surface. En effet, cette dernière varie selon les indices h, k, l de la surface et plus les plans cristallins correspondants sont denses, plus l'énergie de surface associée est faible. Ainsi, pour une structure cristallographique donnée, et dans des conditions de pression et température données, la forme d'équilibre d'une particule supportée est celle qui minimise l'énergie totale du système. L'énergie de surface γ dépend de l'orientation de la face du cristal, nous devons donc minimiser :

$$E_s = \sum_i \gamma_i A_i \quad (4.2)$$

avec i l'index des facettes, A_i leur surface et γ_i l'énergie de surface associée. Wulff a montré que l'énergie minimale obtenue pour un polyèdre libre est celui dans lequel les distances du centre du cristal aux faces h_i est proportionnel à leurs énergies de surfaces γ_i . C'est le théorème de Wulff :

$$\frac{\gamma_i}{h_i} = C^{te} \quad (4.3)$$

De l'équation précédente, nous pouvons en déduire l'anisotropie des énergies correspondantes aux facettes libres d'une NP, puisque $h_{100}/h_{111} = \gamma_{100}/\gamma_{111}$. Lorsque $\gamma_{100}/\gamma_{111} = 1$, alors les faces (100) et (111), dans le cas d'un octaèdre tronqué, sont de longueurs égales. Pour une NP supportée, la forme d'équilibre (polyèdre de Wulff-Kaishew [133]) est tronquée à l'interface avec le support. La construction de Wulff-Kaishew fait intervenir l'énergie d'adhésion E_{adh} entre le cristal et le support (Figure 4.2.b). La relation qui lie la hauteur de la troncature Δh_s et la distance des faces aux centre h_i aux énergies de surfaces γ_i est donnée par :

$$\frac{\Delta h_s}{h_i} = \frac{E_{adh}}{\gamma_i} \quad (4.4)$$

Si $E_{adh} = 0$, alors $\Delta h_s = 0$, alors nous revenons au cas d'un cristal libre. Si $E_{adh} \geq 2\gamma_i$, correspondant à une troncature égale à $2h_i$, le cristal mouille parfaitement le substrat formant ainsi un film continu sur la surface du substrat.

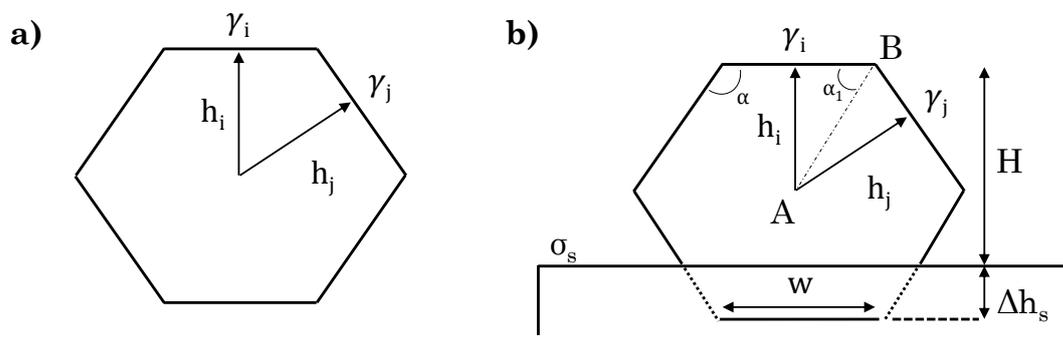


FIGURE 4.2 – (a) Construction du polyèdre de Wulff. (b) Construction du polyèdre de Wulff-Kaishew.

Deux cas seront traités pour calculer les énergies d'adhésion. Dans le premier cas, la face de contact de la NP avec le substrat est la face (100), dans le deuxième la face de contact est la face (111). Dans ces deux cas, nous allons établir les dimensions de la particule et des grandeurs énergétiques du système metal + support.

4.4.1 Surface de contact (100)

La difficulté dans la mesure de l'énergie d'adhésion E_{adh} réside dans le calcul de l'angle α_1 qui varie suivant le rapport de la longueur des facettes (100) (noté ici w) et (111), h_{100}/h_{111} . Ce calcul d'énergie d'adhésion n'est possible que pour les particules situées sur le bord des nanobâtonnets de TiO_2 , car seules ces dernières nous fournissent l'information sur le centre exact de la NP et par conséquent sur la valeur de la troncature Δh_s de la particule. La Figure 4.3 présente le modèle d'une particule de forme octaédrique tronquée, observée selon l'axe de zone [101], dont une face (100) est en contact avec le substrat.

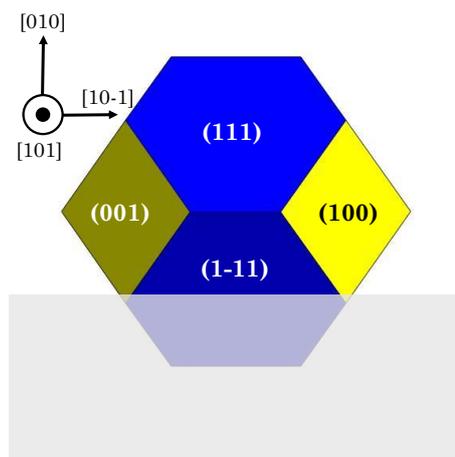


FIGURE 4.3 – Modèle d'une particule de forme octaédrique tronquée, observée selon l'axe de zone [101]. Cette particule est en contact avec le support suivant la face (100).

Nous pouvons remonter à l'angle α_1 avec la relation suivante (d'après les notations de la Figure 4.2.b) :

$$\sin(\alpha_1) = \frac{h_i}{AB} \quad \text{et} \quad \sin(\alpha - \alpha_1) = \frac{h_j}{AB} \quad (4.5)$$

$$\frac{h_i}{h_j} = \frac{\sigma_i}{\sigma_j} = \frac{\sin(\alpha_1)}{\sin(\alpha - \alpha_1)} \quad (4.6)$$

À partir d'ici, nous pouvons aisément remonter à l'énergie d'adhésion par de simples relations de géométrie, ainsi dans le cas où la facette (100) est la facette de contact, nous avons :

$$\tan(\alpha_1) = \frac{h_{100}}{w/2} \quad (4.7)$$

D'après notre construction de Wulff-Kaishew (Figure 4.2.b), la hauteur H correspondant à la partie émergée et la troncature Δh_s , peuvent s'écrire comme :

$$H = 2h_{100} - \Delta h_s \quad \text{et} \quad \Delta h_s = 2h_{100} - H \quad (4.8)$$

D'où :

$$\frac{\Delta h_s}{h_{100}} = \frac{2h_{100} - H}{h_{100}} \quad (4.9)$$

En utilisant le théorème de Wulff-Kaishew (équation 4.4), nous pouvons en déduire l'énergie d'adhésion pour la facette de contact (100) :

$$\frac{E_{adh}}{\gamma_{100}} = 2 \left[1 - \frac{H}{w \tan(\alpha_1)} \right] \quad (4.10)$$

4.4.2 Surface de contact (111)

La Figure 4.4 présente (a) le modèle d'une particule de forme octaédrique tronquée, observée selon l'axe de zone [101] et (b) son contour suivant une projection de la particule selon l'axe de zone [101] avec les différentes dimensions nécessaires au calcul de l'énergie d'adhésion.

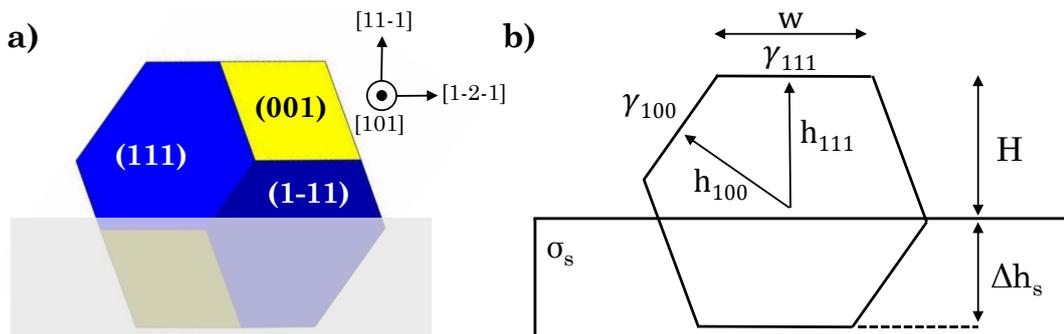


FIGURE 4.4 – (a) Modèle d'une particule de forme octaédrique tronquée, observée selon l'axe de zone [101]. Cette particule est en contact avec le support suivant la face (111). (b) Contour de la projection de la particule selon l'axe de zone [101].

L'énergie d'adhésion relative liée à cette facette a déjà été mesurée sur des NPs de Pd supportées sur Al₂O₃ par Hansen et ses collaborateurs [134]. Celle-ci s'exprime

par :

$$\frac{E_{adh}}{\gamma_{111}} = 2 - \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\Delta h_s}{w} g \quad (4.11)$$

avec le rapport $g = \gamma_{100}/\gamma_{111}$ d'anisotropie des énergies de surface liées aux faces (100) et (111), w la largeur de la facette (111), et Δh_s la hauteur de la troncature. Ces grandeurs sont toutes indiquées sur la Figure 4.4.b.

4.5 NPs monométalliques d' Au supportées

Dans cette section, nous avons utilisé les capacités de chauffage du porte-objet chauffant (Protochips) afin d'étudier, dans le vide du microscope (10^{-7} Torr) et à des températures comprises entre la température ambiante et 800°C , le comportement structural et morphologique des NPs d' Au sur différents supports amorphes tels que le SiN et le carbone, ainsi que des supports cristallins en oxyde tels que le rutile-TiO₂.

4.5.1 Supports amorphes

4.5.1.1 SiN amorphe

Les NPs d' Au déposées sur la membrane en SiN amorphe ont été chauffées jusqu'à 800°C par palier de 100°C à la vitesse de 1°C s^{-1} . Chaque image HRTEM a été prise après être resté 30 minutes à la température donnée. La Figure 4.5 montre une série d'images MET de ces NPs prises à (a) température ambiante, (b) 100°C , (c) 200°C , (d) 300°C , (e) 500°C , (f) 600°C , (g) 700°C et (h) 800°C .

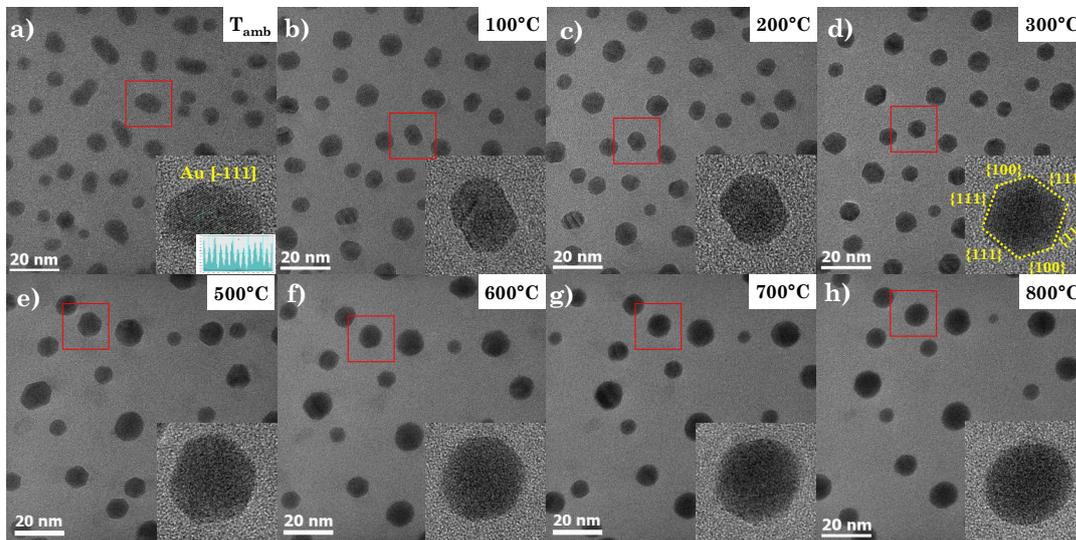


FIGURE 4.5 – Série d'images MET de NPs d' Au sur membrane en SiN amorphe dans le vide, prises à (a) température ambiante, (b) 100°C , (c) 200°C , (d) 300°C , (e) 500°C , (f) 600°C , (g) 700°C et (h) 800°C , (grandissement $\times 800\text{k}$). Insert : (a-h) zoom sur une même NP signalée par un carré rouge. (a) Profil d'intensité dévoilant les plans Au[-111].

À température ambiante, les NPs, brutes de synthèse, sont délimitées par une multitude de facettes qui leur donnent un aspect quelconque. À 300°C , les images en projection des NPs montrent qu'elles sont toutes délimitées par certaines facettes.

Certaines de ces NPs sont orientées dans un tel axe de zone qu'il est possible d'identifier leurs facettes. Pour ce faire, nous mesurons les angles entre les différentes facettes sur les images en projection des NPs d'Au et nous les comparons aux angles entre les plans cristallins de différents indices de Miller, de la structure cubique face centrée (CFC) d'Au. De là, nous en déduisons que les NPs sont délimitées par des facettes $\{100\}$ et $\{111\}$ (voir insert de la Figure 4.5.d). De plus, en mesurant le rapport d'anisotropie des énergies de surface liées aux facettes $\{100\}$ et $\{111\}$ (détaillé dans la partie précédente), nous pouvons remonter à la morphologie exacte de la NP par construction de Wulff. C'est ainsi que nous pouvons en déduire que la morphologie de la NP d'Au présentée en insert de la Figure 4.5.d est un octaèdre tronqué orienté dans l'axe de zone $[110.]$ Cette morphologie est en accord avec la littérature. En effet, Barnard et ses collaborateurs ont calculé, en combinant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et le potentiel d'échange-corrélation de Perdrew et Wang (PW91) implémenté via un package de simulation ab initio de Vienne (VASP), les énergies libres totales ainsi que les énergies de surface de facettes $\{111\}$ et $\{100\}$ sur des NPs d'Au de rayon supérieur à 1,5 nm.

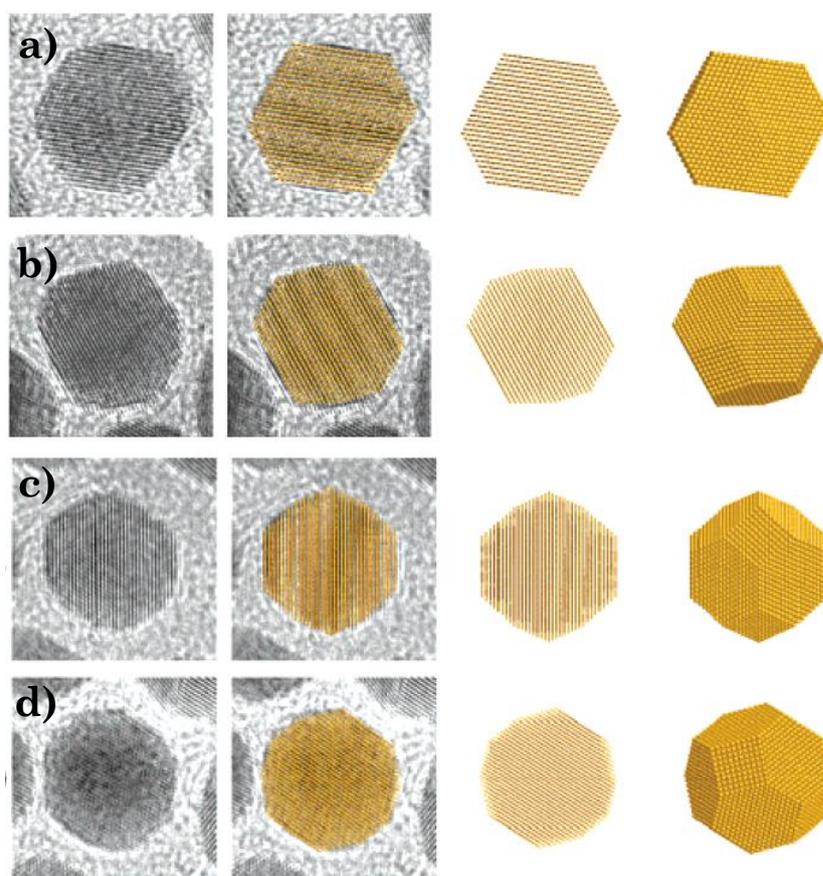


FIGURE 4.6 – (a-d) Première colonne : Images HRTEM de NPs d'Au présentant une certaine morphologie. Deuxième colonne : Images HRTEM de NPs d'Au issues de la première colonne, superposées avec des propositions de morphologie correspondant à ces dernières. Troisième colonne : Représentation 2D des morphologies correspondantes aux NPs de la première colonne. Quatrième colonne : Représentation 3D des morphologies correspondantes aux NPs de la première colonne. Nous remarquons que dans les 4 cas, la morphologie correspondante est la forme octaédrique tronquée.

Ils en ont déduit que la forme d'équilibre la plus stable pour des NPs dans cette

gamme de taille est la forme octaédrique tronquée [135]. De plus, en comparant les images HRTEM de NPs d' Au (première colonne de la Figure 4.6) avec des modèles obtenus au moyen d'un modèle thermodynamique multi-échelle qui prend en compte leurs calculs d'énergie de surface, que les NPs d' Au dont les images en projection présentent des formes arrondies sont en réalité également des octaèdres tronqués vus dans un axe de zone, qui rend la déduction de leur morphologie exacte difficile. La Figure 4.6 présente une série d'images HRTEM de NPs d' Au déposées sur carbone amorphe ainsi que les morphologies compatibles correspondantes où nous voyons clairement que les morphologies arrondies des NPs sont compatibles avec un octaèdre tronqué orientée dans un axe de zone particulier. Ainsi nous pouvons en déduire qu'à 300 °C, toutes les NPs d' Au sont de forme octaédrique tronquée¹.

Entre 300 °C et 500 °C, nous avons également noté une augmentation de la taille moyenne des NPs qui s'explique par les nombreux phénomènes de coalescence qui ont lieu tout au long du chauffage. Ceci suggère une grande mobilité des NPs sur la membrane de SiN à cette température, déjà vu dans la littérature [136].

Dès 600 °C, nous constatons un défacettage clair qui se traduit par un arrondissement de la forme des NPs, visible sur l'insert de la Figure 4.5.f. Ainsi à 800 °C, toutes les NPs sont de forme arrondie. Cet arrondissement des NPs impliquerait un début de transition de phase solide → liquide.

La Figure 4.7 est une série d'images MET de NPs d' Au portées à 800 °C, prises à un intervalle de temps t régulier.

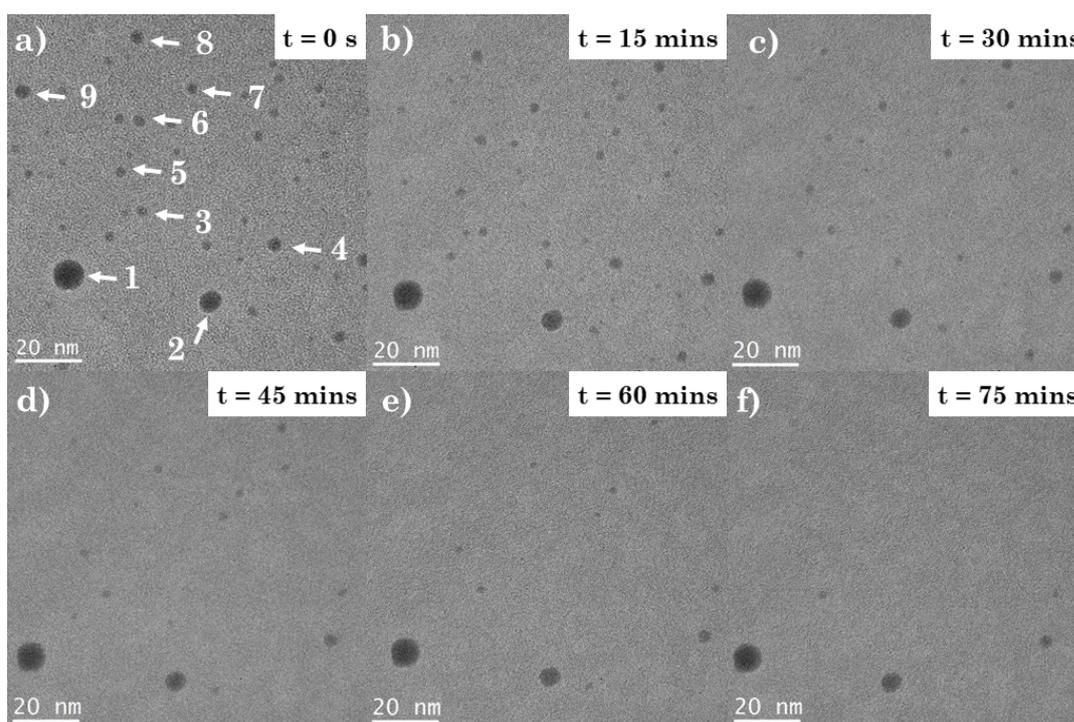


FIGURE 4.7 – Série d'images MET montrant le comportement de NPs d' Au sur membrane de SiN amorphe, chauffées dans le vide à 800 °C, en fonction du temps.

Nous observons deux familles de NPs, la première famille comporte les NPs notées 1 et 2 sur la Figure 4.7.a, de diamètres respectifs 9,3 et 6,6 nm. La deuxième

1. Nous verrons dans la suite que c'est le cas indépendamment du support sur lequel reposent les NPs.

famille de NPs comporte les NPs notées de 3 à 9, d'une taille moyenne de 3,5 nm. Ces dernières mettent globalement moins de 45 minutes pour se dissoudre, tandis que les NPs de la première famille sont toujours visibles après 75 minutes. Deux mécanismes peuvent être à l'origine de la dissolution des NPs : soit une fusion suivie d'une évaporation qui se résume donc en une transition solide \rightarrow liquide \rightarrow gaz, soit un mécanisme de sublimation *i.e.* une transition solide \rightarrow gaz. L'absence de contraste HRTEM et de facettes laisse penser que toutes les NPs sont dans un état liquide et qu'il ne s'agirait donc pas d'une sublimation. Cependant le fort contraste HRTEM sur la particule 1 peut éventuellement sous-entendre que celle-ci soit à l'état solide.

Pour déterminer lequel des deux mécanismes régit la dissolution de ces NPs, nous nous sommes tournés vers les travaux de P. Buffat et de J.P Borel [137]. Ces travaux décrivent l'effet de la taille sur la température de fusion de NPs d'Or à pression atmosphérique. D'après P. Buffat, la dépendance de la température de fusion d'une NP en fonction de sa taille est donnée par la relation :

$$T_f = T_0 \left[1 - \frac{2}{L\rho_s r_s} \left[\gamma_s - \gamma_l \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right] \quad (4.12)$$

Dans cette équation T_f est donc la température de fusion de la NP, r_s son rayon, T_0 correspond à la température de fusion de l'or massif au point triple, L est la chaleur latente de fusion du matériau massif, γ_s et γ_l sont les énergies de surface respectives de l'or à l'état solide et liquide, enfin ρ_s et ρ_l sont les masses volumiques respectives de l'or à l'état solide et liquide. Le rapport ρ_s/ρ_l est voisin de 1 pour l'or massif, la relation peut être simplifiée et devient :

$$T_f = T_0 \left[1 - \frac{2}{L\rho_s r_s} (\gamma_s - \gamma_l) \right] \quad (4.13)$$

L'équation ci-dessus nous permet donc de tracer la courbe de la température de fusion T_f en fonction du rayon r_s que nous avons représentée sur la Figure 4.8.a. Pour ce faire, nous avons pris les valeurs suivantes : $T_0 = 1337$ K, $L = 64,9$ J g⁻¹ [138], $\gamma_l = 1,14$ J m⁻² [138]. L'énergie de surface de l'or à l'état solide γ_s a été calculée comme la moyenne des énergies de surface des faces les plus stables énergétiquement [139], *i.e.* les facettes (100), (110) et (111). Nous avons alors $\gamma_s = 1,54$ J m⁻².

La ligne en pointillés horizontale sur la Figure 4.8.a correspond à la température de l'expérience, qui est de 800 °C. D'après la courbe, cette température correspond à la température de fusion de NPs de rayon inférieur ou égal à 3,23 nm. Les NPs 1 et 2 de diamètres respectifs 9,3 nm et 6,6 nm seraient donc à l'état solide dans notre expérience, bien qu'elles ne présentent ni facettes, ni contraste haute résolution en HRTEM. Cette déduction est néanmoins à prendre avec précaution car la température de fusion présentée sur la Figure 4.8.a est donnée à pression atmosphérique or dans notre cas, nous sommes dans le vide poussé du microscope (10⁻⁷ Torr). Les NPs numérotées 3 à 9 sont quant à elles, assurément, à l'état liquide. De plus, nous observons sur la Figure 4.8.a que la température de fusion augmente rapidement avec le rayon pour atteindre un plateau à 1064 °C qui est la température de fusion de l'or massif à pression atmosphérique. La pression joue donc naturellement un rôle important dans la fusion des NPs. Par conséquent, un autre paramètre non négligeable doit être pris en compte, c'est la pression de vapeur saturante, c.à.d. la pression à

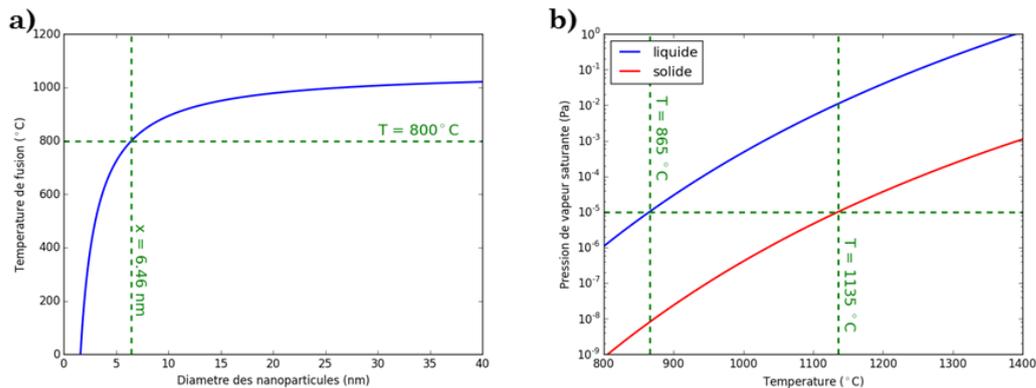


FIGURE 4.8 – (a) Évolution de la température de fusion de NPs d'Or en fonction de leur diamètre. En pointillés notre température expérimentale et le diamètre de NPs correspondant. (b) Évolution de la température d'ébullition/sublimation en fonction de la pression de vapeur saturante de l'or à l'état liquide/solide. En pointillés, notre pression expérimentale ainsi que les températures d'ébullition/sublimation correspondantes.

laquelle la phase gazeuse est en équilibre avec sa phase solide ou liquide. À l'état massif, l'évolution de la pression de vapeur saturante P en fonction de la température T , pour une gamme de pression comprise entre $7,5 \cdot 10^{-12}$ et 750 Torr est donnée par [140] :

$$\log(P) = 5.006 + A + BT^{-1} + C \log T + DT^{-3} \quad (4.14)$$

Cette équation reproduit les pressions de vapeur saturantes observées expérimentalement avec une exactitude de $\pm 5\%$. Pour tracer l'évolution de la pression de vapeur saturante pour l'Or massif à l'état solide, nous avons pris les valeurs suivantes : $A = 9,152$, $B = -19343$, $C = -0,7479$, D est négligé [141]. À l'état liquide nous avons : $A = 5,832$, $B = -18024$, C et D sont négligés [141]. La Figure 4.8.b montre les courbes de pression de vapeur saturante pour l'Or massif en fonction de la température. En pointillés horizontaux nous avons mis en évidence la pression dans le microscope ($\sim 10^{-7}$ Torr ou 10^{-5} Pa) qui est donc celle de l'expérience.

Lorsque nous parlons de pression de vapeur saturante, il est nécessaire de clarifier certains points afin d'éviter toutes sortes d'abus de langage et ainsi éviter les confusions. La question est surtout de différencier le phénomène d'ébullition de l'évaporation. L'évaporation prend place à n'importe quelle température au-dessus de la température de fusion tandis que l'ébullition survient à une température donnée. De plus, l'évaporation est un phénomène qui se produit en surface, tandis que l'ébullition est un phénomène qui se produit au cœur d'un système, ici la NP. En outre, l'évaporation, nous l'avons vu, est un phénomène qui peut être très lent tandis que l'ébullition est un processus rapide. En résumé, un liquide n'a pas besoin d'être à la température d'ébullition pour s'évaporer. Ici, nous avons tracé les courbes de pressions de vapeur saturante à l'état massif. À l'état liquide et dans la condition de pression prévalant dans le microscope, la température d'ébullition de l'or est égale à 865 °C. À l'état solide, nous parlerons de température de sublimation puisque nous passons d'un état solide à un état gazeux. À la pression du microscope,

cette température de sublimation est égale à 1135 °C. Nous pouvons par conséquent en déduire que les NPs numérotées de 3 à 9 sont à l'état liquide, et s'évaporent au cours du temps. Les NPs 1 et 2 que nous pensons solides, sont loin de la température de sublimation montrée sur la Figure 4.8.b. Cependant il est bon de rappeler que ces courbes sont représentatives de l'état massif et peuvent être différentes à l'échelle nanométrique. Nous pensons donc que même loin de la température de sublimation, elles subissent d'abord une sublimation qui par conséquent fait diminuer leur taille engendrant ensuite une fusion suivie d'une évaporation lente avec le temps. Cette transition solide → liquide des grosses NPs est particulièrement visible sur les courbes d'évolution du rayon de la NP en fonction du temps, où deux comportements ont été observés. Ces résultats seront montrés dans le chapitre suivant où nous montrerons qu'à partir du suivi de l'évaporation de ces NPs combiné à un modèle basé sur la loi de Kelvin, nous pouvons déterminer leurs énergies de surface.

Cette étude nous a permis de voir le comportement des NPs d'or en température, sur une membrane de SiN. Nous retenons qu'à température ambiante, les NPs présentent des formes quelconques délimitées par une multitude de facettes. À 300 °C les images en projection des NPs sont délimitées par des facettes {111} et {100} dont la morphologie exacte est un octaèdre tronqué. Dès 600 °C, ces NPs se défacettent et deviennent complètement arrondies à 800 °C, démontrant ainsi un début de transition de phase (solide → liquide).

4.5.1.2 Carbone amorphe

Afin d'étudier les effets du substrat sur le comportement des NPs en température, nous avons réitéré l'expérience sur du carbone amorphe, vaporisé à partir de bâtonnets de graphite sous un vide de $7,5 \cdot 10^{-4}$ Torr puis déposé directement sur une Echip (pour les détails de la synthèse, voir [4]). La Figure 4.9 montre une série d'images STEM-HAADF d'une même assemblée de NPs d'Or déposée sur un substrat de carbone amorphe à (a) température ambiante, (b) 100 °C, (c) 200 °C, (d) 300 °C, (e) 500 °C, (f) 600 °C, (g) 700 °C et (h) 800 °C.

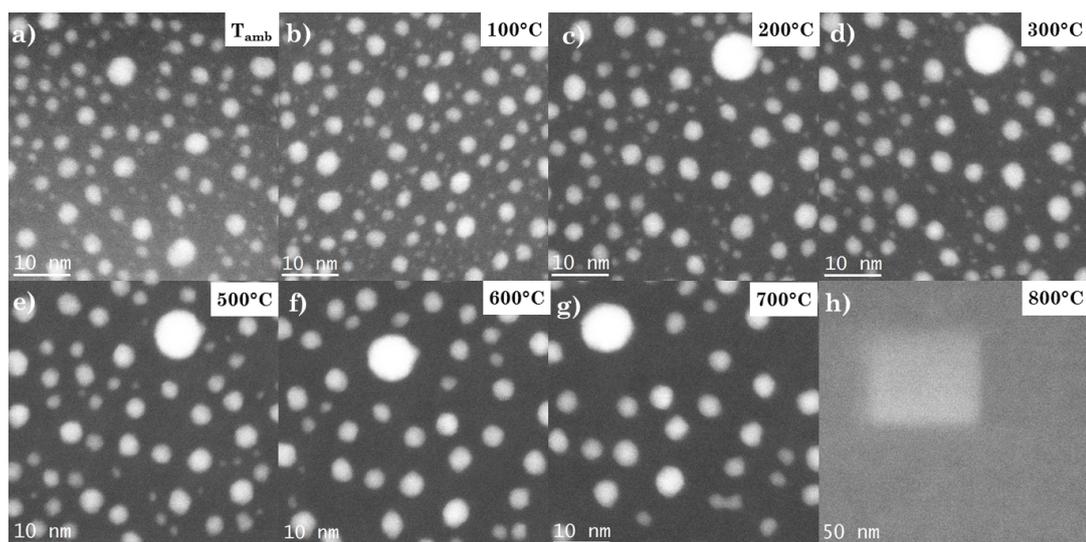


FIGURE 4.9 – Images STEM-HAADF de NPs d'Or sur carbone amorphe dans le vide, prises à température (a) ambiante, (b) 100 °C, (c) 200 °C, (d) 300 °C, (e) 500 °C, (f) 600 °C, (g) 700 °C et (h) 800 °C, (grandissement $\times 5M$).

À température ambiante, nous observons deux populations de NPs. La première est composée de NPs dont le diamètre est inférieur à 2 nm, la deuxième population est composée de NPs plus grosses (> 5 nm). Cette double population est la signature d'un mûrissement d'Ostwald et d'une coalescence très active lors de la synthèse par ablation laser pulsé. Elle s'explique aussi par la germination de petites particules (1 à 2 nm) dans les sites de nucléation, laissés vacants par la coalescence des grosses particules en toute fin de synthèse [142]. Tout comme sur le SiN amorphe, ces NPs brutes de synthèse ne présentent aucune forme particulière. Entre 200 °C et 500 °C, les NPs subissent des phénomènes de coalescence qui forment des particules plus grosses (4.9.c-e). Les petites disparaissent aussi au profit des grosses, par mûrissement d'Ostwald [73, 143]. D'un point de vue général, les NPs semblent beaucoup moins se facetter sur le substrat de carbone. Néanmoins lorsque nous les regardons à plus fort grandissement (x8M), nous remarquons que les facettes sont bien présentes. La Figure 4.10 présente une série d'images STEM-HAADF à 400 °C (a-b) et 600 °C (c-d) où nous distinguons des NPs dont l'analyse des angles permet de déduire qu'il s'agit des facettes (100) et (111). Ici, tout comme pour le SiN amorphe, toutes les NPs présentent une forme octaédrique tronquée à cette température. Certaines NPs, que nous avons encadrées en rouge, sont dans un axe de zone permettant de confirmer cela.

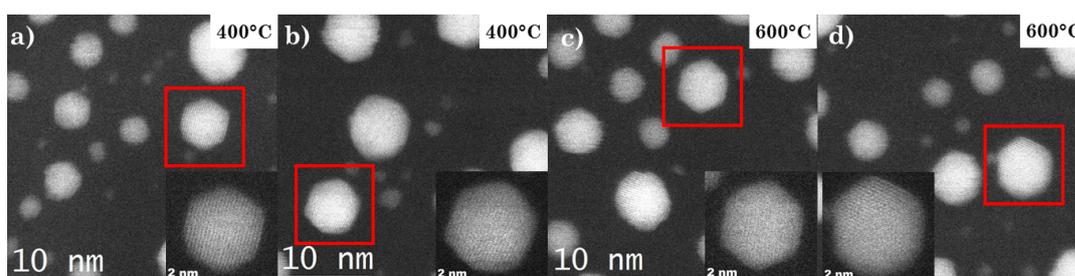


FIGURE 4.10 – Images STEM-HAADF de NPs d' Au sur carbone amorphe dans le vide, prises à (a-b) 400 °C, (c-d) 600 °C, (grandissement x8M). Insert : zoom sur les NPs encadrées en rouge.

Cette étude a permis de mettre en évidence le comportement morphologique de NPs d' Au sur un substrat de carbone amorphe. À température ambiante, les NPs, brutes de synthèse, présentent des formes quelconques avec une multitude de facettes. À 400 °C, nous observons que les NPs sont à l'équilibre thermodynamique et se présentent sous forme d'octaèdres tronqués. Cette morphologie est ensuite stable à 600 °C. À 800 °C, tout comme sur substrat de SiN, les NPs s'évaporent.

4.5.2 Support cristallin

4.5.2.1 Rutile-TiO₂

Le même type d'expérience a été réalisé sur des nanobâtonnets de r-TiO₂(110), que nous avons présentés en détail dans la section 2.2.2.3. Ce support modèle est extrêmement stable en température et présente de larges surfaces (110), bien délimitées, connues pour être réactives notamment dans les réactions d'oxydation et d'hydrogénation [77]. La Figure 4.11 montre une série d'images en STEM-HAADF de NPs d' Au sur r-TiO₂ chauffées par paliers de 100 °C, à 1 °C s⁻¹, jusqu'à 800 °C.

À température ambiante, tout comme sur SiN amorphe et carbone amorphe, nous observons des NPs brutes de synthèse, délimitées par une multitude de facettes qui donnent ainsi des formes aléatoires en projection (Figure 4.11.a). Ces NPs commencent à développer des facettes plus prononcées dès 100 °C (Figure 4.11.b). À 400 °C, tout comme sur SiN et carbone amorphe, les images en projection des NPs montre des NPs délimitées par des facettes {111} et {100} très visibles (Figure 4.11.e) dont la morphologie est compatible avec la forme octaédrique tronquée (voir l'exemple sur la Figure 4.11.h). Le rapport d'anisotropie $\gamma_{100}/\gamma_{111}$ lié aux facettes {100} et {111} a été mesuré à l'aide de l'équation 4.3, nous avons trouvé $\gamma_{100}/\gamma_{111} = 1,08$. Ce résultat est très proche de celui de Giorgio et de ses collaborateurs qui ont mesuré ce rapport sur des NPs d'Au supportées sur carbone amorphe à température ambiante dans le vide et ont trouvé $\gamma_{100}/\gamma_{111} = 1,15$ [52]. Contrairement au SiN et au carbone amorphe, cette forme d'équilibre s'avère être extrêmement stable et ce jusqu'à 800 °C, comme nous pouvons le voir sur la Figure 4.11.g.

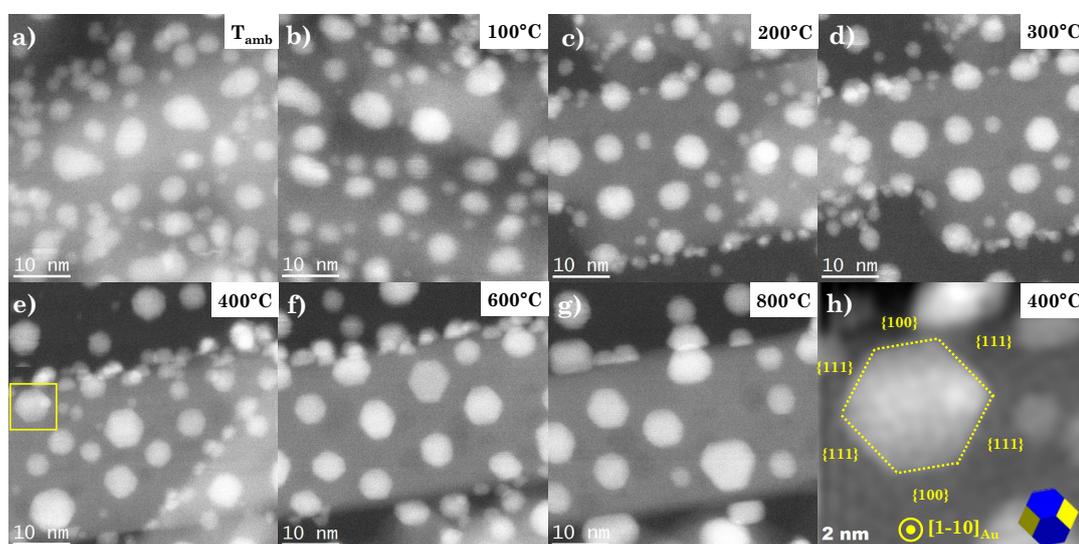


FIGURE 4.11 – Images STEM-HAADF de NPs d'Au sur nanobâtonnets de r-TiO₂ dans le vide, prises à (a) température ambiante, (b) 100 °C, (c) 200 °C, (d) 300 °C, (e) 400 °C, (f) 600 °C et (g) 800 °C, (grandissement x5M). (h) zoom numérique de la NP encadrée en jaune à 400 °C.

Nous sommes restés près d'une heure à 800 °C afin d'analyser la stabilité des NPs. La Figure 4.12 montre une série d'images STEM-HAADF de l'évolution d'une assemblée de NPs d'Au sur r-TiO₂ à 800 °C en fonction du temps. Nous constatons que les plus grosses NPs (diamètre > 8 nm), de forme octaédrique tronquée, restent très stables à cette température, contrairement au SiN où les NPs étaient toutes de forme arrondie à cette température. Ceci s'explique par le fait que le substrat augmente la température de fusion des NPs, décalant ainsi la transition de phase solide → liquide. Mottet et ses collaborateurs ont montré que ce décalage de la température de fusion est dû au substrat [144, 145]. En effet, au moyen d'un potentiel de liaison forte (TB-SMA) combiné à des calculs *ab initio*, ils ont montré que la température de fusion de nanoclusters de Pd (807 atomes) supportés sur MgO pouvait augmenter de ~ 200 °C par rapport à celle des nanoclusters de Pd libres [144].

Il y a néanmoins, comme sur le SiN, toujours un effet de taille puisque les plus petites NPs, que nous avons indiquées avec des flèches vertes et jaunes (diamètre ≤ 7 nm) sur la Figure 4.12, s'évaporent (ou se subliment) avec le temps.

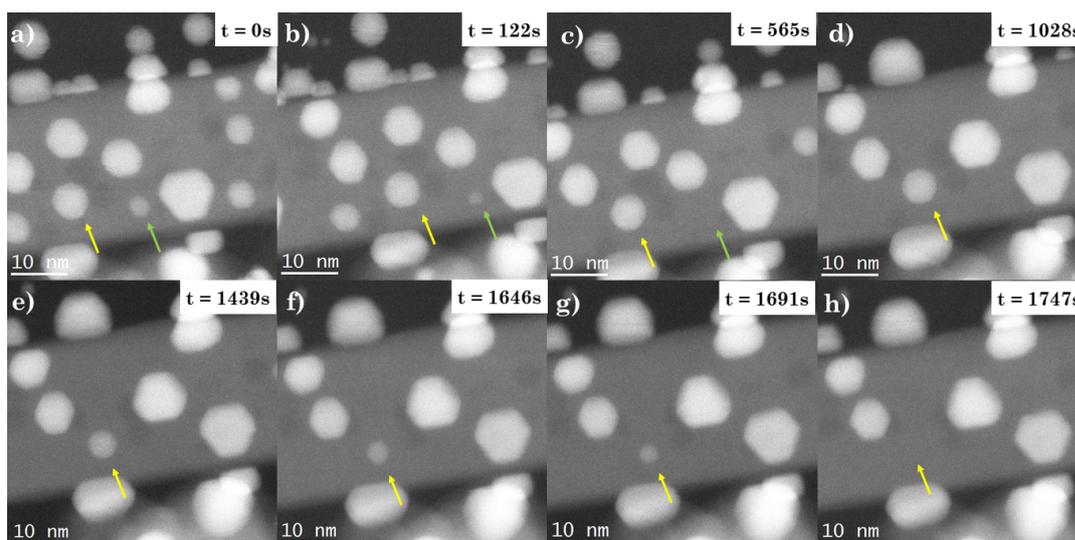


FIGURE 4.12 – Images STEM-HAADF de NPs d' Au sur nanobâtonnets de r-TiO₂ dans le vide, prises à 800 °C en fonction du temps, (grandissement x5M). Flèche jaune et verte : suivi de l'évaporation (ou sublimation) de NPs en fonction du temps.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence les avantages du support de r-TiO₂. Il s'avère être un très bon stabilisateur de NPs, celles-ci restant facettées même à haute température (800 °C), contrairement au SiN amorphe. À 400 °C, nous avons constaté que les NPs sont à l'équilibre sous forme d'octaèdres tronqués. Il sera donc très intéressant de voir comment la morphologie de ces octaèdres tronqués évolue en présence de gaz réactifs. Cette étude sera faite dans le chapitre 6.

4.5.3 Conclusion

Cette étude du comportement de NPs d' Au en température sur différent substrats a permis de mettre en évidence l'universalité morphologique de ces nano-objets en température, autrement dit, ces derniers présentent des transformations morphologiques très proches, indépendamment du support. En effet, à température ambiante, les NPs d' Au brutes de synthèse sont toutes délimitées par une multitude de facettes qui leur donnent une morphologie quelconque. À 400 °C, les NPs d' Au développent des facettes {111} et {100} et les images en projection montrent que leur morphologie est compatible avec la morphologie octaédrique tronquée. Le substrat de r-TiO₂, au delà de son utilité en catalyse que nous avons déjà mentionnée, semble être le support le mieux adapté à ce type de NPs, car il permet de favoriser certaines directions d'épitaxie. En effet, les NPs paraissent mieux délimitées et permettent une analyse meilleure de leur morphologie et de son évolution. D'ailleurs ce substrat est un véritable élément stabilisateur puisqu'il permet aux particules de garder leur forme facettée à très haute température (800 °C).

4.6 NPs monométalliques de Cu supportées

4.6.1 Supports amorphes

4.6.1.1 NPs monométalliques de Cu sur SiN amorphe

La croissance de NPs de Cu sur une membrane de SiN et sur le r-TiO₂ présente quelques difficultés. En effet, le cuivre étant un métal beaucoup plus léger que l'or (8,96 g.cm⁻³ vs 19,3 g.cm⁻³), il est beaucoup plus difficile à ablater par ablation laser pulsé. Le substrat sur lequel se fait le dépôt métallique joue aussi un grand rôle. Après avoir introduit l'échantillon dans le microscope, nous avons directement porté les NPs de Cu à 650 °C. Ce choix s'explique par le fait qu'il est très difficile de déposer des NPs de Cu sur une membrane de SiN. En effet, sur SiN à température ambiante, le Cu forme un film continu (moins visible sur les images en champ clair, bien mieux visible sur les images STEM-HAADF que nous montrerons dans le chapitre 6). À température ambiante, les NPs se présentent sous forme d'ilôts, faiblement contrastés, reposant sur un film continu de Cu, cela correspond au mode de croissance de Stranski-Krastanov (voir Figure 4.1.c). Afin de faire croître des NPs plus grosses, il est donc nécessaire d'augmenter leur mobilité qui facilite la coalescence entre elles. La Figure 4.13 montre des NPs de Cu (a) brutes de synthèse et (b) à 650 °C. Après les avoir portées à 650 °C, les NPs ont coalescé pour former des NPs plus grosses. Le phénomène de coalescence s'explique par la faible adhésion des NPs de Cu à la membrane de SiN, celle-ci devenant très hydrophobe à haute température. Nanda et ses collaborateurs ont montré, pour des NPs de Cu déposées sur une membrane de Si₃N₄, que les angles de contacts entre la membrane et des gouttelettes de Cu était de l'ordre de 130° à des températures supérieures à 700 °C [136]. La mobilité des NPs se retrouve ainsi augmentée, favorisant leur coalescence. Une fois de plus, la majorité des NPs est délimitée par des facettes, dont la morphologie est compatible avec la forme octaédrique tronquée, comme montré sur l'insert de la Figure 4.13.b.

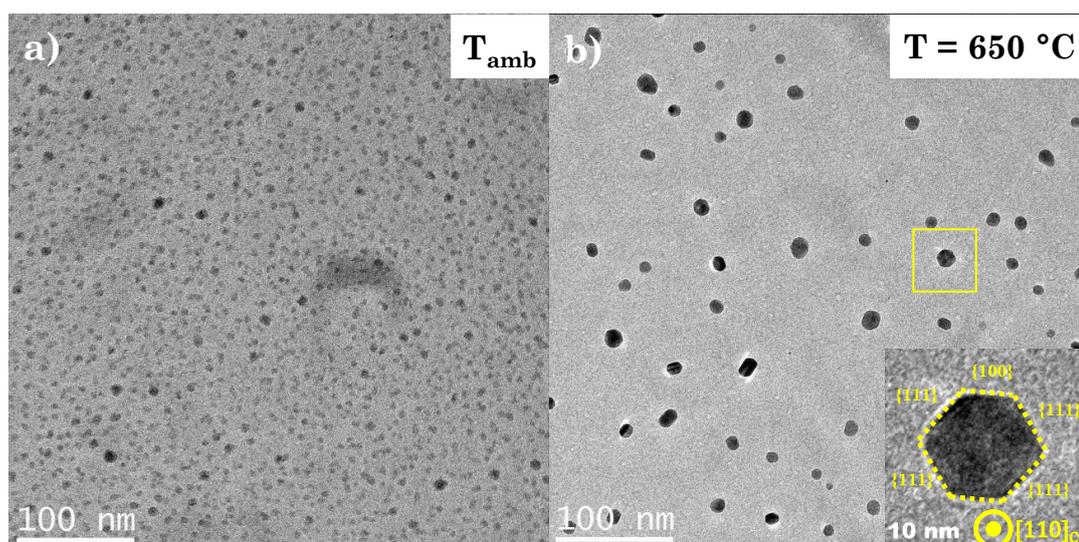


FIGURE 4.13 – NPs de Cu sur membrane de SiN (a) brutes de synthèse, (b) chauffées à 650 °C. Insert : zoom numérique sur la NP encadré en jaune montrant le caractère facetté de la NP.

La Figure 4.14 montre une série d'images MET de NPs de Cu déposées sur une membrane de SiN et portées à 725 °C.

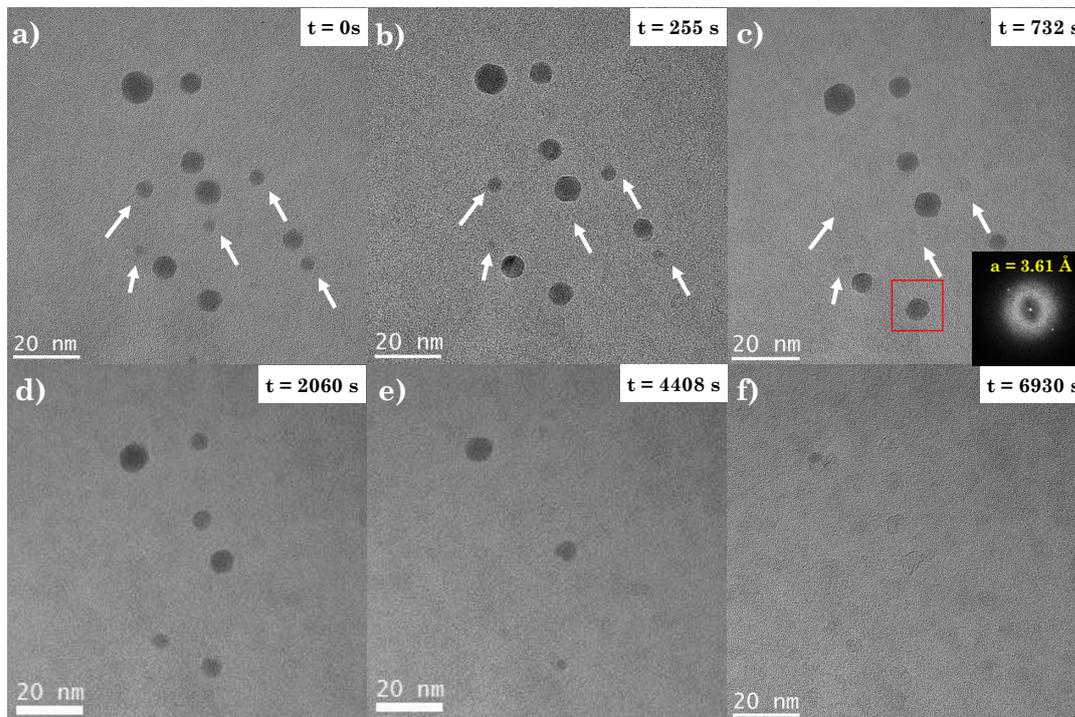


FIGURE 4.14 – Série d'images MET montrant l'évolution de NPs de Cu sur membrane de SiN, portées à 725 °C, en fonction du temps. Insert : FFT de la particule encadrée en rouge. Les paramètres de mailles correspondent bien au cuivre pur.

Avec les flèches, nous avons indiqué les NPs (diamètre < 6 nm) qui présentent un comportement complètement différent des autres NPs. En effet, celles-ci s'évaporent toutes au bout de 732 s (Figure 4.14.c), tandis que leurs voisines, plus grosses, sont pour la plupart encore présentes à $t = 2060$ s (Figure 4.14.d). De plus, comme aucune de ces NPs ne présentent de franges d'interférences en HRTEM, ces NPs sont donc fort probablement à l'état liquide. À $t = 732$ s (Figure 4.14.c), alors que les NPs pointées par des flèches ont toutes disparues, la transformée de Fourier numérique (FFT) sur une des grosses NPs restante que nous avons encadrée en rouge sur la Figure 4.14.c montre que nous sommes en présence d'une NP solide. Des tâches de diffraction présentes dans la FFT, nous pouvons en déduire la distance interréticulaire et donc le paramètre de maille de la NP. Ainsi, nous avons obtenu un paramètre de maille de 3.61 Å correspondant bien au paramètre de maille du Cu pur.

Deux familles de NPs dans deux états différents sont donc présentes ici. D'une part les NPs de diamètre inférieur à 6 nm qui sont dans un état liquide et qui s'évaporent très vite, c.à.d. au bout de 732 s, d'autre part les NPs qui sont dans un état solide et qui mettent beaucoup plus de temps à s'évaporer. Sur la Figure 4.15.a, nous avons tracé l'évolution de la température de fusion de NPs de Cu en fonction de leur diamètre en utilisant l'équation 4.13 et avec les valeurs suivantes : $T_0 = 1356$ K [146], $L = 205$ J g⁻¹ [147], $\gamma_l = 1,76$ J m⁻² [148] et $\gamma_s = 2,12$ J m⁻² (nous avons pris la moyenne des énergies de surfaces des facettes {100}, {110} et {111} d'après Vitos et al.[139]). En pointillés verts nous avons indiqué la température à laquelle nous

chauffons les NPs ($725\text{ }^{\circ}\text{C}$). Cette température correspond à la température de fusion de NPs de rayon inférieur ou égal à $1,5\text{ nm}$, à pression atmosphérique. Néanmoins, dans notre cas nous sommes dans le vide secondaire poussé (10^{-7} Torr) du microscope donc la température de fusion est susceptible d'être diminuée dans ces conditions de pression.

Sur la Figure 4.15.b, nous avons tracé la courbe de la pression de vapeur saturante en fonction de la température. En pointillés verts nous avons indiqué la condition de pression expérimentale (10^{-7} Torr), et la température d'ébullition du cuivre correspondante, $T = 762\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette température s'avère être très proche de nos conditions de chauffage ($T = 725\text{ }^{\circ}\text{C}$) prouvant ainsi que les NPs sont bien liquides. De plus, l'absence de frange d'interférence sur les images des NPs de diamètre inférieur à 6 nm vient appuyer le fait que les NPs que nous observons sont bien dans un état liquide et que leur dissolution au cours du temps est due à leur évaporation. Les NPs plus grosses, subissent quant à elles une sublimation en surface qui diminue progressivement leurs tailles. Une fois une certaine taille critique atteinte, ces NPs transitent d'un état solide à un état liquide et s'évaporent.

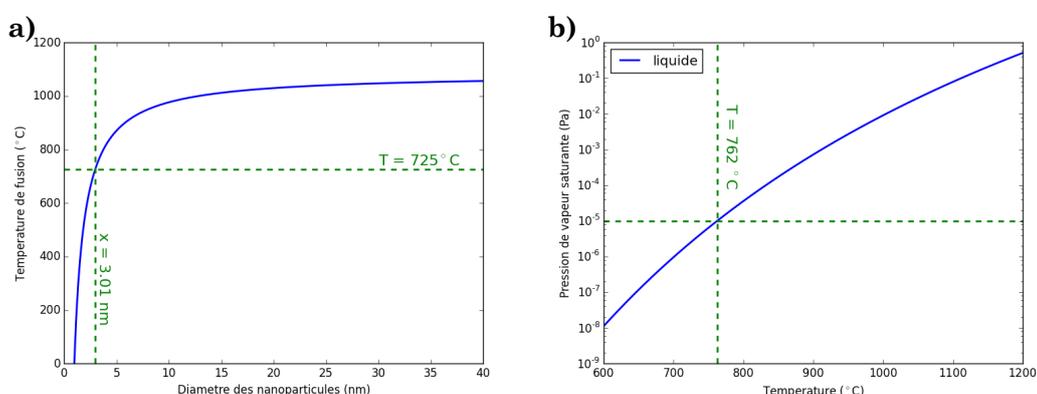


FIGURE 4.15 – (a) Évolution de la température de fusion de NPs de Cu en fonction de leur diamètre. (b) Évolution de la température d'ébullition en fonction de la pression de vapeur saturant du cuivre à l'état liquide.

4.6.1.2 NPs monométalliques de Cu sur carbone amorphe

La Figure 4.16 montre un dépôt de NPs de Cu sur une grille de MET en molybdène que nous avons recouverte d'une fine couche ($< 10\text{ nm}$) de carbone. Le choix du molybdène nous permet de faire des analyses par spectroscopie EDX de la composition de l'échantillon, contrairement au grille de MET standard qui sont en cuivre. Similairement aux NPs d'Au observées précédemment sur le même support, nous observons ici deux familles de NPs. D'une part nous observons des grosses NPs ($\sim 10\text{ nm}$) qui se sont formées grâce à la coalescence très active des NPs induite par l'énergie apportée par le chauffage du substrat pendant le dépôt. Nous voyons aussi des NPs plus petites ($1 - 5\text{ nm}$), induites par la germination en fin de synthèse, comme nous l'avons déjà souligné dans la section 4.5.1.2. Un contraste gris non homogène entre les NPs, déjà observé sur SiN (voir Figure 4.13.a), suggère qu'il y a la présence d'une fine couche de Cu sur laquelle se sont formées les NPs, montrant ainsi qu'il s'agit, également dans ce cas, du mode de croissance de Stranski-Krastanov (voir Figure 4.1.c).

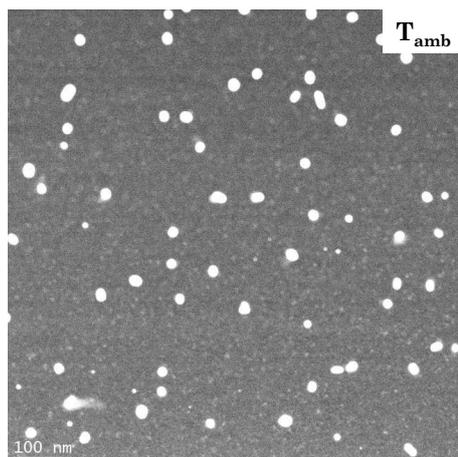


FIGURE 4.16 – Images STEM-HAADF de NPs de Cu sur une grille de MET en molybdène recouverte d’une couche de carbone amorphe, à température ambiante. Un contraste gris non homogène entre les NPs suggère une fine couche de Cu sur laquelle se sont formées les NPs, montrant ainsi qu’il s’agit du mode de croissance de Stranski-Krastanov.

4.6.2 Support cristallin

4.6.2.1 NPs monométalliques de Cu sur r-TiO₂

Sur les nanobâtonnets de r-TiO₂, nous observons difficilement la formation de NPs de Cu à température ambiante. La Figure 4.17 montre le dépôt de Cu sur r-TiO₂ (a) brute de synthèse à température ambiante et (b) à température ambiante après être monté à 400 °C.

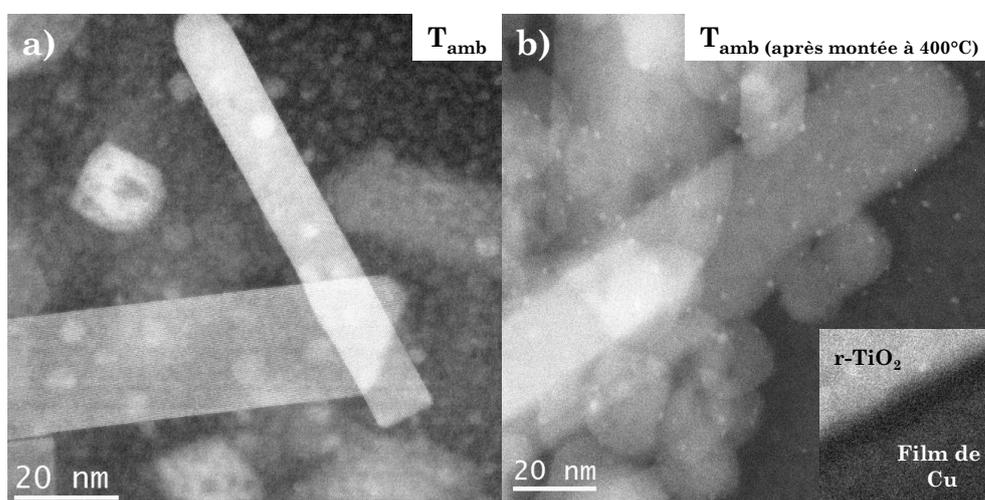


FIGURE 4.17 – Images STEM-HAADF de NPs de Cu brutes de synthèse sur r-TiO₂ (a) à température ambiante, (b) après être monté à 400 °C puis redescendu à la température ambiante. Insert : différence de contraste montrant le film continu de Cu formé sur la membrane de SiN suite au dépôt.

À température ambiante, contrairement à ce que nous avons observé pour les NPs d’Au, les NPs de Cu sont difficilement discernables. Cela peut s’expliquer par le fait que le Cu mouille plus les nanobâtonnets de r-TiO₂, rendant la croissance 3D

de NPs plus difficile à température ambiante. Néanmoins, en leur donnant une impulsion énergétique en chauffant l'échantillon à 400 °C, nous observons la formation de petites NPs de Cu (~ 1 - 2 nm). La différence de contraste visible sur l'insert de la Figure 4.17.b confirme qu'il s'agit bien d'un film continu sur lequel croissent des îlots 3D de Cu, montrant ainsi que le cuivre mouille beaucoup le SiN à température ambiante. Une étude plus détaillée sur le comportement morphologique de NPs de Cu sur r-TiO₂ sous O₂ et H₂ sera présentée dans le chapitre 6.

4.7 NPs bimétalliques Cu-Au supportées

4.7.1 Motivations

Nous venons de voir que la température à laquelle les NPs d'Au et de Cu atteignent leur forme d'équilibre octaédrique tronquée se situe autour de 400 °C. Nous avons également vu qu'à plus haute température sur substrats amorphes, les NPs d'Au et de Cu se défacettent, subissent une transition d'état passant de l'état solide à l'état liquide puis s'évaporent. Le substrat cristallin de r-TiO₂ tend, lui, à stabiliser la forme à l'équilibre (octaèdre tronqué) des NPs à haute température et augmente leur température de fusion.

Il est maintenant intéressant de réitérer les mêmes expériences sur des NPs bimétalliques Cu-Au afin d'étudier les effets d'alliage sur la stabilité morphologique des NPs bimétalliques sur différents supports. Dans un premier temps, nous montrons l'influence du faisceau sur la composition des NPs, en irradiant constamment ces dernières pendant une longue durée. Ces résultats seront comparés aux NPs sous illumination intermittente. Ces étapes sont utiles pour évaluer la stabilité structurale du nanoalliage Cu-Au sous le faisceau et ainsi trouver les conditions d'illumination idéales pour l'étude de cet alliage sous gaz. Enfin nous verrons la stabilité des NPs de CuAu₃ sur un support cristallin de r-TiO₂.

4.7.2 Supports amorphes

4.7.2.1 NPs de CuAu déposées sur SiN sous illumination continue

L'analyse des paramètres de mailles d'une dizaine de NPs a révélé une composition de Cu_{0.48}Au_{0.52}. La Figure 4.18 est une série d'images MET qui présente l'évolution de NPs de CuAu sur SiN irradiées de manière continue avec le faisceau d'électrons pendant près d'une heure. Dès 10 minutes, nous observons l'apparition d'un contraste gris entre les NPs, très visible sur la Figure 4.18.c. De plus, ce contraste gris se cristallise laissant ainsi apercevoir des franges d'interférences visibles sur l'insert de la Figure 4.18.c. L'analyse de ces plans cristallins révèle, dans la plupart des cas, de grands paramètres de mailles, situés entre 4.05 Å qui correspondraient à de l'Au pur, et 4.27 Å qui seraient de l'oxyde de cuivre (cuprite). Ces contrastes semblent apparaître au moment où les NPs coalescent entre-elles pour former des NPs plus grosses. L'analyse de plusieurs NPs après 50 minutes passées sous le faisceau a révélé des paramètres de mailles autour de 4 Å, qui correspondraient d'après la loi de Vegard à des nanoalliages très chargés en Au (CuAu₃). Le même phénomène a été vu sur la membrane de carbone.

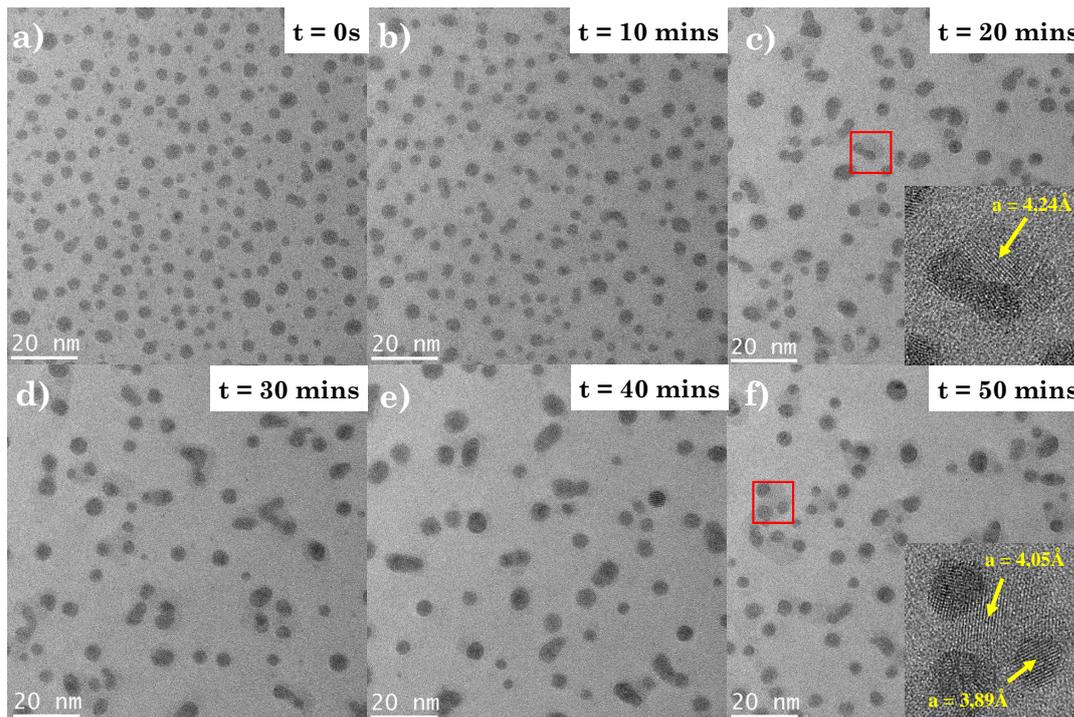


FIGURE 4.18 – (a-f) Série d'images MET de NPs de CuAu sur SiN amorphe à température ambiante en fonction du temps, (grandissement $\times 400k$). La même zone est constamment irradiée par le faisceau. Inserts : zoom sur les NPs encadrées en rouge. Les paramètres de mailles sont indiqués pour les différentes zones pointées en jaune.

La Figure 4.19 montre l'évolution du contraste HRTEM entre deux NPs de CuAu, déposées sur du carbone amorphe, illuminées en continu pendant 66 minutes.

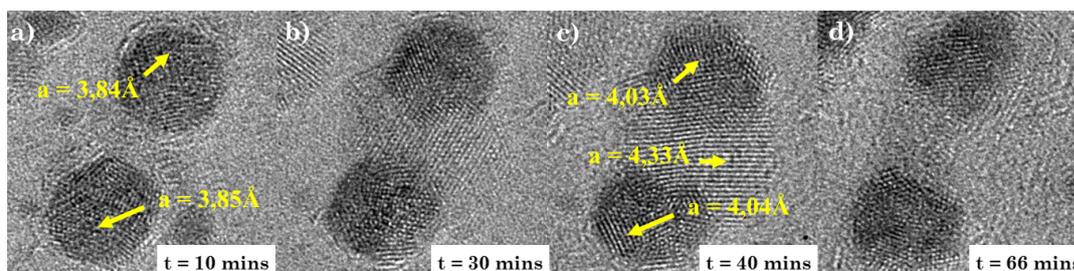


FIGURE 4.19 – Série d'images HRTEM de deux NPs irradiées durant 66 minutes avec le faisceau d'électrons. Les flèches indiquent les valeurs des paramètres de mailles déduits des plans atomiques sur les images.

À l'instant $t = 10$ mins, l'analyse haute résolution des deux NPs dévoile un paramètre de maille de $3,85 \text{ \AA}$ correspondant à la composition stoechiométrique CuAu d'après la loi de Végard (Figure 4.19.a). Après 40 minutes, l'analyse du contraste gris, devenu cristallin, donne un paramètre de maille de $4,33 \text{ \AA}$. Ce grand paramètre de maille est compatible avec celui de la cuprite (Cu_2O). Les deux NPs présentent quant à elles des paramètres de mailles de $4,04 \text{ \AA}$, très proches de celui de l'or pur ($4,08 \text{ \AA}$). Le faisceau d'électron induit donc une démixtion du nanoalliage CuAu, laissant transparaître une formation d'oxyde de cuivre entre les deux NPs, ces dernières se retrouvant très riches en or. Le même phénomène étant observé sur les deux

substrats amorphes, ce phénomène de démixtion induit par le faisceau d'électrons est donc indépendant du substrat.

4.7.2.2 Chauffage de NPs de CuAu/SiN à haute température sous illumination intermittente

L'analyse précédente a permis de démontrer les effets néfastes du faisceau sur les nano-objets. Celui-ci engendre en effet une démixtion de l'alliage. Ici, nous réitérons l'expérience en illuminant les NPs seulement le temps de l'acquisition des images afin de voir si cette technique permet de limiter efficacement les effets du faisceau.

La Figure 4.20 montre une série d'images MET de NPs de CuAu ($\text{Cu}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$) déposées sur SiN amorphe et portées dans le vide du microscope (10^{-7} Torr) à 700°C . Nous constatons que la densité des NPs diminue avec le temps. Ceci est dû à leur évaporation, comme nous pouvons l'observer sur l'insert des Figures 4.20.a-f où est représenté le suivi *in situ* de l'évaporation d'une NP de Cu (encadré en jaune) d'un diamètre initial de 6 nm.

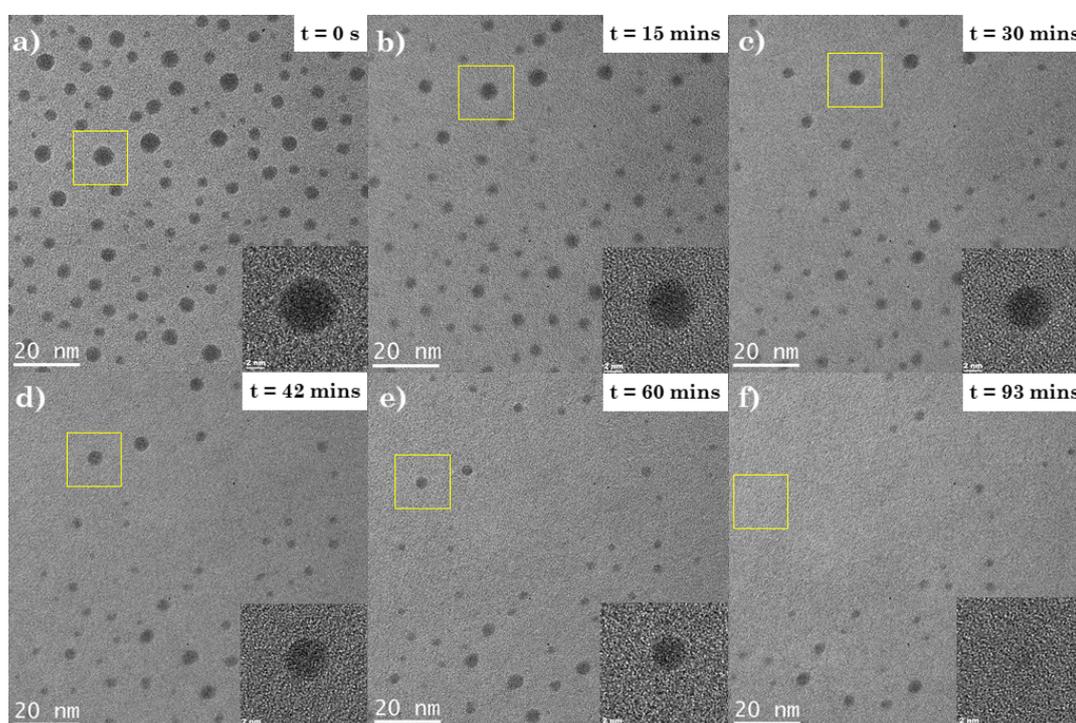


FIGURE 4.20 – Série d'images MET de NPs de CuAu déposées sur SiN amorphe, chauffées à 700°C en fonction du temps. Insert : zoom numérique sur la NP encadrée en jaune.

La Figure 4.21.a présente l'évolution de la température de fusion des NPs de CuAu en fonction de leur diamètre que nous avons tracé avec l'équation 4.13, en prenant pour chaque paramètre, la moyenne pondérée des paramètres de l'or et du cuivre. Ainsi, nous avons $T_0 = 1346$ K, $L = 134,9$ J g $^{-1}$, $\gamma_s = 1,83$ J m 2 , $\gamma_l = 1.45$ J m 2 et $\rho_s = 14\,130$ kg m $^{-3}$. En ligne horizontale est indiquée la température de chauffage de l'expérience, $T = 700^\circ\text{C}$. Nous constatons alors que cette température correspond à la température de fusion de NPs de CuAu de taille ≤ 4.6 nm. La Figure 4.21.b montre la pression de vapeur saturante de NPs de CuAu liquides en fonction de la température, qui correspond donc ici à la température d'ébullition. Pour la tracer, nous avons utilisé l'équation 4.14 avec les paramètres suivants : $A = 5.849$, $B = -16415$,

C et $D = 0$, issues de [141]. En pointillés verts nous avons indiqué la température d'ébullition correspondant à la pression dans la colonne du microscope (10^{-7} Torr). À cette pression, la température d'ébullition est égale 781 °C. Nous ne sommes donc pas loin de cette température, cela explique pourquoi les NPs s'évaporent.

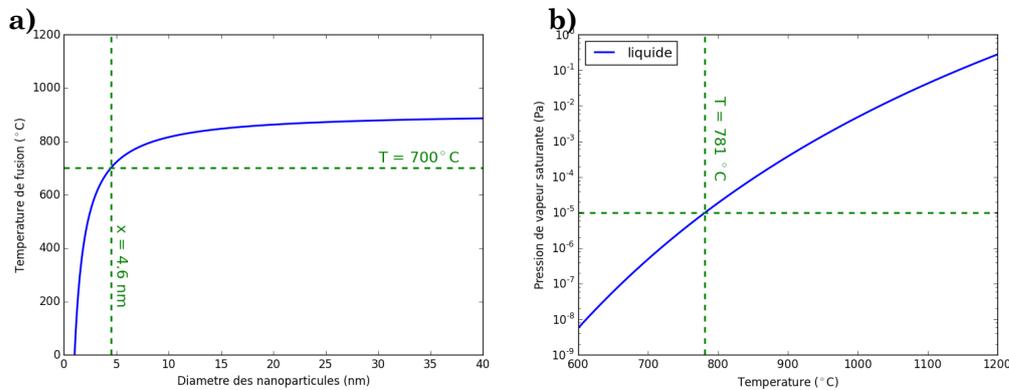


FIGURE 4.21 – (a) Évolution de la température de fusion des NPs de CuAu en fonction de leur diamètre. (b) Évolution de la température d'ébullition en fonction de la pression de vapeur saturante de l'or à l'état liquide.

4.7.3 Support cristallin

4.7.3.1 NPs de CuAu_3 déposées sur r-TiO_2

Dans la section 4.5.2.1, nous avons vu que les NPs d'Au supportées sur r-TiO_2 présentent des formes quelconques à température ambiante dans le vide. Nous avons montré que lorsque nous les chauffons, ces NPs développent des facettes {111} et {100}. À 400 °C, toutes les NPs sont dans leur état d'équilibre et se présentent sous forme octaédrique tronquée. Nous avons voulu réitérer cette expérience avec des NPs de CuAu_3 afin d'analyser les effets d'alliage sur la mobilité et la stabilité morphologique et structurale des NPs bimétalliques supportées sur r-TiO_2 .

La Figure 4.22 est une série d'images STEM-HAADF d'une assemblée de NPs de CuAu_3 supportées sur un nanobâtonnet de r-TiO_2 dans le vide, chauffées à (a) 400 °C, (b) 300 °C, (c) 200 °C, (d) 100 °C et à (e) température ambiante. À 400 °C, l'analyse des images STEM-HAADF en projection des NPs de CuAu_3 montre qu'elles sont délimitées par des facettes {111} et {100}. Bien que toutes les NPs sont dans un axe de zone aléatoire, rendant difficile l'identification de leur morphologie exacte, certaines d'entre-elles confirment la morphologie octaédrique tronquée. Nous avons zoomé sur deux NPs, encadrées en jaune sur la Figure 4.22.a. Ces deux NPs sont dans les épitaxies $\text{CuAu}_3(110)[110]||\text{r-TiO}_2(110)[110]$ et $\text{CuAu}_3(111)[110]||\text{r-TiO}_2(110)[110]$, comme montré sur la Figure 4.22.f. Dans le cas de la NP $\text{CuAu}_3(110)[110]||\text{r-TiO}_2(110)[110]$, à l'aide des relations déduites de la construction de Wulff-Kaishew (décrite dans la section 4.4), nous pouvons remonter au rapport d'anisotropie lié aux facettes {100} et {111}, nous obtenons : $\gamma_{100}/\gamma_{111} = 1,11$. Ce résultat est du même ordre de grandeur que celui obtenu pour les NPs d'Au pur (1,08).

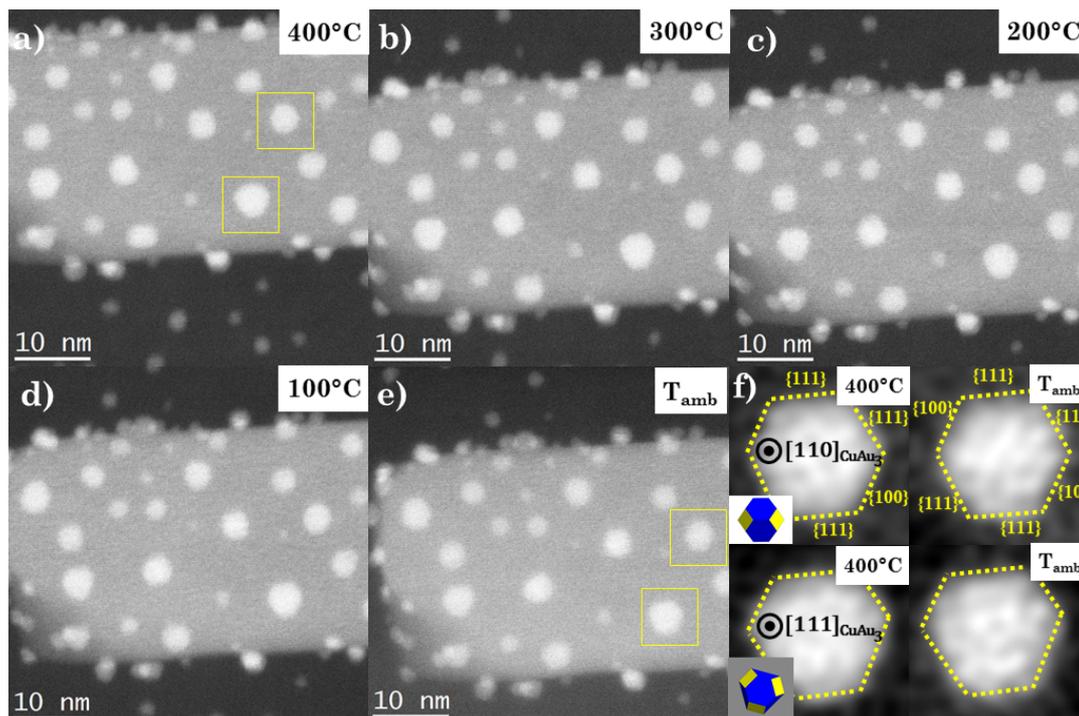


FIGURE 4.22 – Images en STEM-HAADF de NPs de CuAu_3 sur rutile- TiO_2 dans le vide, à (a) 400°C , (b) 300°C , (c) 200°C , (d) 100°C et à (e) température ambiante, (grandissement $\times 5\text{M}$). (f) Zoom numérique sur deux NPs encadrées en jaune entre 400°C et 100°C . Insert : (f) modèle correspondants, obtenus par WulffMaker.

La Figure 4.23 présente des zooms numériques sur des images STEM-HAADF de NPs de CuAu_3 sur le bord des nanobâtonnets de r- TiO_2 , prises à 400°C .

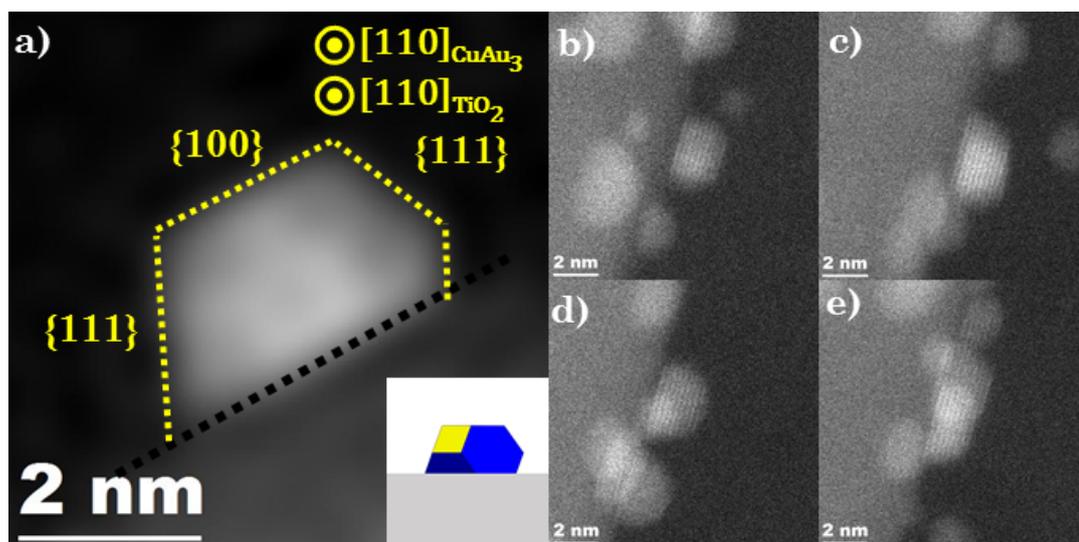


FIGURE 4.23 – (a) Zoom numérique sur une NP de CuAu_3 sur rutile- $\text{TiO}_2(110)$ dans le vide, à 400°C dans l'épitaxie suivante : $\text{CuAu}_3(111)[101]||\text{r-TiO}_2(110)[110]$ (b) Images en HRSTEM-HAADF de NPs de CuAu_3 sur rutile- $\text{TiO}_2(110)$ dans le vide, à 400°C .

À partir de la construction de Wulff-Kaisheiw détaillée dans la section 4.4.2 et de l'équation 4.11, nous pouvons calculer l'énergie d'adhésion liée à la facette {111} sur la NP de la Figure 4.23.a. Ainsi nous trouvons une énergie d'adhésion relative $E_{adh}/\gamma_{111} = 1,28$. En prenant la valeur $\gamma_{111} = 1,283 \text{ Jm}^{-2}$ obtenue par calcul de la densité de charge complète (FCD) issue de [139], nous obtenons une énergie absolue $E_{adh} = 0,99 \text{ Jm}^{-2}$. À notre connaissance, il n'existe pas de mesure d'énergie d'adhésion liée à la facette {111} d'un nanoalliage CuAu₃ dans la littérature. Néanmoins ce résultat est très proche de ce qui a été mesuré pour des NPs d'au pur. En effet, F. Cosandey et T.E Mandey ont estimé que cette énergie d'adhésion est comprise entre 0,92 et 1,02 Jm^{-2} dans le vide et à température ambiante [149].

L'énergie d'adhésion de la surface {111} calculée précédemment correspond à une NP de CuAu₃ à 400 °C. Cette composition a été mesurée à température ambiante sur des NPs brutes de synthèse à température ambiante. Afin de vérifier si nous avons effectivement cette composition à 400 °C, nous analysons les images HRSTEM-HAADF présentées sur les Figures 4.23.b-e. L'analyse des plans interatomiques des 4 NPs nous donne un paramètre de maille moyen de 3,97 Å, qui correspond, d'après la loi de Vegard, à une composition Cu₂₄Au₇₆. Cette composition est en accord avec ce que nous avons obtenu en analysant les images HRTEM de l'échantillon témoin. La température n'a donc aucun effet sur la composition des NPs.

En descendant jusqu'à la température ambiante (Figure 4.22.a-e), nous observons une stabilité de la morphologie des NPs de CuAu₃, comme nous pouvons le voir sur les zooms numériques Figure 4.22.f montrant ainsi que la température n'influe pas sur la morphologie d'équilibre des NPs supportées sur r-TiO₂.

4.8 Conclusion

Les expériences, menées dans le vide, sur les NPs monométalliques d'au et de Cu, et sur les NPs bimétalliques Cu-Au nous ont permis de mieux comprendre leur évolution structurale et morphologique sur les différents supports utilisés. À température ambiante, indépendamment du support, les NPs brutes de synthèse présentent une morphologie quelconque, avec une multitude de facettes. Dès lors que nous les chauffons, la croissance de certaines facettes, les plus stables énergétiquement, est favorisée. Cette croissance mène à des particules à l'équilibre thermodynamique autour de 400 °C qui se traduit par une forme octaédrique tronquée. À haute température ($T > 700 \text{ °C}$) sur substrat de SiN amorphe, les NPs se défactent puis changent d'état, passant de l'état solide à l'état liquide et/ou gazeux. La morphologie octaédrique tronquée est facilement observable sur les NPs d'au et de CuAu₃ présentes sur le bord des nanobâtonnets de r-TiO₂. De plus, cette morphologie d'équilibre est restée stable entre 400 °C et la température ambiante montrant que la température seule n'influe pas sur la morphologie d'équilibres des NPs supportées sur r-TiO₂.

Nous avons aussi observé une démixion des NPs de CuAu₃ sous illumination constante par le faisceau d'électrons. Sous illumination intermittente, les NPs de CuAu₃ restent stables. Les études de ce chapitre ont ainsi établi les conditions d'illumination nécessaires pour mener à bien les expériences *in situ* qui seront présentées dans les chapitres suivants. Elles ont aussi mis en évidence les conditions de chauffage pour l'obtention de NPs à l'état d'équilibre ainsi que les transitions d'états des NPs à haute température. L'évaporation en fonction du temps sera traitée dans le chapitre suivant où nous avons pu, à l'aide d'un modèle basé sur la loi de Kelvin,

déterminer leurs énergie de surface. Dans le chapitre 6, nous verrons comment la morphologie d'équilibre de ces NPs évolue en condition gazeuse.

Chapitre 5

Mesure directe de l'énergie de surface de NPs bimétalliques : un comportement de type Loi de Végard

5.1 Introduction

L'énergie de surface des matériaux est une quantité très importante pour la physique et la chimie car elle entraîne un large éventail de phénomènes tels que la transition de phase, la fusion, l'évaporation et la croissance des cristaux. Pour les nanostructures, ce paramètre est d'autant plus important qu'il contrôle non seulement leur morphologie 3D et leur réactivité vis-à-vis des différents environnements, mais il joue également un rôle essentiel dans la stabilité thermique des nanoparticules (NPs) à haute température [72]. Grâce aux relations de Wulff [150] et de Wulff-Kaishew [151], qui donnent respectivement la forme d'équilibre des cristallites libres et celle des cristallites supportées, des rapports d'énergie de surface pour les facettes à faibles indices de certains métaux ont été déterminés [152, 153]. Cependant, la détermination de la valeur absolue de l'énergie de surface est encore assez difficile à l'échelle nanométrique. Pour les matériaux massifs et micrométriques, plusieurs approches ont été développées pour mesurer des valeurs absolues de ces énergies de surface. Celles-ci sont basées, entre autres, sur la dépendance en température de la forme d'équilibre 3D [154, 155, 156, 157], sur l'étude détaillée de la morphologie d'équilibre 2D et ses fluctuations thermiques [158, 159, 160, 161, 162, 163] ou encore sur une combinaison des deux approches précédentes [164].

Dans le cas des particules nanométriques, Vermaak et ses collaborateurs ont montré que l'énergie de surface et la tension superficielle sont égales pour les NPs sphériques tant que leurs propriétés sont similaires à celles des gouttelettes liquides [165, 166]. Cette approximation est également valable si les taux de déformation peuvent être considérés comme quasi-statiques à haute température. Plusieurs études ont discuté des valeurs de la tension superficielle et des énergies de surface et de l'origine des divergences lorsque celles-ci sont différentes [167, 168, 169, 170, 171]. En particulier, une approche, basée sur l'équation de Kelvin [172] a été développée par Blackman ainsi que Sambles et leurs collaborateurs [173, 174, 175] afin de déterminer les énergies de surface de NPs métalliques liquides et solides en suivant leur cinétique d'évaporation. Plus particulièrement, Sambles et ses collaborateurs, en partant de l'équation de Kelvin qui relie la pression de vapeur à l'équilibre à la courbure de surface de NPs liquides et solides, ont développé un modèle thermodynamique qui permet de prédire le temps d'évaporation de gouttelettes liquide sphériques et de

particules solides, maintenues à température constante. Ainsi, à partir de leur modèle thermodynamique ils ont pu déterminer les énergies de surface moyennes de l'argent solide [174], du plomb liquide [174], et de l'or liquide et solide [175]. Par exemple en suivant l'évaporation de NPs d'Or liquides de diamètres égaux à 40 et 16 nm à des températures respectives de 1043 et 1075 °C sous un vide de 10^{-4} Pa, ils ont déduit une énergie de surface moyenne $\gamma = 1,13 \text{ Jm}^{-2}$. Dans les NPs vérifiant l'équation de Kelvin, une approche étudiant la relation linéaire entre la température d'évaporation et l'inverse de la taille des NPs a permis d'estimer les énergies de surface de NPs liquides d'argent [176] et de sulfate de plomb (II) (PbS) [177].

Une approche alternative pour déterminer les énergies de surface des nanostructures est la simulation basée sur des calculs *ab initio* [178, 179, 180, 139] ou utilisant des potentiels semi-empiriques [181, 182]. Afin d'améliorer la précision des prédictions théoriques, Medasani et ses collaborateurs ont utilisé les deux techniques pour calculer l'énergie de surface de NPs pures d'argent sur une large gamme de tailles de particules [171]. Ainsi, pour des NPs d'Ag variant entre 0,5 et 5,5 nm, ils ont obtenu des énergies de surface variant entre 1,0 et 2,2 Jm^{-2} . Cependant, le cas des NPs bimétalliques à des températures données, qui est beaucoup plus complexe, n'a été que très peu abordé [183]. Takrori et Ayyad ont utilisé des équations thermodynamiques semi-empiriques, basées sur la fraction de liaisons brisées et de la tension de surface de métaux liquides calculée à la température de fusion du métal, qu'ils ont étendues à un système composé de deux éléments pour calculer directement les énergies de surface de nanoalliages. Ainsi pour le système équiatomique CuAu, ils ont obtenu une énergie de surface égale à 1,66 Jm^{-2} .

Dans le chapitre précédent, nous avons vu les conditions de pression et de température sous lesquelles les NPs d'Or, de Cu et de CuAu se trouvaient à l'état liquide. Nous avons également vu que ces dernières s'évaporaient au cours du temps à haute température. Dans ce chapitre, nous étendons l'approche de Sambles [174] pour déterminer expérimentalement les énergies de surface des NPs monométalliques de Cu et d'Or ainsi que des NPs bimétalliques de Cu-Au déposées sur un substrat de nitrure de silicium (SiN) amorphe en observant leur évaporation à haute température dans le vide ($P = 10^{-7}$ Torr) par imagerie de microscopie électronique en transmission (MET) *in situ*. L'ajustement des données MET expérimentales par un modèle macroscopique, basé sur une équation de Kelvin, que nous avons étendue à deux composés bimétalliques, suggère que l'énergie de surface varie linéairement avec la composition des particules dans les nanoalliages Cu-Au liquides. Ce comportement de type loi de Végard est confirmé sur l'ensemble des compositions du nanoalliage Cu-Au à l'état liquide par des simulations effectuées à l'échelle atomique.

Dans un premier temps, après avoir établi l'équation de la cinétique d'évaporation d'une NP monométallique liquide et sphérique, nous présenterons la détermination expérimentale des énergies de surface des NPs monométalliques d'Or et de Cu. Dans un second temps, nous présenterons le modèle thermodynamique étendu à des composés bimétalliques puis nous montrerons les mesures des énergies de surface de NPs de CuAu et de CuAu_3 . Enfin, notre modèle thermodynamique reposant sur certaines hypothèses, nous présenterons des simulations Monte-Carlo, effectuées en collaboration avec H. Amara (CNRS/ONERA) et J. Creuze (ICMMO Orsay), ayant pour but de valider ces hypothèses et de calculer les énergies de surface de différentes compositions du nanoalliage Cu-Au.

5.2 Conditions expérimentales

Les suivis MET *in situ* ont été réalisés à l'aide d'un microscope électronique, corrigé des aberrations sphériques de la lentille objectif, JEOL ARM-200F équipé d'un canon à émission de champ froid fonctionnant à 80 kV et d'une caméra OneView ultrarapide (Gatan) pour l'imagerie MET. Les NPs monométalliques d'Au et de Cu, ainsi que bimétalliques CuAu et CuAu₃ ont été synthétisées par ablation laser pulsé (PLD) dans une chambre sous un vide secondaire poussé de 10^{-7} Torr. Les détails sur la procédure expérimentale pour la synthèse des NPs a été détaillée dans la section 2.2.2.

Ici, l'épaisseur nominale du dépôt de métal pour les quatre échantillons a été fixée à 2 nm et la température du substrat en SiN a été maintenue à 450 °C pendant le dépôt, afin d'obtenir des NPs de forme sphérique de diamètre inférieur à 10 nm lorsqu'elles sont portées à des hautes températures. Comme l'a démontré Prunier durant sa thèse, la composition des NPs bimétalliques Cu-Au fabriquées par PLD est homogène et peut être déterminée à partir des mesures des distances entre les plans réticulaires sur les images en haute résolution (HRTEM) de NPs individuelles. Il a été démontré que le paramètre de maille du nanoalliage Cu-Au obtenu par PLD varie linéairement avec sa composition, suivant ainsi une loi de type Vegard [7]. Dans la présente étude, nous avons déterminé la composition des NPs de Cu-Au sur les images HRTEM à température ambiante. Le dépôt de NP a été effectué directement sur la membrane de SiN, transparente aux électrons, de la E-chip chauffante qui compose la cellule de gaz. Pour exposer les NPs au vide du microscope ($\sim 10^{-7}$ Torr), la membrane SiN de la grande E-chip (placée au dessus de la E-chip chauffante, voir le chapitre 2 section 2.3.7.1) a été retirée. L'évaporation de l'Au, du Cu, ainsi que des nanoalliages CuAu et CuAu₃ sous vide a été étudiée respectivement à 800 °C, 725 °C, 700 °C et 750 °C. Ces températures ont été atteintes à une vitesse de 1 °C s^{-1} . Pendant les rampes de température et le processus d'évaporation, le faisceau d'électrons est coupé, sauf pour l'acquisition des images à intervalles réguliers. De cette manière, nous avons minimisé les effets indésirables du faisceau d'électrons telles que les augmentations locales de la température des zones irradiées et/ou les modifications structurales des NPs qui pourraient accélérer leur évaporation [184].

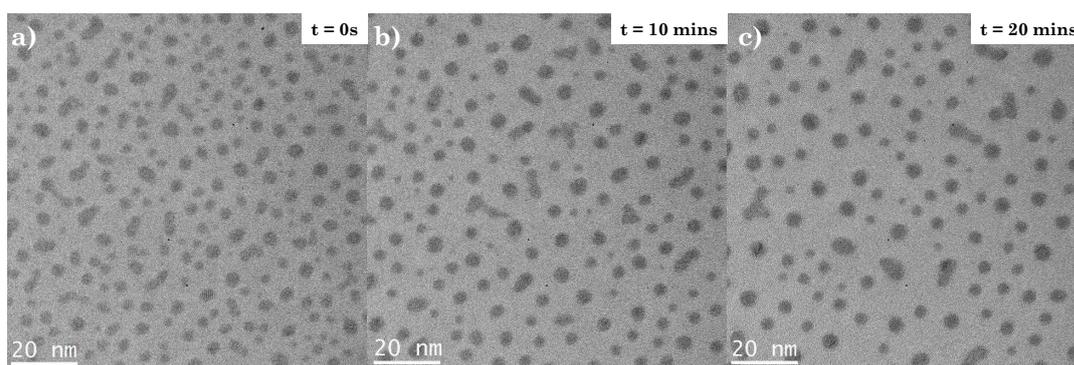


FIGURE 5.1 – Transformation structurale de NPs de CuAu déposées sur une membrane de SiN irradiées en continu avec le faisceau d'électrons (200 kV) à température ambiante à un instant (a) $t = 0$ s, (b) $t = 10$ min, (c) $t = 20$ min. Ces conditions d'illumination activent la mobilité des NPs, celles-ci augmentent leurs tailles via la coalescence et le mûrissement d'Ostwald. Cette augmentation de la taille est accompagnée d'une diminution de la densité des NPs et d'une augmentation de la distance inter-particules.

La Figure 5.1 montre la transformation structurale de NPs de CuAu, déposées sur SiN à température ambiante, induite par une exposition continue à un faisceau d'électrons à 200 kV. Nous observons clairement une augmentation de la taille via le mûrissement d'Ostwald et la coalescence. En parallèle, nous observons une diminution de la densité des NPs et d'une augmentation de la distance inter-particules, entre un instant $t = 0$ s (Figure 5.1.a) et $t = 20$ min (Figure 5.1.c).

La Figure 5.2 montre l'évolution de NPs de CuAu déposées sur une membrane de SiN à 700 °C qui sont exposées cette fois au faisceau d'électrons le temps de l'acquisition de l'image seulement. Comme sous illumination continue, les images ont été acquises à un instant $t = 0$ s (Figure 5.2.a), $t = 10$ mins (Figure 5.2.b) et $t = 20$ min (Figure 5.2.c). Nous observons que la distance interparticule reste constante. La baisse de la densité des NPs est seulement induite par leur évaporation ou sublimation.

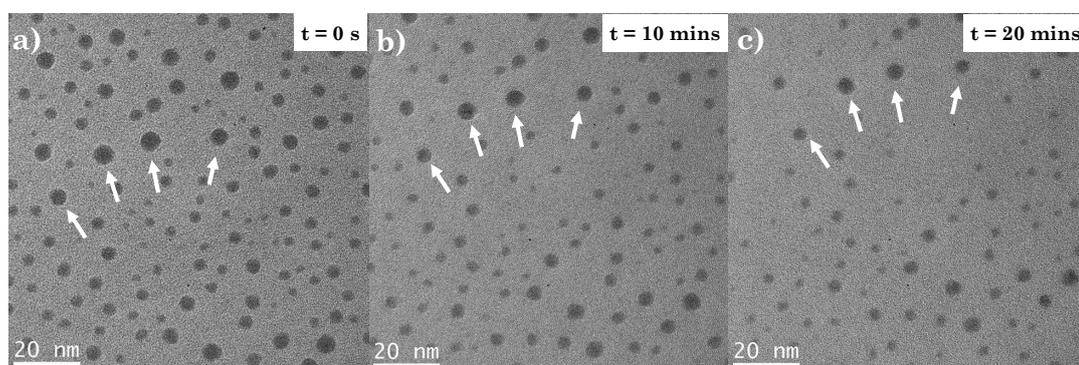


FIGURE 5.2 – Comportement de NPs de CuAu déposées sur une membrane de SiN, chauffées à 700 °C, irradiées seulement le temps de l'acquisition d'image à un instant (a) $t = 0$ s, (b) $t = 10$ mins, (c) $t = 20$ mins. Les NPs restent parfaitement stables sous le faisceau évitant ainsi une quelconque transformation structurale induite par le faisceau. La diminution de la densité des NPs n'est due qu'à l'évaporation ou la sublimation des NPs, induites par le chauffage à haute température.

5.3 Évaporation d'une goutte liquide sphérique composée d'un élément

La structure cristalline des NPs évolue avec la température, en passant de l'état solide à l'état liquide puis gazeux (fusion suivi d'une évaporation) ou bien directement d'un état solide à un état gazeux (sublimation), comme discuté dans le chapitre précédent. Ici, nous nous concentrons sur la cinétique d'évaporation des NPs de rayon inférieur à 3 nm, sous illumination intermittente, qui sont toutes, comme nous l'avons montré dans la section 4.5 pour les NPs d'Au, à l'état liquide à haute température ($T > 700$ °C). Avant de présenter les mesures expérimentales de l'évaporation de NPs monométalliques de Cu et Au, nous nous proposons ici d'introduire le modèle cinétique d'évaporation d'une goutte liquide sphérique composée d'un seul élément. Dans un premier temps nous rappellerons le développement de l'équation de Kelvin, ensuite, en se basant sur l'approche de Sambles et de ses collaborateurs, nous établirons l'équation de la cinétique d'évaporation d'une goutte liquide sphérique composée d'un seul élément.

5.3.1 Équation de Kelvin pour une NP monométallique liquide sphérique

Considérons d'abord l'expression du changement infinitésimal réversible de l'énergie de Gibbs, dG , d'un système ouvert qui contient n moles d'un seul élément en fonction de ses variables naturelles. Nous avons :

$$dG = VdP - SdT + \mu dn \quad (5.1)$$

où μ est le potentiel chimique de l'élément constitutif, P est la pression, T est la température et V le volume du système. Puisque l'énergie libre de Gibbs s'exprime aussi comme :

$$G = \mu n \quad (5.2)$$

dG s'écrit également :

$$dG = \mu dn + nd\mu \quad (5.3)$$

La combinaison des équations (5.1) et (5.3) conduit à la relation de Gibbs-Duhem :

$$nd\mu = VdP - SdT \quad (5.4)$$

Considérons maintenant une nano-gouttelette sphérique liquide (l) en équilibre avec sa phase vapeur (v) à une température T constante. À l'équilibre, nous avons :

$$\mu^l = \mu^v \quad (5.5)$$

qui combinée avec la relation de Gibbs-Duhem donne :

$$\frac{V^v}{n_v} dP^v = \frac{V^l}{n_l} dP^l \quad (5.6)$$

où V^v est le volume total occupé par la vapeur, V^l le volume du liquide, n_v est le nombre de moles de l'élément dans sa phase vapeur et n_l est le nombre de moles dans sa phase liquide.

Pour une gouttelette liquide de rayon r , la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte liquide est donnée par la loi de Laplace [185] (voir Annexe B.1 pour l'établissement de cette loi) :

$$P^l = P^v + \frac{2\gamma}{r} \quad (5.7)$$

où P^l est la pression à l'intérieur de la goutte liquide, P^v est la pression de vapeur sur la surface incurvée de la goutte et γ son énergie de surface, cette dernière étant considérée comme isotrope. En combinant les équations (5.6) et (5.7), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{V^v}{n_v} dP^v &= \frac{V^l}{n_l} dP^l \\ &= \frac{V^l}{n_l} d\left(P^v + \frac{2\gamma}{r}\right) \end{aligned} \quad (5.8)$$

La densité du gaz est très petite devant la densité du liquide. De plus, $\frac{V^v}{n_v} \gg \frac{V^l}{n_l}$. Ainsi l'équation (5.8) devient :

$$\frac{V^v}{n_v} dP^v \approx \frac{V^l}{n_l} d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) \quad (5.9)$$

Si la phase vapeur en équilibre avec la goutte liquide est considérée comme un gaz monoatomique parfait à la température T , alors nous avons :

$$P^v = \frac{n^v RT}{V^v} \quad (5.10)$$

où R est la constante des gaz parfaits. L'équation (5.9) devient donc :

$$\frac{dP^v}{P^v} RT = \frac{V^l}{n_l} d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) \quad (5.11)$$

Si P_∞ est la pression du gaz à l'équilibre avec une surface liquide plane semi-infinie ($r = \infty$), *i.e.* la pression de vapeur saturante de l'élément considéré, et P_r celle du gaz à l'équilibre avec la surface incurvée d'une goutte liquide sphérique de rayon r , alors en intégrant l'équation 5.11, nous avons :

$$\begin{aligned} RT(\ln P_\infty - \ln P_r) &= \frac{V^l}{n_l} \int_r^\infty d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) \\ &= -2\gamma \frac{V^l}{n_l r} \end{aligned} \quad (5.12)$$

Comme $V_l = n_l M / \rho_l$ avec M la masse molaire de l'élément constitutif, et ρ_l sa densité, nous retrouvons l'équation de Kelvin pour une goutte sphérique de rayon r contenant un seul élément :

$$\frac{P_r}{P_\infty} = \exp\left(\frac{2\gamma M}{\rho_l RT r}\right) \quad (5.13)$$

5.3.2 Cinétique d'évaporation d'une goutte liquide sphérique composée d'un seul élément

Considérons l'évaporation d'une goutte liquide sphérique composée toujours d'un seul élément. L'évolution du volume V avec le temps t est donnée par :

$$\frac{dV}{dt} = -4\pi r^2 n' V \quad (5.14)$$

où n' est le nombre de molécules de la goutte quittant la surface de celle-ci par seconde et V le volume atomique correspondant. Puisque,

$$\frac{dV}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) = 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \quad (5.15)$$

l'évolution du rayon de la particule avec le temps est donnée par :

$$\frac{dr}{dt} = -n' V \quad (5.16)$$

À l'équilibre, le nombre de molécules quittant la surface unitaire de la surface de la goutte liquide par seconde est égal aux taux de molécules qui entrent en collision avec la surface unitaire de la surface de la goutte par seconde. Le nombre de molécules, n_c , d'un gaz parfait entrant en collision avec la surface unitaire d'une surface par seconde à une température T est, selon la théorie cinétique, donné par [174] :

$$n_c = \frac{1}{4} n'' \bar{c} \quad (5.17)$$

avec $\bar{c} = (8RT/\pi M)^{\frac{1}{2}}$

où n'' est le nombre de molécules par unité de volume dans la phase vapeur considérée comme idéale. La combinaison des équations (5.16) et (5.17) nous donne alors :

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{1}{4} n'' \bar{c} V \quad (5.18)$$

Comme le volume moléculaire $V = M/\rho_v N_A$, l'équation (5.18) peut être exprimée comme :

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{1}{4} \left[n'' \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{M}{\rho_v N_A} \right] \quad (5.19)$$

où N_A est la constante d'Avogadro et ρ_v la densité de la phase vapeur.

De plus, n'' peut être exprimé en fonction de la pression de vapeur P_r comme

$$n'' = \frac{P_r}{k_B T} \quad (5.20)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

L'expression complète de $\frac{dr}{dt}$ devient donc :

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{P_r}{4k_B T} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{M}{\rho_v N_A} \quad (5.21)$$

$$= -P_r \left(\frac{M}{2\pi\rho_v^2 RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.22)$$

De laquelle nous pouvons en déduire :

$$\left. \frac{dr}{dt} \right|_r = -P_r \left(\frac{M}{2\pi\rho^2 RT} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ pour une goutte de rayon } r$$

$$\left. \frac{dr}{dt} \right|_{\infty} = -P_{\infty} \left(\frac{M}{2\pi\rho^2 RT} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ pour une surface semi-infinie}$$

Des équations précédentes, nous avons :

$$\left. \frac{dr}{dt} \right|_r = \left. \frac{dr}{dt} \right|_{\infty} \frac{P_r}{P_{\infty}} \quad (5.23)$$

qui combiné avec l'équation (5.13) donne :

$$\left. \frac{dr}{dt} \right|_r = \left. \frac{dr}{dt} \right|_{\infty} \exp\left(\frac{2\gamma M}{\rho_l R T r}\right) \quad (5.24)$$

Posons $A = \left. \frac{dr}{dt} \right|_{\infty}$ et $B = \frac{2\gamma M}{RT\rho_l}$. Ainsi,

$$\left. \frac{dr}{dt} \right|_r = A e^{\frac{B}{r}} \quad (5.25)$$

Finalement, en intégrant l'équation 5.25 (voir Annexe B.2), le temps t que met une goutte liquide de rayon r pour s'évaporer complètement à une température T est donné par :

$$t(r) = \frac{B}{A} \left[E_0\left(\frac{B}{r}\right) - E_1\left(\frac{B}{r}\right) \right] \quad (5.26)$$

avec :

$$E_0(x) = \frac{\exp(-x)}{x}$$

$$E_1(x) = \int_x^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y} dy$$

À titre d'exemple, nous avons tracé les courbes d'évaporation de NPs d'Au à 800 °C et donc en phase liquide à l'aide de l'équation 5.26, implémentée dans un code Python que nous avons spécialement développé pour cette analyse. La Figure 5.3 présente les courbes d'évaporation $t(r)$ de NPs d'Au en partant de : (a) un rayon initial différent mais avec la même énergie de surface, (b) un rayon initial donné mais avec des énergies de surface différentes. Nous observons sur la Figure 5.3.a que pour une énergie de surface constante, plus le rayon initial r_0 de la goutte liquide est grand, plus le temps d'évaporation sera long. La Figure 5.3.b nous montre que pour un rayon initial r_0 , plus l'énergie de surface est petite, plus le temps d'évaporation sera long. Ainsi nous voyons clairement que le temps d'évaporation $t(r)$ dépend des deux paramètres que sont l'énergie de surface γ ainsi que le rayon initial r_0 de la NP pris à l'instant t_0 . C'est pourquoi dans la suite, nous ajusterons les données expérimentales d'évaporation des NPs en laissant ces deux paramètres libres.

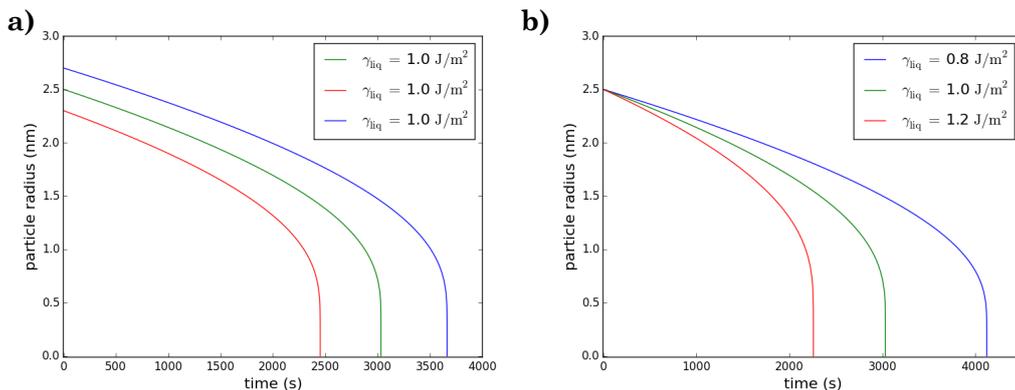


FIGURE 5.3 – (a) Courbes d'évaporation à 800 °C de NPs d'Au en phase liquide de différentes tailles présentant la même énergie de surface γ_{liq} . (b) Courbes d'évaporation à 800 °C de NPs d'Au en phase liquide d'un rayon initial $r_0 = 2,5 \text{ nm}$ pour différentes valeurs d'énergie de surface γ_{liq} .

5.3.3 Suivi de l'évaporation de NPs d'Or liquides

Afin de calculer les énergies de surface de NPs d'Or en appliquant le modèle développé dans la section précédente, nous avons suivi l'évaporation de NPs d'Or liquides de rayon inférieur à 3 nm à une température constante de 800 °C. Cette température étant supérieure à la température de fusion des NPs de cette taille (voir section 4.5), nous sommes donc certains de suivre des NPs à l'état liquide. Les Figures 5.4.a-f comparent les images MET d'un ensemble de NPs d'Or sur SiN à 800 °C à différents instants sur une période de 38 minutes. Nous avons suivi trois NPs de diamètre compris entre 3 et 5 nm, pointées par des flèches. Nous observons que ces trois NPs se sont toutes évaporées au bout de 38 minutes (Figure 5.4.f). L'évolution de leur rayon avec le temps est présenté sur la Figure 5.5. Les incertitudes sur la détermination du rayon de chaque particule à un instant t ont été estimées en mesurant le diamètre des NPs le long de deux directions perpendiculaires dans les images MET en projection. Les données expérimentales ont été ajustées par le modèle théorique de la section précédente avec les paramètres r_0 et γ laissés libres. Ainsi, nous pouvons ex-

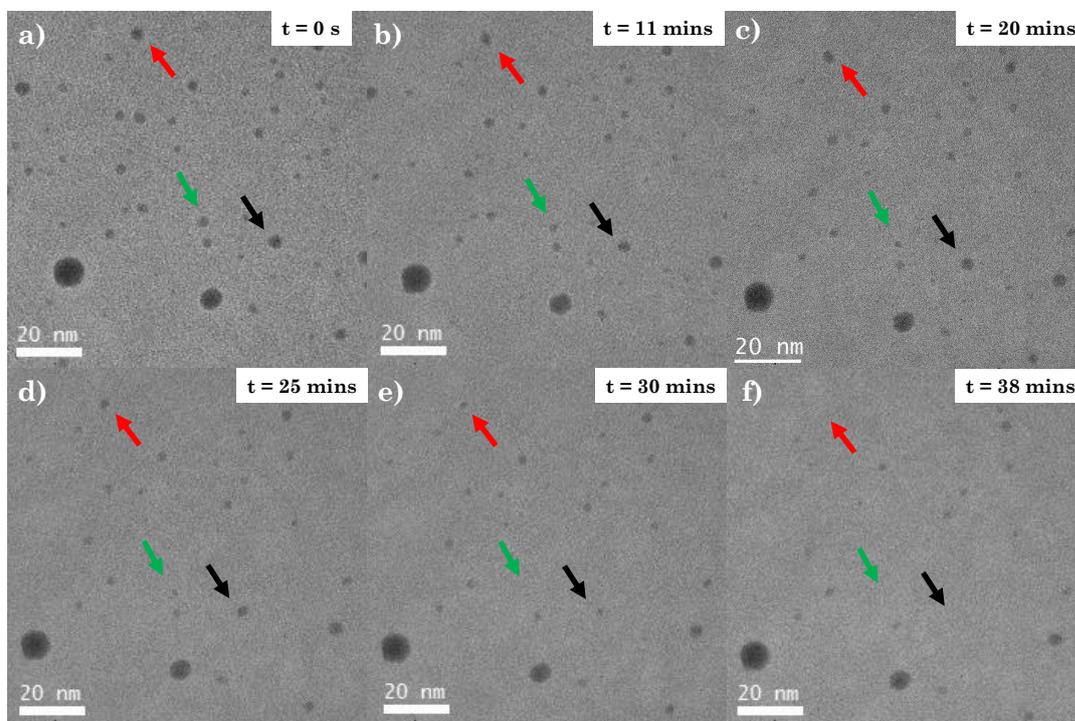


FIGURE 5.4 – (a-f) Images MET du suivi *in situ* de l'évaporation d'un ensemble de NPs d'Or à 800 °C.

traire les énergies de surface des trois NPs d'Or suivies. Nous utilisons les valeurs des paramètres suivantes : densité de l'or à l'état liquide $\rho = 17\,310\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [186], masse molaire $M = 196,9\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [186], pression de vapeur saturante $P_\infty = 1,097\cdot 10^{-6}\text{ Pa}$ [141].

Pour les trois NPs d'Or pointées sur la Figure 5.4, nous trouvons des énergies de surface égales à 1,12, 0,96 et 0,72 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$, ce qui nous donne une énergie de surface moyenne $\gamma = 0,93 \pm 0,23\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$. Ce résultat est en bon accord avec les mesures expérimentales faites par Sambles et ses collaborateurs qui ont suivi la cinétique d'évaporation d'une nanogouttelette d'Or de 9 nm de rayon environ à 1075 °C. Ils

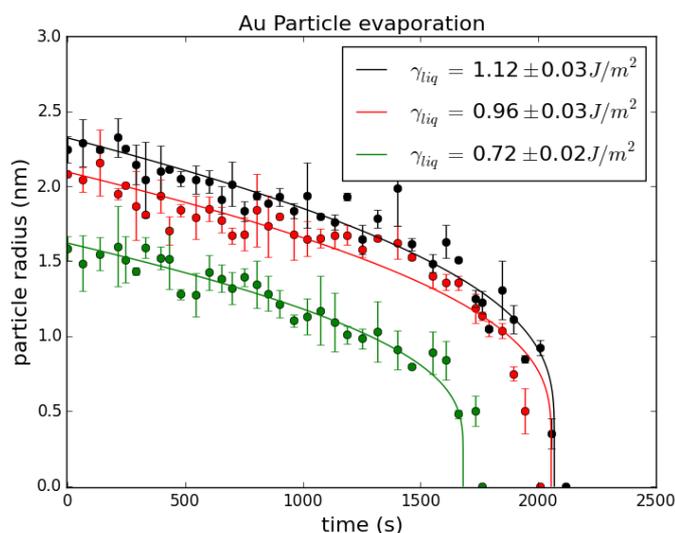


FIGURE 5.5 – Courbes d'évaporation des NPs d'Au en phase liquide à 800 °C en fonction du temps. Les couleurs sont en accord avec les NPs pointées des flèches colorées de la Figure 5.4. Les valeurs de l'énergie de surface extraites des données expérimentales sont données en insert.

ont trouvé une énergie de surface $\gamma = 1,135 \text{ Jm}^{-2}$ [138]. Il est également en bon accord avec les calculs théoriques faits par Aqra et ses collaborateurs au moyen d'un modèle semi-empirique basé sur la fraction de liaisons brisées et la tension de surface de métaux liquides [187]. Pour l'or à l'état liquide, ils ont trouvé une énergie $\gamma = 1,1 \text{ Jm}^{-2}$ qui est très proche de notre résultat expérimental.

5.3.4 Suivi d'évaporation de NPs de Cu en phase liquide

Dans cette partie, nous avons suivi la cinétique d'évaporation de NPs de Cu, de rayons initiaux inférieurs à 3 nm, à une température de 725 °C. Les Figures 5.6.a-d comparent les images MET d'un ensemble de NPs de Cu à 725 °C à différents moments sur une période de 115,5 minutes. Ces images MET montrent que les NPs sont complètement évaporées au cours de cette période. L'évolution du rayon en fonction du temps des trois NPs de Cu que nous avons indiquées par des flèches sur les Figures 5.6.a-d est présentée sur la Figure 5.7. Nous ajustons les données expérimentales de la même façon que pour les NPs d'Au. Les courbes d'ajustement sont tracées par des traits pleins. La mesure sur les trois NPs de Cu en phase liquide nous donne une énergie de surface moyenne égales à $2,03 \pm 0,16 \text{ Jm}^{-2}$. Cette valeur est supérieure à ce que nous trouvons dans la littérature. En effet, plusieurs techniques sont utilisées pour déterminer l'énergie de surface (ou tension de surface) de métaux à l'état liquide. Une des plus communes est la technique de la goutte statique (de l'anglais "sessile drop"). La méthode consiste à placer une goutte liquide sur une surface solide plane. Une image du profil de la goutte est acquise. La forme de la goutte est décrite par l'équation de Laplace [188]. Cette équation n'a pas de solution analytique mais les paramètres présents, dont la tension de surface, sont déterminés directement par l'analyse expérimentale de la forme de la goutte à partir des clichés. Par cette méthode, Novakovic et ses collaborateurs ont mesuré une énergie de surface, pour le Cu liquide, égale à $1,34 \text{ Jm}^{-2}$ à une température de 1100 °C et sous une pression partielle de O_2 de 10^{-6} Pa [189]. De nombreuses valeurs de l'énergie

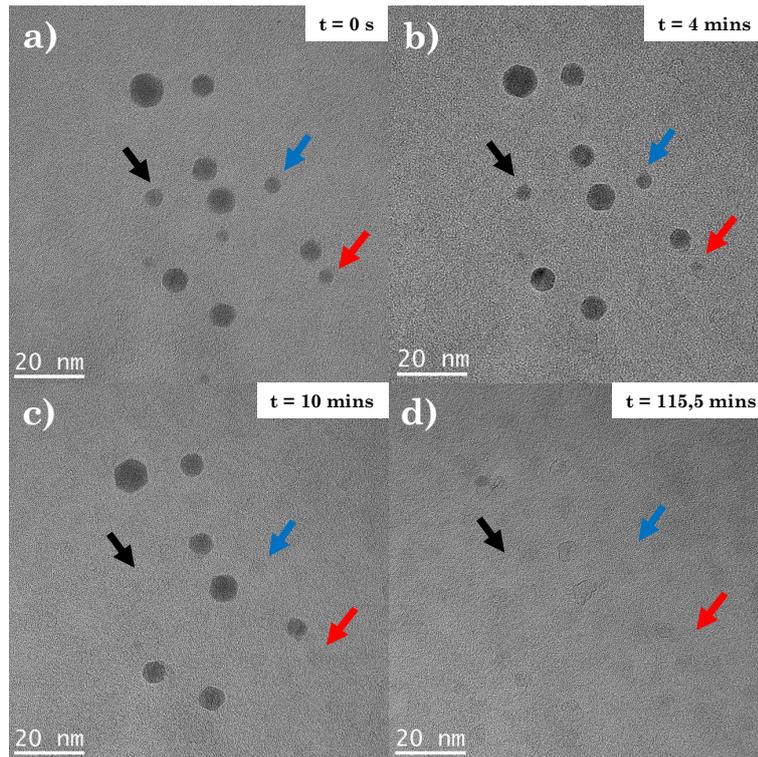


FIGURE 5.6 – (a-d) Images MET du suivi *in situ* de l'évaporation d'un ensemble de NPs de Cu à 725°C.

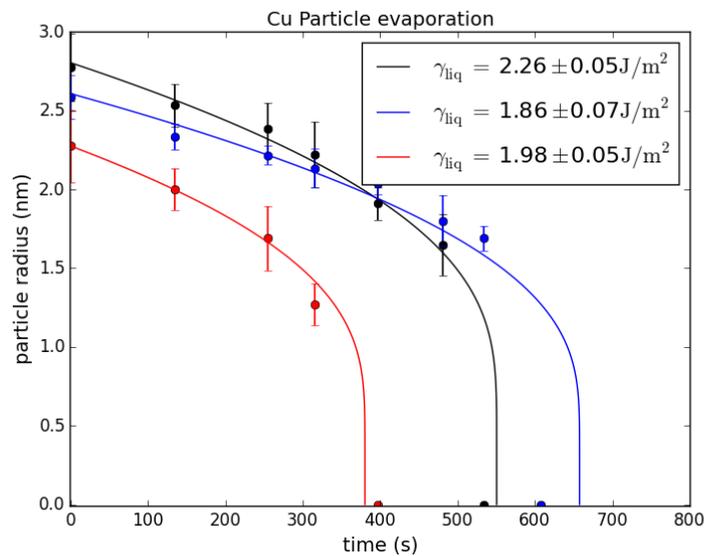


FIGURE 5.7 – Courbes montrant l'évolution du rayon en fonction du temps de trois NP de Cu à 725°C. Les cercles correspondent aux données expérimentales ajustées par le modèle d'évaporation d'un système monocomposé obtenu à partir de l'équation de Kelvin (trait plein). Les valeurs de l'énergie de surface extraites des données expérimentales sont données en insert.

de surface du cuivre liquide mesurée à des températures supérieures ou égales à la

température de fusion de ce métal ($> 1083\text{ }^{\circ}\text{C}$) ont été rapportées dans un article de revue de Keene [190], celle-ci variant entre $1,2$ et $1,4\text{ Jm}^{-2}$. Plusieurs raisons peuvent expliquer l'écart de ces valeurs avec la valeur que nous obtenons dans cette étude. Tout d'abord, il a été montré que l'énergie de surface mesurée par cette méthode diminue avec la température [189]. Cette diminution peut s'exprimer comme [190] :

$$\gamma(T) = \gamma(T_m) - \frac{d\gamma}{dT}(T - T_m) \quad (5.27)$$

avec T la température de chauffage donnée, T_m la température de fusion et γ l'énergie de surface.

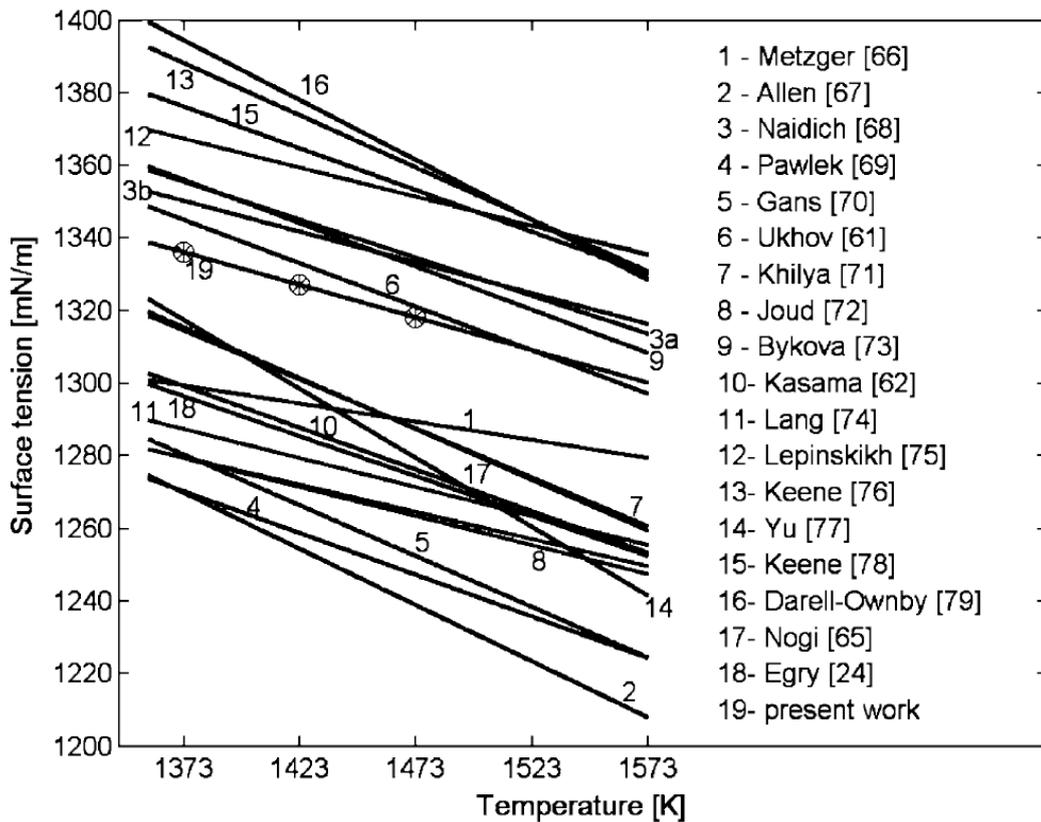


FIGURE 5.8 – Variation de la tension de surface du cuivre liquide en fonction de la température. Tirée de [189].

La Figure 5.8 montre la diminution de la tension de surface de gouttes liquides de Cu avec la température. Notre mesure expérimentale est réalisée à une température bien inférieure ($725\text{ }^{\circ}\text{C}$ soit 998 K) à celles présentées sur la Figure 5.8. Hors, si nous regardons la tendance de l'évolution de l'énergie de surface avec la température, l'énergie de surface est certainement plus grande à notre température. De plus, les mesures d'énergie de surface sont réalisées généralement sur des gouttes de taille millimétrique, sous des conditions de pressions partielles de O_2 variables. Or la tension de surface d'une goutte liquide de Cu varie avec la pression partielle de O_2 et ceci est d'autant plus vrai pour le Cu qui présente une forte affinité avec l'oxygène [191].

Nous verrons toutefois dans la section 5.7.2.2 que l'énergie de surface du Cu

liquide que nous avons mesurée expérimentalement est en bon accord avec des calculs théoriques combinant un potentiel de liaison fortes avec des simulations Monte-Carlo.

5.3.5 Effet de la taille sur la cinétique d'évaporation d'un composé mono-métallique

Dans ce chapitre, nous étudions la cinétique d'évaporation des NPs de rayon inférieur à 3 nm seulement. Néanmoins, il est intéressant de voir la cinétique d'évaporation de NPs de taille supérieure à 3 nm.

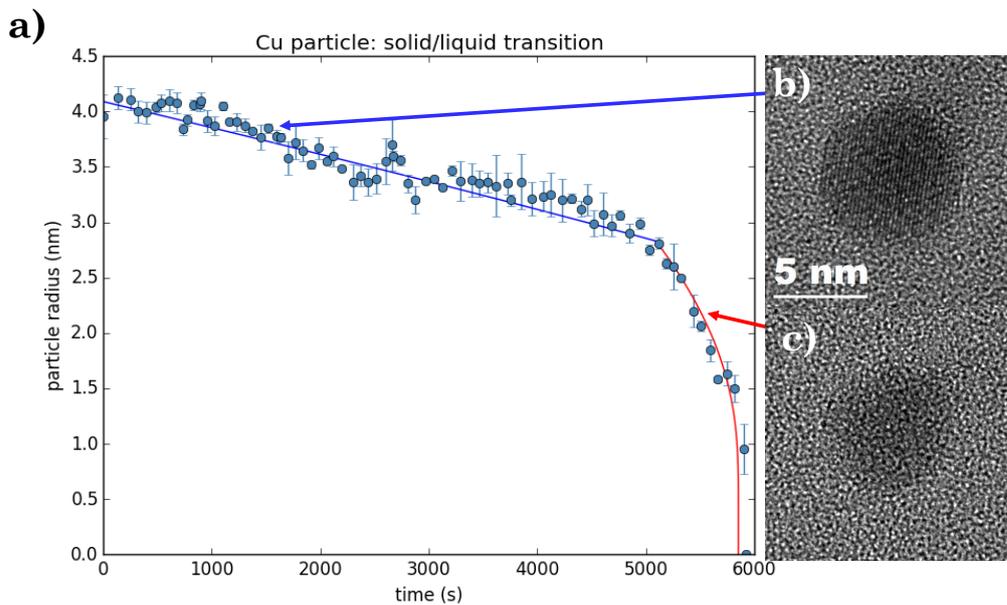


FIGURE 5.9 – (a) Courbe d'évaporation d'une NP de Cu qui subit une transition de phase solide \rightarrow liquide à 725 °C. Images HRTEM de la NP (b) dans sa phase solide, (c) dans sa phase liquide.

La Figure 5.9.a présente la courbe d'évaporation à 725 °C d'une NP de Cu avec un rayon initial $r \approx 4$ nm. En dessous de l'instant $t = 5129$ s, la NP est solide et son taux d'évaporation est presque constant. En effet, la Figure 5.9.b montre une image HRTEM de la NP à instant $t = 1639$ s où l'on distingue des franges d'interférences du Cu(111), confirmant ainsi l'état solide de la NP. Une transition solide-liquide se produit lorsque le taux d'évaporation change brusquement, c'est-à-dire à l'instant $t = 5129$ s, où le rayon de la NP est égal à 2,8 nm. La Figure 5.9.c montre le contraste HRTEM de la NP après cet instant. Nous constatons une absence de frange d'interférences confirmant l'état liquide de la NP. À partir de cet instant, la cinétique d'évaporation de la NP évolue donc comme celle prédite pour une NP liquide. De plus, nous avons montré dans la section 4.6 du chapitre 4 que la température d'ébullition du Cu dans le vide du microscope (10^{-5} Pa) se situe à 762 °C. Comme nous sommes ici en dessous de cette température, la NP subit initialement une sublimation jusqu'à une taille critique ($r \sim 3$ nm). Ensuite, elle change d'état passant de l'état solide à l'état liquide avant de s'évaporer¹.

1. Il y a bien évaporation car nous sommes toujours en dessous de la température d'ébullition.

5.4 Évaporation d'une goutte liquide sphérique composée de deux éléments

Nous venons de montrer qu'en utilisant l'approche de Sambles, basée sur l'équation de Kelvin, nous avons pu, en suivant la cinétique d'évaporation de NPs mono-métalliques liquides à température constante, déterminer leurs énergies de surface. Dans cette section, nous étendons ce modèle à un composé bimétallique afin de déduire les énergies de surface de NPs de composition CuAu et CuAu₃.

5.4.1 Équation de Kelvin pour un composé bimétallique sphérique liquide

Pour un composé bimétallique composé de n_a moles de l'élément a et n_b moles de l'élément b, la différentielle de l'énergie libre de Gibbs est donnée par :

$$dG = VdP - SdT + \mu_a dn_a + \mu_b dn_b \quad (5.28)$$

À une température T donnée (constante), la relation de Gibbs-Duhem se réduit à :

$$n_a d\mu_a + n_b d\mu_b = VdP \quad (5.29)$$

Pour une goutte liquide sphérique composée de deux éléments en équilibre avec leur phase vapeur à une température constante, l'équation (5.29) peut être écrite comme :

$$n_a^v d\mu_a^v + n_b^v d\mu_b^v = V^v dP^v \quad (5.30)$$

et

$$n_a^l d\mu_a^l + n_b^l d\mu_b^l = V^l dP^l \quad (5.31)$$

avec les conditions d'équilibre :

$$\mu_a^v = \mu_a^l \quad (5.32)$$

et

$$\mu_b^v = \mu_b^l \quad (5.33)$$

$\mu_{a,b}^l$ et $\mu_{a,b}^v$ sont les potentiels chimiques de l'élément a et de l'élément b dans leur phase liquide et vapeur respectivement. $n_{a,b}^l$ et $n_{a,b}^v$ sont le nombre de moles de chaque élément dans les deux phases. $V^{v,l}$ est le volume occupé respectivement par la vapeur et le liquide et $P^{v,l}$ sont les pressions totales correspondantes. Si nous introduisons le rapport de composition $\alpha = n_a/n_b$ et que nous supposons que la phase liquide et la phase vapeur ont une composition identique, alors nous avons $\alpha^l = \alpha^v = \alpha$ (cette hypothèse forte sera justifiée dans la section 5.4.2). En exprimant les équations (5.30) et (5.31) en fonction du paramètre α , cela nous donne :

$$n_b^v (\alpha d\mu_a^v + d\mu_b^v) = V^v dP^v \quad (5.34)$$

et

$$n_b^l (\alpha d\mu_a^l + d\mu_b^l) = V^l dP^l \quad (5.35)$$

En appliquant les conditions d'équilibre dans les équations (5.34) et (5.35), cela nous amène à :

$$\frac{V^v}{n_b^v} dP^v = \frac{V^l}{n_b^l} dP^l \quad (5.36)$$

En insérant la relation de Laplace (5.7) dans l'équation (5.36), nous obtenons :

$$\frac{V^v}{n_b^v} dP^v = \frac{V^l}{n_b^l} d\left(P^v + \frac{2\gamma}{r}\right) \quad (5.37)$$

où, γ est cette fois-ci l'énergie de surface d'une goutte liquide contenant deux éléments et de rayon r . Puisque $\frac{V^v}{n_b^v} \gg \frac{V^l}{n_b^l}$, l'équation (5.37) peut être approximée comme :

$$\frac{V^v}{n_b^v} dP^v = \frac{V^l}{n_b^l} d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) \quad (5.38)$$

En appliquant la loi de Dalton de la pression partielle ($PV^v = \sum_i n_i RT$) à la phase vapeur que nous considérons ici comme un mélange idéal de gaz parfaits, nous obtenons :

$$V^v = \frac{(n_a^v + n_b^v)RT}{P^v} = \frac{n_b^v(\alpha + 1)RT}{P^v} \quad (5.39)$$

et l'équation (5.38) se simplifie selon :

$$RT(\alpha + 1) \frac{dP^v}{P^v} = \frac{V^l}{n_b^l} d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) \quad (5.40)$$

L'intégration de cette équation, comme dans la section précédente, nous donne la loi de Kelvin pour une goutte liquide bimétallique de rayon r :

$$\frac{P_r}{P_\infty} = \exp\left(\frac{2\gamma}{(\alpha + 1)RT} \frac{V^l}{n_b^l} \right) \quad (5.41)$$

où P_∞ est la pression de vapeur saturante du gaz binaire. Nous supposons ici que le mélange binaire liquide est idéal, c'est-à-dire que la pression partielle de chaque élément du composé suit la loi de Raoult. Pour un mélange liquide composé de deux éléments a et b , de pression partielle en phase vapeur respectives P_a et P_b et de fractions molaires x_a et x_b , la pression de vapeur totale s'écrit : $P = P_a x_a + P_b x_b$. De plus, en exprimant $\frac{V^l}{n_b^l}$ en fonction de la densité $\rho_{a,b}^l = n_{a,b} M_{a,b} / V^l$ de la phase liquide et les masses molaires M_a et M_b respectivement des composés a et b , puisque nous considérons notre mélange comme idéal, alors la masse totale m_{tot} du mélange s'exprime comme :

$$\begin{aligned} m_{tot} &= n_a M_a + n_b M_b \\ \frac{m_{tot}}{\rho_{a,b}^l} &= \frac{n_a M_a}{\rho_{a,b}^l} + \frac{n_b M_b}{\rho_{a,b}^l} \end{aligned}$$

Or, comme $m_{tot} / \rho_{a,b}^l = V^l$:

$$\frac{V^l}{n_b^l} = \frac{\alpha M_a + M_b}{\rho_{a,b}^l} \quad (5.42)$$

L'équation de Kelvin pour un composé liquide bimétallique s'exprime ainsi comme :

$$\frac{P_r}{P_\infty} = \exp\left(\frac{2\gamma(\alpha M_a + M_b)}{\rho_{a,b}(\alpha + 1)RT r}\right) \quad (5.43)$$

Il est intéressant de remarquer qu'alors que nous pouvions nous attendre à un modèle très complexe, l'équation de Kelvin pour un composé bimétallique repose sur une simple loi de mélange. Le développement de ce modèle a fait l'objet d'une publication dans *Physical Review Letters* en janvier 2018 [74].

5.4.2 Cinétique d'évaporation d'une goutte liquide sphérique composée de deux éléments

Considérons l'évaporation d'une goutte liquide sphérique binaire. L'évolution du volume V avec le temps t est donnée par :

$$\frac{dV}{dt} = -4\pi r^2(n'_a V_a + n'_b V_b) \quad (5.44)$$

où n'_a et n'_b sont le nombre de molécules respectivement de l'élément a et de l'élément b quittant la surface de la goutte par seconde avec V_a et V_b les volumes atomiques correspondants. Puisque :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \quad (5.45)$$

l'évolution du rayon de la particule avec le temps est donnée par :

$$\frac{dr}{dt} = -(n'_a V_a + n'_b V_b) \quad (5.46)$$

À l'équilibre, le nombre de molécules quittant la surface unitaire de la surface de la goutte liquide par seconde est égal aux taux de molécules qui entrent en collision avec la surface unitaire de la surface de la goutte par seconde. Le nombre de molécules, n_c , d'un gaz parfait entrant en collision avec la surface unitaire d'une surface par seconde à une température T est, selon la théorie cinétique, donné par [174] :

$$n_c = \frac{1}{4}n''\bar{c} \quad (5.47)$$

avec $\bar{c} = (8RT/\pi M)^{\frac{1}{2}}$

où n'' est le nombre de molécules par unité de volume dans la phase vapeur considérée comme idéale et M la masse molaire de la phase liquide. Pour une goutte sphérique liquide composée de deux éléments, en équilibre avec sa phase vapeur, l'évolution du rayon de la particule est liée à la collision/évaporation des deux espèces à la surface de la particule. Dans le cas d'un mélange de deux gaz parfaits en équilibre avec la gouttelette, la combinaison des équations (5.46) et (5.47) nous donne :

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{1}{4}\left(n''_a \bar{c}_a V_a + n''_b \bar{c}_b V_b\right) \quad (5.48)$$

où n_a'' et n_b'' sont, respectivement, le nombre de a et b molécules par unité de volume dans le mélange de gaz. L'équation 5.48 s'exprime comme :

$$\frac{dr}{dt} = - \frac{1}{4} \left[n_a'' \left(\frac{8RT}{\pi M_a} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{M_a}{\rho_a N_A} + n_b'' \left(\frac{8RT}{\pi M_b} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{M_b}{\rho_b N_A} \right] \quad (5.49)$$

où N_A est la constante d'Avogadro.

De plus, n_a'' et n_b'' peuvent être exprimés en fonction de la pression de vapeur totale P^v comme :

$$n_a'' = \frac{\alpha P^v}{(\alpha + 1) k_B T} \quad (5.50)$$

et

$$n_b'' = \frac{P^v}{(\alpha + 1) k_B T} \quad (5.51)$$

où $k_B = R/N_A$ est la constante de Boltzmann, avec N_A le nombre d'Avogadro.

En combinant les équation 5.49 - 5.51, l'expression complète de $\frac{dr}{dt}$ devient :

$$\frac{dr}{dt} = - \frac{1}{4} \left[\frac{\alpha P^v}{(\alpha + 1) k_B T} \left(\frac{8RT}{\pi M_a} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{M_a}{\rho_a N_A} + \frac{P^v}{(\alpha + 1) k_B T} \left(\frac{8RT}{\pi M_b} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{M_b}{\rho_b N_A} \right] \quad (5.52)$$

$$= - \frac{P^v}{(\alpha + 1)} \left[\frac{\alpha}{\rho_a} \left(\frac{M_a}{2\pi RT} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{\rho_b} \left(\frac{M_b}{2\pi RT} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5.53)$$

De laquelle nous pouvons en déduire :

$$\left. \frac{dr}{dt} \right|_r = - P^v \frac{\chi(T)}{(1 + \alpha)} \text{ pour une goutte de rayon } r$$

$$\left. \frac{dr}{dt} \right|_{\infty} = - P_{\infty} \frac{\chi(T)}{(1 + \alpha)} \text{ pour une surface semi-infinie}$$

$$\text{avec } \chi(T) = \left[\frac{\alpha}{\rho_a} \left(\frac{M_a}{2\pi RT} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{\rho_b} \left(\frac{M_b}{2\pi RT} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

Des équation précédentes, nous avons :

$$\left. \frac{dr}{dt} \right|_r = \left. \frac{dr}{dt} \right|_{\infty} \frac{P_{\infty}}{P^v} \quad (5.54)$$

qui combiné avec l'équation 5.43 donne :

$$\left. \frac{dr}{dt} \right|_r = \left. \frac{dr}{dt} \right|_{\infty} \exp\left(\frac{2\gamma(\alpha M_a + M_b)}{\rho_{a,b}(\alpha + 1)RT r} \right) \quad (5.55)$$

Notons $A = \left. \frac{dr}{dt} \right|_{\infty}$ et $B = \frac{2\gamma(\alpha M_a + M_b)}{RT(1 + \alpha)\rho_{a,b}}$. Ainsi,

$$\left. \frac{dr}{dt} \right|_r = A e^{\frac{B}{r}} \quad (5.56)$$

Finalement, comme pour les composés monométalliques, le temps t que met une goutte liquide de rayon r pour s'évaporer complètement à une température T est donné par une fonction de la forme :

$$t(r) = \frac{B}{A} \left[E_0\left(\frac{B}{r}\right) - E_1\left(\frac{B}{r}\right) \right] \quad (5.57)$$

avec :

$$E_0(x) = \frac{\exp(-x)}{x}$$

$$E_1(x) = \int_x^\infty \frac{\exp(-y)}{y} dy$$

Il est important de souligner que, contrairement aux monométalliques, ici les paramètres A et B dépendent de la composition du bicomposé via, entre autres, le rapport molaire $\alpha = n_a/n_b$. L'évaporation des NPs bimétalliques varie de manière identique à ce que nous avons vu pour les NPs monométalliques : les deux paramètres fondamentaux qui régissent le temps d'évaporation sont le rayon initial de la NP ainsi que son énergie de surface.

La validité de notre modèle pour ajuster la cinétique d'évaporation de NPs bimétalliques repose donc sur trois hypothèses :

- La phase vapeur du composé bimétallique, qui est à l'équilibre avec sa phase liquide, se comporte comme un mélange de gaz parfaits A et B.
- La phase liquide du composé bimétallique se comporte comme un mélange liquide parfait dont les pressions partielles de chaque composants suivent la loi de Raoult que nous avons exposée précédemment.
- La composition de la phase liquide du nanoalliage ne varie pas durant le processus d'évaporation. Autrement dit, il n'y a pas d'évaporation préférentielle d'un élément A par rapport à un élément B durant l'évaporation d'un composé AB.

La première hypothèse est vraie puisque la pression du gaz est très faible (similaire à la pression dans la colonne du microscope) donc il n'y a pas d'interaction entre les molécules du gaz. La deuxième hypothèse, c'est-à-dire que la NP bimétallique doit être un alliage liquide homogène, sera vérifiée par la modélisation à l'échelle atomique que nous présenterons dans la section 5.7.2.1. Enfin la troisième hypothèse stipule que les probabilités d'évaporation des atomes d'or et de cuivre à la surface de la NP de Cu-Au doivent être très proches. La probabilité d'évaporation d'un atome à la surface d'une NP est proportionnelle à son énergie de cohésion. Les valeurs absolues de l'énergie de cohésion des atomes d'Au et de Cu liquides ont été estimées par Kaptay et ses collaborateurs [192]. Ils ont déterminé des énergies de surface égales à 331,19 kJ/mol et 336,14 kJ/mol respectivement pour Au et Cu. Ces énergies de cohésion étant très proches, les probabilités d'évaporation des atomes d'Au et de Cu dans les nanoalliages Cu-Au liquides sont donc quasi-identiques.

5.4.3 Suivi d'évaporation de NPs de CuAu

Jusqu'à présent, faute de données expérimentales, l'énergie de surface d'un composé bimétallique a été souvent supposée comme un paramètre variant linéairement avec sa composition, c.à.d suivant une loi de type Vegard [72, 71]. Pour le vérifier, nous avons suivi les cinétiques d'évaporation de NPs de CuAu et de CuAu₃. Nous avons ensuite ajusté les courbes d'évaporation avec l'équation 5.57, établie dans la partie précédente.

La Figure 5.10 compare les images MET d'un ensemble de NPs de CuAu à 700 °C à différents instants sur une période de 150 minutes. Ces images MET montrent que les NPs sont complètement évaporées au cours de cette période. Nous avons pointé par les flèches colorées cinq NPs dont nous avons reporté l'évolution de leur rayon en fonction du temps sur la Figure 5.11.

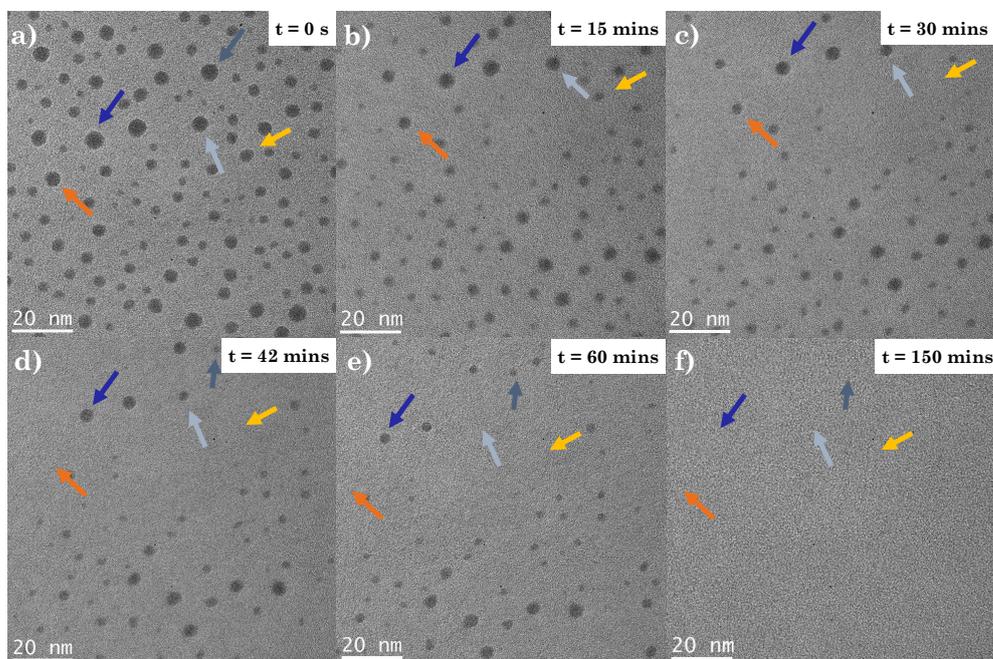


FIGURE 5.10 – Images MET du suivi *in situ* de l'évaporation d'un ensemble de NPs de CuAu à 700 °C.

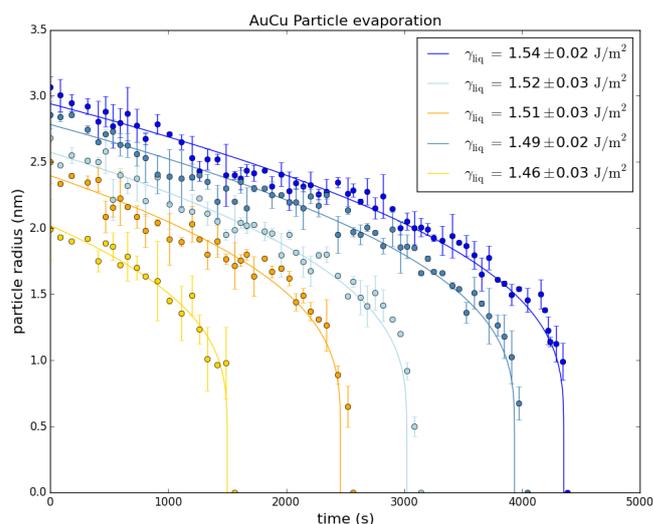


FIGURE 5.11 – Courbes d'évaporations de NPs liquides sphériques de CuAu à 700 °C. Les données expérimentales (cercles) sont ajustées par l'équation de Kelvin que nous avons étendue au système à deux composants (lignes pleines). Les énergies de surface issues de l'ajustement de chaque courbe d'évaporation sont indiquées en insert.

Ces NPs ont toutes un rayon initial inférieur ou égal à 3 nm. Les points expérimentaux ont été ajustés par le modèle basé sur l'équation de Kelvin que nous avons étendu aux nanoalliages (équation 5.57). L'ajustement, qui apparaît en trait plein sur la Figure 5.11, nous a permis de déterminer une énergie de surface moyenne pour les NPs liquides de CuAu égale à $1,530 \pm 0,076 \text{ Jm}^{-2}$. Cette valeur est pratiquement la moyenne pondérée des énergies de surface obtenues pour les NPs monométalliques d'Au et de Cu seules, déterminées dans la section précédente. Par ailleurs, ce résultat est en bon accord avec Takrori et Ayyad qui ont utilisé des équations thermodynamiques semi-empiriques pour calculer l'énergie de surface de nanoalliages Cu-Au. Ils ont obtenu une énergie de surface égale à $1,66 \text{ Jm}^{-2}$ à la composition équiatomique.

5.5 Suivi d'évaporation de NPs de CuAu₃

Nous avons réitéré l'expérience sur des NPs de CuAu₃. La Figure 5.12 montre une série d'images MET du suivi *in situ* de l'évaporation d'un ensemble de NPs de CuAu₃ à 750 °C.

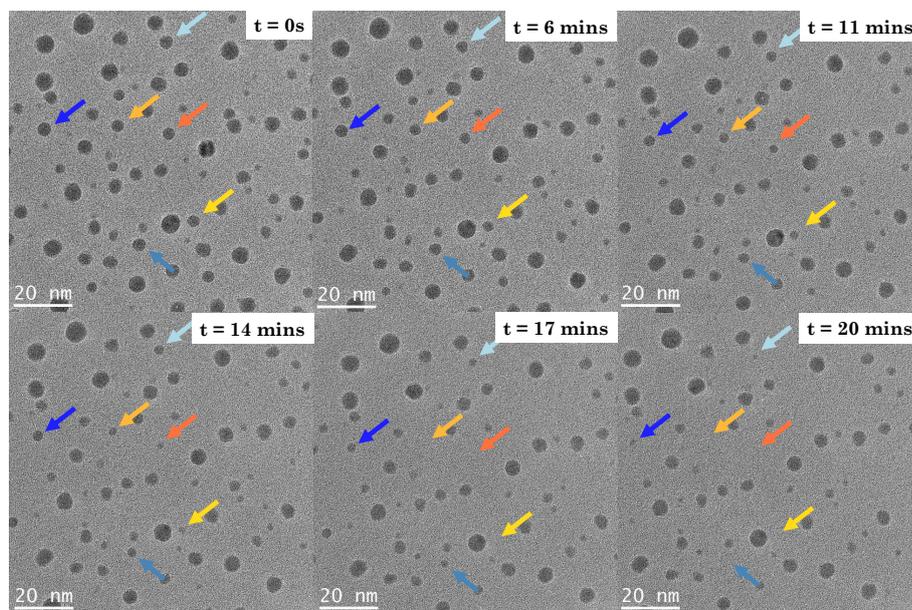


FIGURE 5.12 – Images MET du suivi *in situ* de l'évaporation d'un ensemble de NPs de CuAu₃ à 750 °C.

Les flèches indiquent les NPs de rayons inférieurs à 3 nm dont nous avons suivi la cinétique d'évaporation. Nous observons que les NPs indiquées par les flèches se sont toutes évaporées après 20 minutes, tandis que les NPs plus grosses n'ont que très peu bougé. Les courbes d'évaporations des NPs fléchées sont tracées sur la Figure 5.13. Les données expérimentales ont été ajustées à l'aide de l'équation 5.57, en prenant les paramètres suivants : densité $\rho_{\text{CuAu}_3} = 0,25 \rho_{\text{Cu}} + 0,75 \rho_{\text{Au}} = 14987 \text{ kg m}^{-3}$ [186], pression de vapeur saturante $P_{\infty} = 0,25 P_{\infty_{\text{Cu}}} + 0,75 P_{\infty_{\text{Au}}} = 1,73 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$ [186] et ratio molaire $\alpha = n_{\text{Au}}/n_{\text{Cu}} = 3$. Nous obtenons une énergie de surface moyenne pour les NPs de CuAu₃ égale à $1,230 \pm 0,04 \text{ Jm}^{-2}$ à partir de la mesure sur six NPs.

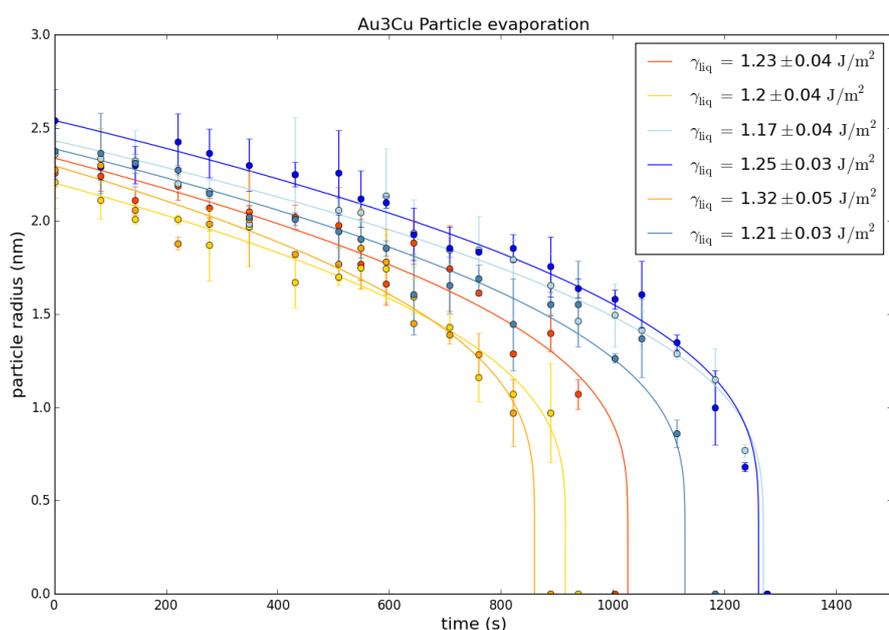


FIGURE 5.13 – Évolution du rayon d'un ensemble de NPs de CuAu₃ à 750 °C en fonction du temps (cercles). Traits pleins : ajustement théorique par l'équation 5.26.

5.5.1 Conclusion intermédiaire

Cette étude nous a permis de mesurer les énergies de surface de NPs monométalliques (Au,Cu) et bimétalliques (CuAu, CuAu₃) en ajustant les données issues de leur cinétique d'évaporation avec un modèle thermodynamique basé sur l'équation de Kelvin, que nous avons étendu aux alliages bimétalliques.

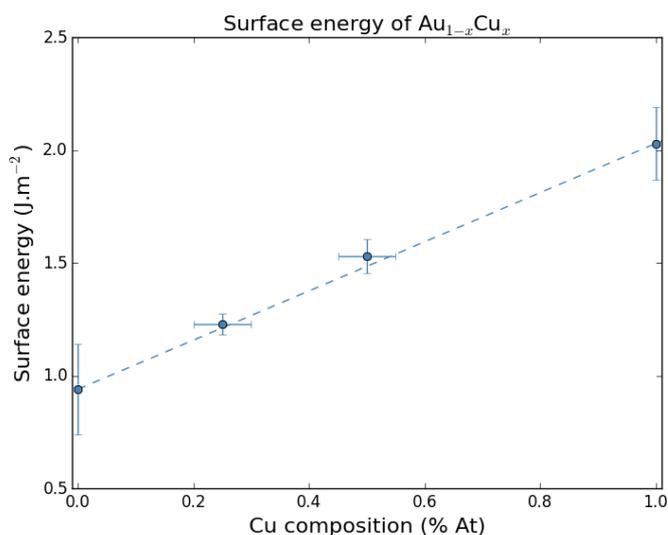


FIGURE 5.14 – Variation de l'énergie de surface des systèmes Cu_xAu_{1-x} à l'état liquide en fonction de la composition en Cu. La ligne en pointillés est un ajustement linéaire des données expérimentales.

Les différentes valeurs de l'énergie de surface mesurées expérimentalement sur les NPs ont été rapportées sur la Figure 5.14. Celle-ci montre l'évolution de l'énergie de surface du nanoalliage Cu-Au en fonction de sa composition. Nous avons ajusté ces énergies de surface avec une loi linéaire tracée en pointillés. Ainsi, la détermination des valeurs absolues de l'énergie de surface des NPs monométalliques et bimétalliques suggère que l'énergie de surface pour le nanoalliage Cu-Au varie suivant un comportement de type loi de Végard, c'est-à-dire qu'elle varie linéairement avec sa composition.

Ce travail constitue la première mesure expérimentale de l'énergie de surface de NPs bimétalliques Cu-Au. C'est aussi la première vérification expérimentale que les énergies de surface d'un nanoalliage bimétallique suivent une loi de type Végard.

5.6 Effets de forme sur l'énergie de surface de NPs liquides sphériques

Il n'y a pas de preuve directe de la forme exacte des NPs étudiées dans ce chapitre, puisque les images MET ne donnent que leur projection bidimensionnelle perpendiculaire au substrat. Cependant, les NPs sont très probablement plus grandes qu'un hémisphère de sorte que le rayon mesuré expérimentalement (dans le plan du substrat) est égal au rayon de courbure qui est utilisé dans l'équation de Kelvin. En effet, les NPs d'au, de Cu et de Cu-Au sont faiblement liées au support de SiN en raison de la nature hydrophobe de ce dernier. Cette hydrophobicité augmente dès lors que nous chauffons le support de SiN, enlevant ainsi l'humidité résiduelle sur celui-ci. Comme l'adhésion du métal est diminuée, les angles de contact entre le substrat et la particule métallique devraient être proches de 180° à des températures supérieures à 700°C . Naka et ses collaborateurs ont mesuré les angles de contact

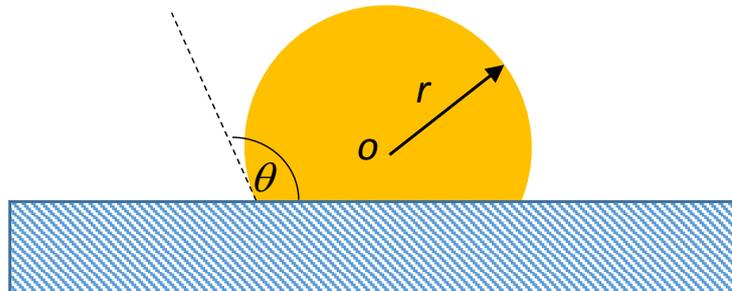


FIGURE 5.15 – Schéma d'une NP tronquée avec un angle de contact particule-substrat $\theta > 110^\circ$.

de NPs de cuivre sur une membrane de Si_3N_4 en fonction de la température. Pour cela, ils ont déposé les NPs sur un substrat de Si_3N_4 de 15 mm d'épaisseur, puis chauffé celles-ci sous un vide de $1,33 \cdot 10^{-3}$ Pa ($1 \cdot 10^{-5}$ Torr). Les microgouttelettes sphériques ont ensuite été photographiées, et les angles ont été mesurés simplement à l'aide d'un rapporteur. Ils ont montré alors qu'à des températures supérieures à 1000° , les NPs de Cu présentent un faible mouillage, avec un angle de contact autour de 130° [136]. À titre d'exemple, la Figure 5.15 présente un schéma d'une NP tronquée avec un angle de contact particule-substrat égale à $\sim 115^\circ$. Les effets de la non-sphéricité de NPs monométalliques sur leur cinétique d'évaporation ont été étudiés par Sambles et ses collaborateurs en 1970 [174]. Lorsque la troncature est plus

grande ou égale à un hémisphère, comme dans nos expériences, Sambles a montré que la variation maximale du taux d'évaporation causée par la non-sphéricité d'une NP, comparée à une NP parfaitement sphérique, est de 12 %.

Nous avons étendu cette analyse à des NPs liquides bimétalliques. Lorsque nous considérons une particule bimétallique de rayon r présentant un angle de contact $\theta > \pi/2$ avec le substrat, les expressions de la loi de Kelvin (équation 5.43) et du taux d'évaporation de la particule (équation 5.55) sont modifiées ainsi :

$$\frac{P_r}{P_\infty} = \exp\left(\frac{2\gamma(\alpha M_a + M_b)}{\rho_{a,b}(\alpha + 1)RT r} L\right)$$

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{P^v}{(\alpha + 1)} \left(\frac{\alpha}{\rho_a} \left(\frac{M_a}{2\pi RT} \right)^2 + \frac{1}{\rho_b} \left(\frac{M_b}{2\pi RT} \right)^2 \right) L$$

avec L un facteur géométrique décrivant la troncature de la NP par le substrat et qui s'exprime par :

$$L = \frac{2(1 - \cos\theta)}{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta} \quad (5.58)$$

La Figure 5.16 montre la variation du facteur L lorsque la forme de la particule varie d'un hémisphère ($\theta = \pi/2$) à une sphère parfaite ($\theta = \pi$) que nous avons tracée en utilisant l'équation 5.58. La variation moyenne du taux d'évaporation lorsque

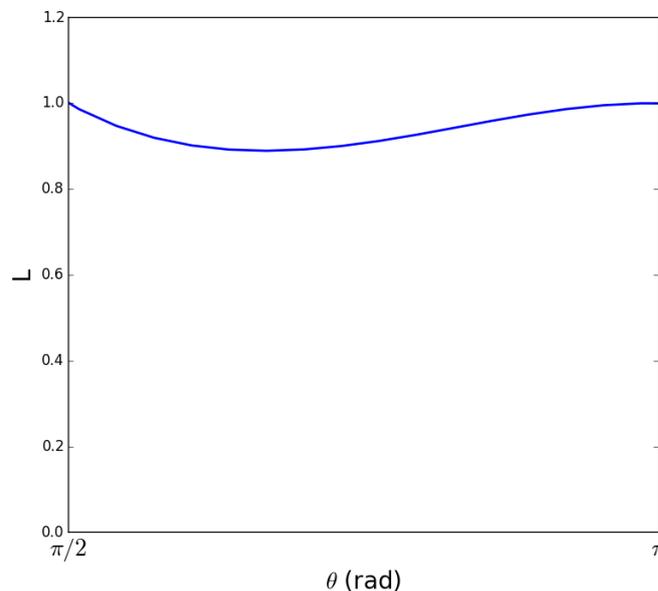


FIGURE 5.16 – Variation de L en fonction de l'angle de contact θ pour une particule plus grande qu'un hémisphère.

la forme des NPs dévie d'une sphère est de 6 %. Ceci correspond à une correction des énergies de surface de 0,06 eV, 0,13 eV et 0,12 eV, pour les NPs d'Au, de Cu et de CuAu respectivement. Ces corrections sont comprises dans les incertitudes des énergies de surface de notre modèle, montrant ainsi qu'il n'y a pas d'influence majeure de la forme d'une NP liquide sur son énergie de surface tant que la NP est plus grande qu'un hémisphère.

5.7 Simulations

Le modèle thermodynamique, basé sur l'équation de Kelvin, que nous avons étendu aux composés binaires repose sur l'hypothèse que les NPs bimétalliques sont des mélanges liquides homogènes d'Au et de Cu, c'est-à-dire ne présentant aucune forme de ségrégation (structure Janus et/ou en coeur-coquille). Afin de valider cette hypothèse, il est nécessaire d'effectuer des calculs théoriques dans le but d'obtenir une description détaillée, à l'échelle atomique, des alliages Cu-Au et d'étudier leurs propriétés thermodynamiques, et ce, sur toute la gamme de concentration allant du Cu pur à l'Au pur. De plus, les calculs permettent de valider notre modèle thermodynamique qui est un modèle macroscopique par une description à l'échelle microscopique.

Pour cela, nous avons effectué, en collaboration avec H. Amara (LEM - ONERA/-CNRS) et J. Creuze (LEMHE - ICMMO) des simulations Monte-Carlo (MC) dans l'ensemble canonique (avec des concentrations fixes). Cette approche, contrairement à d'autres trouvées dans la littérature [6, 183, 193], permet d'effectuer une étude thermodynamique sur un large spectre de température ($0 < T < 1700$ °C) pour l'ensemble des compositions du nanoalliage à l'échelle atomique. Dans ce contexte, nous avons développé un potentiel interatomique spécifique à N corps dérivé de l'approximation du second moment de la densité d'états électroniques (TB-SMA) [194, 195, 196] qui est parfaitement adapté pour traiter de grands systèmes (~ 1000 - 10000 atomes) similaires à ceux observés expérimentalement. La précision des modèles TB-SMA dépend essentiellement de la validité des paramètres sur lesquelles les potentiels sont ajustés. Pour les éléments purs, ces paramètres sont obtenus en ajustant plusieurs grandeurs physiques issues de l'état massif (paramètres de mailles, énergies de cohésions, constantes élastiques). Il est important de noter que l'ajustement des paramètres TB-SMA aux énergies de cohésions expérimentales conduit à une sous-estimation (\sim un facteur 2) des énergies de surfaces, cet artéfact est connu dans la littérature [197]. Néanmoins, ces écarts ne nous empêchent pas de décrire qualitativement les propriétés structurales des alliages Cu-Au, comme nous le verrons par la suite. Par ailleurs, pour le système Cu-Au, le potentiel a été adapté à la fois aux calculs DFT [198] et au diagramme de phase expérimental [5], en particulier aux températures expérimentales de transition ordre / désordre. Ce potentiel TB-SMA est ensuite implémenté dans un code MC pour relaxer les structures à des températures finies [199].

Dans un premier temps, nous décrirons brièvement le potentiel inter-atomique TB-SMA, puis nous présenterons les résultats des simulations MC effectuées sur des NPs de Cu-Au de différentes compositions et à différentes températures ainsi que sur des tranches de CuAu à partir desquels des énergies de surface ont été calculées. Enfin, nous comparerons les énergies de surfaces obtenues à partir de ces calculs aux valeurs obtenues expérimentalement.

5.7.1 Potentiel interatomique TB-SMA

Dans cette étude, l'interaction entre les atomes d'Au et de Cu est traitée à l'aide de potentiels interatomiques à N corps dérivés de l'approximation du second moment d'un modèle de liaisons fortes [195, 196].

L'énergie totale d'un atome n est divisée en deux parties, un terme de structure de bande qui décrit la formation d'une bande d'énergie lorsque les atomes sont assemblés et un terme répulsif qui rend compte des répulsions ioniques et électroniques : $E_{tot}^n = E_{band}^n + E_{rep}^n$. L'énergie totale du système, E_{tot} , s'écrit alors

$E_{tot} = \sum_{natoms} E_{tot}^n$. L'énergie de bande, E_{band}^n est donnée par :

$$E_{band}^n = -\sqrt{\sum_{m \neq n} \zeta_{ij}^2 \exp \left[-2q_{ij} \left(\frac{r_{nm}}{r_{ij}^0} - 1 \right) \right]} \quad (5.59)$$

et la contribution répulsive, E_{rep}^n , est simplement choisie comme un terme d'interaction de paires de type Born-Mayer :

$$E_{rep}^n = \sum_{m \neq n} A_{ij} \exp \left[-2q_{ij} \left(\frac{r_{nm}}{r_{ij}^0} - 1 \right) \right] \quad (5.60)$$

avec r_{ii}^0 (respectivement r_{jj}^0) correspondant à la distance d'équilibre entre les premiers voisins dans le métal pur i (respectivement j), $r_{ij}^0 = \frac{r_{ii}^0 + r_{jj}^0}{2}$ et ζ_{ij} étant l'intégral de saut effectif entre les atomes i et j . Les paramètres (A_{ij} , ζ_{ij} , q_{ij} et p_{ij}) utilisés dans cette étude sont ajustés pour reproduire plusieurs propriétés physique de l'état massif du système étudié.

Les valeurs des paramètres utilisées pour les systèmes purs sont présentées dans le tableau 5.1.

	ζ_{ij} (eV)	A_{ij} (eV)	p_{ij}	q_{ij}
Au-Au	1,802	0,206	10,95	4,02
Cu-Cu	1,288	0,094	11,06	2,46
Au-Cu	1,615	0,143	10,68	3,24

TABLE 5.1 – Paramètres des potentiels interatomiques utilisés pour le système Cu-Au.

Pour les éléments purs, les paramètres sont obtenus en ajustant les valeurs expérimentales du paramètre de maille, de l'énergie de cohésion et des modules d'élasticité (module de l'état massif et les deux modules de cisaillement) pour la structure cubique face centrée (CFC) comme le montre le tableau 5.2.

	Lattice parameter	Cohesive energy	B	C'	C ₄₄	γ_{100}	γ_{111}
Au	4,08 (4,08)	-3,81 (-3,81)	166 (166)	16 (16)	45 (45)	0,30 (0,78)	0,22 (0,68)
Cu	3,62 (3,62)	-3,50 (-3,50)	142 (142)	24 (26)	75 (75)	0,48 (0,73)	0,39 (0,63)

TABLE 5.2 – Pour les éléments purs Cu et Au (structure CFC), comparaison du modèle SMA avec les données expérimentales (paramètres de mailles (Å) [200], énergies de cohésion (eV/at) [200], paramètre élastique (GPa) [201], et énergies de surfaces (eV/at) [202]) indiquées entre parenthèses.

Pour le système Cu-Au, le potentiel a été adapté au diagramme de phase expérimental de l'état massif [5], afin de respecter les températures de transition ordre / désordre [203] puisque cette étude est principalement focalisée sur la description du nanoalliage dans l'état liquide.

Dans ce système, nous savons qu'il existe trois phases ordonnées à basse température, correspondant aux concentrations stoechiométriques CuAu_3 , CuAu , et Cu_3Au .

	CuAu ₃ L1 ₂	AuCu L1 ₀	Cu ₃ Au L1 ₂
expérimental	407	427	197
SMA	397	417	137

TABLE 5.3 – Comparaison du modèle TB-SMA avec les températures de transition ordre / désordre expérimentales [203]. Les valeurs sont en degrés Celsius.

La phase ordonnée de CuAu est du type L1₀. CuAu₃ et Cu₃Au sont toutes les deux de type L1₂ de symétrie cubique (voir chapitre 1). Les températures de transition ordre / désordre qui en résultent, résumées dans le tableau 5.3, sont en accord avec les données expérimentales. Il est à noter que les enthalpies de formation de ces structures à 0 K prédites par le modèle SMA sont légèrement surestimées. Ce n'est pas si surprenant puisque nous avons fait le choix d'ajuster les paramètres sur les propriétés physiques à des températures données qui correspondent aux conditions proches des expériences présentées dans cette étude.

5.7.2 Simulations Monte Carlo

Dans l'ensemble canonique, les essais MC sont de deux types : (i) déplacements aléatoires d'atomes choisis au hasard, (ii) échanges entre deux atomes choisis au hasard d'espèces différentes. Par ailleurs, dans le cas d'un système présentant des conditions aux limites périodiques, des essais de relaxations de la boîte sont également effectués.

Un algorithme Metropolis standard est utilisé [199] et les moyennes sont évaluées sur des nombres de pas (MC macrosteps) de 10⁶, largement suffisant pour atteindre l'équilibre. Un MC macrostep correspond à N propositions de changement chimique et N propositions de déplacement atomique aléatoire, N étant le nombre total d'atomes du système considéré.

5.7.2.1 Propriétés physiques de NPs CuAu : effets de taille et de composition

Dans un premier temps, nous nous concentrons sur les NPs liquides pour étudier leurs propriétés structurales (états physiques et chimiques) en utilisant des simulations MC à différentes températures.

La Figure 5.17 présente les états physiques de (a) NP de CuAu à 300 K et 1900 K, (b) NP de Cu₃Au à 1900 K et (c) NP de CuAu₃ à 1900 K. Dans le premier cas, une NP contenant 5800 atomes et proche des conditions expérimentales (rayon autour de 3 nm) est considérée. Il est intéressant de remarquer qu'une analyse visuelle ne montre aucun effet de ségrégation à l'état liquide. Ceci est confirmé de manière plus quantitative avec l'analyse des profils de densité le long du rayon des NPs représentés sur les graphiques de la Figure 5.17.a. En revanche, à basse température, le système est solide avec un faible effet de ségrégation de l'Au à la surface. La Figure 5.17.b présente le cas des NPs liquides contenant 560 atomes à deux concentrations différentes, Cu₃Au et CuAu₃ à 1900 K. Tout comme pour CuAu, nous n'observons aucun effet de ségrégation à l'état liquide. En effet, l'analyse des profils de densité le long du rayon des NPs montre que indépendamment de la composition, nous obtenons un alliage désordonné homogène. De plus, ces NPs (560 atomes) sont beaucoup plus petites que celles du CuAu (5800 atomes), nous permettant ainsi de montrer qu'il n'y a aucun effet de taille sur la ségrégation de l'Au et du Cu dans les NPs à l'état liquide.

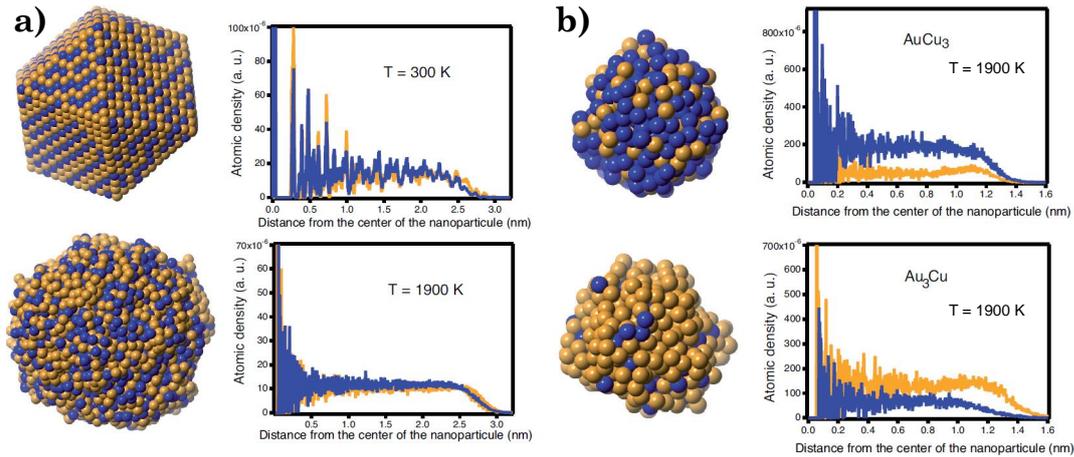


FIGURE 5.17 – (a) (gauche) Configurations d'équilibre de NPs de CuAu contenant 5800 atomes (diamètres ~ 6 nm) calculées par simulations MC à 300 K et 1900 K. (droite) Profils de densité le long du rayon de la NP. (b) Configurations d'équilibre de NPs de Cu_3Au and CuAu_3 contenant 560 atoms (diamètres ~ 3 nm) calculées par simulations MC à 1900 K. (droite) Profils de densité le long du rayon de la NP. (orange : Au, bleu : Cu)

Le calcul de l'énergie de surface en fonction de la composition du composé est donc pertinente car un alliage désordonné est formé à la surface de la NP. Toutefois, la détermination de l'énergie de surface d'une NP peut dépendre de l'objet considéré et donc rendre délicat le calcul de l'énergie de surface par des simulations atomiques. Pour s'affranchir de cet effet de taille, une surface plane (tranche) sera considérée par la suite où les mêmes effets d'alliage sont observés, comme nous allons le voir dans la suite.

5.7.2.2 Propriétés physiques d'une surface de CuAu

Le calcul de l'énergie de surface d'un alliage à l'état liquide sera fait sur une tranche puisque la définition de γ pour les alliages est simple dans ce cas. En effet, les surfaces peuvent être créées en divisant un cristal infini en deux parties. L'énergie nécessaire pour couper les liens et amener les deux parties résultantes à l'infini détermine l'énergie de surface :

$$\gamma = \frac{E_{tranche} - E_{bulk}}{2S}, \quad (5.61)$$

où S est la surface considérée pour la coupure. $E_{tranche}$ et E_{bulk} représentent respectivement les énergies totales de la tranche et du matériau massif contenant N atomes des deux éléments du composé à différentes concentrations.

Là encore, le calcul de l'énergie de surface γ , pour des systèmes à différentes concentrations, est pertinent seulement si la tranche considérée présente une composition homogène à haute température. Pour vérifier cela, nous utilisons des simulations MC sur une surface de taille égale à $36.14 \times 36.51 \times 36.90 \text{ \AA}^3$ contenant 2520 atomes.

La Figure 5.18 montre les états physiques d'une surface de CuAu à (a) 300 K et (b) 1900 K. À basse température, le système est solide avec un léger effet de ségrégation des atomes d'Au à la surface (Figure 5.18.a). À 1900 K, comme nous pouvons le constater sur la Figure 5.18.b, le système se présente sous forme d'un liquide bien

homogène. Sur le graphique, où est tracé le profil atomique le long de la direction z , nous n'observons aucun effet de ségrégation. La surface est donc parfaitement adaptée au calcul de l'énergie de surface. Les valeurs obtenues pour deux températures sont présentées sur la Figure 5.19, où nous les avons directement comparées aux valeurs expérimentales.

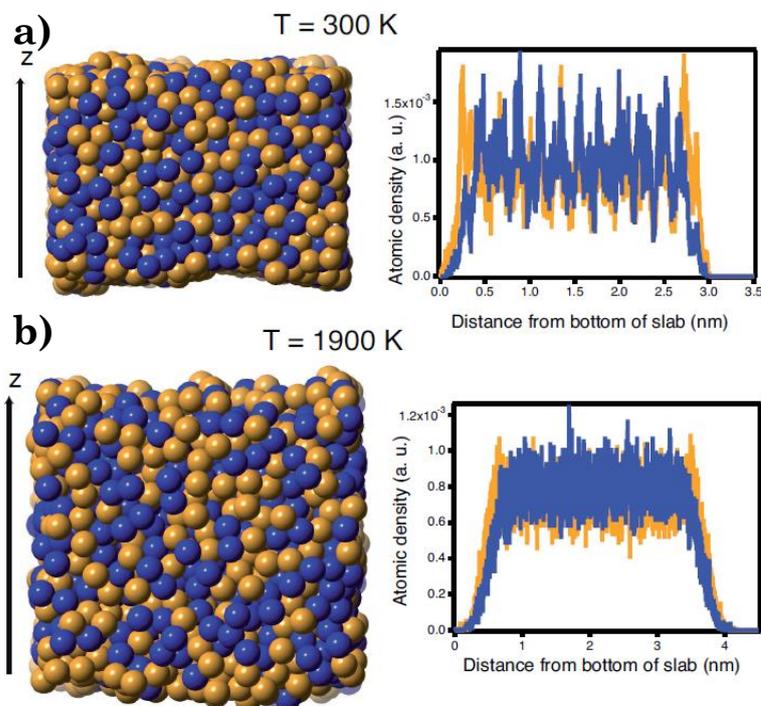


FIGURE 5.18 – (a) Propriétés physiques de la tranche de CuAu : configurations d'équilibre et profils de densité le long de l'axe z calculés pour des runs MC à 300 K et 1900 K. (orange : Au, bleu : Cu).

La Figure 5.19 présente la variation de l'énergie de surface des systèmes $\text{Cu}_x\text{-Au}_{1-x}$ à l'état liquide en fonction de la composition en Cu. Nous avons considéré deux températures, en pointillés rouges nous sommes à 1650 K et en pointillés bleus à 1900 K. En noir a été représenté un ajustement linéaire des énergies de surfaces mesurées expérimentalement. Comme nous pouvons le constater, les énergies de surface varient linéairement avec la composition de l'alliage suivant ainsi un comportement de type loi de Végard. De plus, en prenant en compte le facteur 2 discuté précédemment, les données expérimentales et théoriques sont en très bon accord. Par conséquent, nous pouvons conclure que le modèle basé sur l'équation de Kelvin est robuste pour déterminer l'énergie de surface d'un alliage, et ce, pour toute la gamme de concentration et pas seulement pour la composition équiatomique.

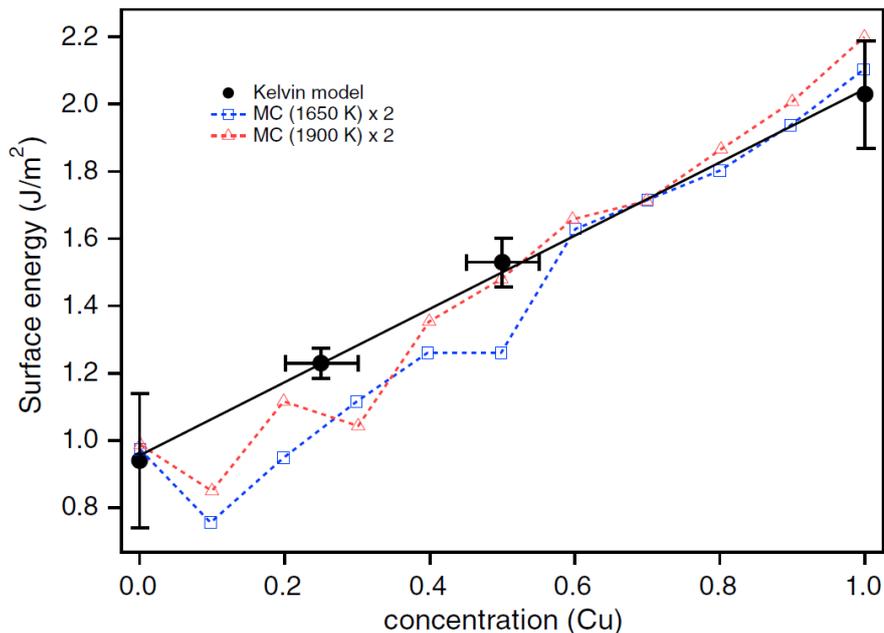


FIGURE 5.19 – Variation de l'énergie de surface des systèmes $\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$ à l'état liquide en fonction de la composition en Cu. Les points noirs sont les valeurs expérimentales. La ligne noire est un ajustement linéaire des données expérimentales. Les traits en pointillés représentent les valeurs obtenues par simulation sur des tranches (100) à 1650 K en bleu, et 1900 K en rouge.

5.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons utilisé l'approche de Sambles, qui se sert d'un modèle thermodynamique basé sur l'équation de Kelvin, pour calculer les énergies de surfaces de NPs monométalliques liquides d'Au et de Cu en suivant, *in situ*, leur cinétique d'évaporation.

Nous avons ensuite étendu ce modèle thermodynamique aux alliages bimétalliques pour mesurer les énergies de surface de NPs liquides de CuAu et de CuAu_3 . En traçant les différentes énergies de surface en fonction de la composition du nanoalliage, nous avons observé une variation de type loi de Végard, c'est-à-dire que l'énergie de surface d'un alliage varie linéairement avec sa composition. Afin de valider ce modèle thermodynamique et d'avoir une description détaillée à l'échelle atomique des alliages Cu-Au, des calculs théoriques combinant un potentiel TB-SMA et des simulations Monte-Carlo ont été effectués. La validité du modèle ainsi que la variation de type loi de Végard de l'énergie de surface dans les alliages Cu-Au a pu être vérifié. Ce travail constitue une étape majeure dans la détermination expérimentale de l'énergie de surface de nanoalliages bimétalliques.

Chapitre 6

Étude *in situ* par MET environnementale de nanocatalyseurs modèles Au, Cu et Cu-Au supportés sous O₂ et H₂ jusqu'à pression ambiante

6.1 Introduction

En catalyse hétérogène, les catalyseurs sont des solides qui catalysent des réactions qui sont généralement en phase gazeuse. Les réactifs peuvent aussi être en phase liquide, mais l'étude de ceux-ci sortent du cadre de cette thèse. Dans le chapitre 1, nous avons vu que les nanoparticules (NPs) d'or, de cuivre et de cuivre-or (Cu-Au) déposées sur des supports d'oxydes présentent des propriétés catalytiques très intéressantes dans de nombreuses réactions d'oxydation et d'hydrogénation. Si les effets d'alliage sur les performances catalytiques des NPs bimétalliques Cu-Au sont indéniables, la relation entre les activités catalytiques et les propriétés structurales de ces catalyseurs est encore largement inconnue en l'absence, entre autres, d'observations directes des NPs dans leurs milieux réactionnels, c.à.d. à haute température et haute pression. Les réactions catalytiques impliquent des interactions, entre les constituants des gaz environnants et les NPs métalliques, qui induisent des transformations morphologiques et structurales dynamiques dans ces dernières en cours de réaction. Ces transformations influencent ensuite directement les performances catalytiques des nanocatalyseurs.

Dans le chapitre 4, nous avons utilisé la capacité de chauffage du porte-objet environnemental Protochips afin d'étudier la transformation morphologique et l'évaporation, dans le vide secondaire poussé du microscope (10^{-7} Torr), de NPs d'Au, de Cu et de Cu-Au déposées sur différents substrats tels que le carbone et le nitrure de silicium (SiN) amorphe, et les nanobâtonnets de rutile-TiO₂ (r-TiO₂). Cette étude a permis de mettre en évidence une morphologie quelconque des NPs brutes de synthèse, résultant d'un faible degré d'épitaxie entre les NPs et le support, puis, la stabilisation de facettes {111} et {100} autour de 300 °C. Dans le chapitre 5, nous avons étudié par imagerie MET *in situ* l'évaporation à haute température (>700 °C) des NPs d'Au et de Cu-Au déposées sur SiN amorphe pour en extraire leurs énergies de surface en combinant des observations en champ clair et un modèle basé sur la loi de Kelvin, que nous avons étendu aux alliages bimétalliques.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'interaction des NPs de Cu-Au déposées sur r-TiO₂ avec le dioxygène et le dihydrogène jusqu'à pression atmosphérique

et jusqu'à une température de 400 °C afin de déterminer leur morphologie d'équilibre et leur stabilité chimique en fonction de la pression et de la température. Pour cela, nous couplerons le chauffage des NPs de Cu-Au supportées sur r-TiO₂ au passage des gaz réactifs. Cette étude sera précédée d'observations *in situ* par MET de NPs d'Or pur et de Cu pur sous les mêmes conditions de pression et de température que pour Cu-Au. Ces observations de référence seront utilisées pour (i) étudier les propriétés d'adsorption des molécules H₂ et O₂ sur les NPs d'Or et de Cu, adsorptions qui dans le cas de l'or sont aujourd'hui encore très largement débattues dans la communauté de la catalyse hétérogène et pour (ii) révéler d'éventuels effets d'alliages dans les nanocatalyseurs Cu-Au vis-à-vis de l'activation de O₂ et de H₂.

6.2 Activation de O₂ et H₂ sur des NPs d'Or supportées sur r-TiO₂

6.2.1 Motivations

Les NPs d'Or suscitent un intérêt croissant dans la communauté de la catalyse hétérogène depuis que Haruta et ses collaborateurs ont montré en 1987 que l'or sous forme de NP pouvait être catalytiquement actif [1]. En particulier, il a été montré alors que les NPs d'Or, de diamètre inférieur à 5 nm, déposées sur TiO₂, s'avèrent être très réactives dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone ($\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) à température ambiante. Ce résultat était d'autant plus inattendu que l'or, à l'état massif, présente un comportement diamétralement opposé à celui des NPs, puisqu'il est inerte vis-à-vis de O₂ [204]. Depuis ces travaux pionniers, un nombre considérable de travaux a été entrepris afin de comprendre les origines et les performances des propriétés catalytiques remarquables de l'or dans de nombreuses réactions, telles que l'oxydation du CO citée précédemment [11, 12, 205, 206, 207, 208], les réactions d'oxydation sélectives d'alcools [209, 210, 211, 212, 213], la réaction de Dussan (water-gas shift) [214], la synthèse du peroxyde d'hydrogène [215, 24], ou encore les hydrogénations sélectives [216, 217, 218, 219].

Dans ces réactions d'oxydation et d'hydrogénation, l'étape clé est l'activation (c.à.d, l'adsorption et la dissociation) de O₂ et H₂ respectivement. Si les nombreux travaux cités précédemment ont montré que les performances catalytiques de l'or dépendent de nombreux paramètres comme la température [1, 12], la taille des NPs d'Or [220, 221] et la nature de leur support [220, 222], la nature des sites actifs pour l'activation des molécules d'O₂ et de H₂ dans les NPs d'Or supportées, et leur localisation (sur le support, sur la NP ou sur le périmètre d'interface NP-support) est encore sujette à débat.

Sur le plan théorique, de nombreuses études utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), appliquées à des surfaces planes et des NPs d'Or, ont été entreprises pour apporter des éléments de réponses concernant cette activation. Il est généralement admis que la dissociation directe (c.à.d, sans l'intermédiaire d'une autre molécule comme le CO) d'une molécule d'O₂ sur des monocristaux d'Or requiert une très haute énergie d'activation [223, 224, 225, 226, 227]. Sur les NPs d'Or, il a été maintes fois suggéré que les atomes d'or des sites faiblement coordonnés (coins, arêtes) présentent une grande capacité à adsorber et à dissocier l'O₂ [17, 228, 229]. Cela a également été démontré pour la dissociation d'H₂ [18, 230, 231, 232]. Boron et ses collaborateurs ont montré que le nombre de sites de faible coordination, actifs pour la dissociation des molécules d'H₂ et d'O₂, dépendaient directement de la morphologie des NPs d'Or [18, 224]. Toutefois, selon Roldan et ses collaborateurs,

les atomes d' Au de faible coordinence ne suffisent pas à la dissociation de molécules d' O_2 et il existe une taille critique de NPs pour que la dissociation ait lieu [229]. Par ailleurs, si nous nous référons à d' autres travaux, les sites les plus actifs pour l' adsorption d' une molécule d' O_2 se trouvent à l' interface métal-support et non sur la NP d' Au elle-même [224].

Les études expérimentales concernant l' activation et la dissociation de molécules d' H_2 et d' O_2 par les NPs d' Au supportées sur oxyde sont aussi nombreuses. Les expériences suggèrent que l' activité des NPs d' Au dans les réactions d' hydrogénation est liée au nombre de sites de faible coordinence, où les molécules d' H_2 sont adsorbées et activées [127, 128, 129]. Par exemple, Bus et ses collaborateurs ont utilisé la spectroscopie d' absorption des rayons X *in situ* pour étudier l' adsorption et la dissociation de molécules d' H_2 par des NPs d' Au/ Al_2O_3 . Ils ont montré, entre autres, que l' hydrogène se dissociait essentiellement sur les bords et les coins des NPs d' Au et que le nombre moyen de molécules d' H_2 adsorbées augmentait lorsque la taille des NPs d' Au diminuait [127]. Fujitani et ses collaborateurs ont également étudié la dissociation de molécules d' H_2 sur des NPs d' Au/ TiO_2 à l' aide d' un spectromètre photoélectronique par rayons X (XPS). Ils ont montré que les sites actifs pour la dissociation de la molécule d' H_2 n' étaient pas forcément situés sur les NPs d' Au seules, mais pouvaient être formés d' atomes d' or combinés à des atomes d' O issus du TiO_2 [128]. Ainsi, la densité de sites actifs pour la dissociation de molécules d' O_2 et de H_2 par des NPs d' Au supportées dépend fortement de la taille et de la morphologie de ces NPs ainsi que de leurs interactions avec le support. Conséquemment, afin d' élucider les différents scénarios possibles dans l' activation de ces molécules par l' or, il est important de mieux comprendre comment les propriétés structurales et morphologiques des NPs d' Au évoluent en temps réel, dans les conditions les plus proches possible des conditions de réaction.

La question de la variation de la morphologie et de la structure d' une NP dans un milieu réactif est une tâche difficile qui n' a été que très peu abordée. Shi et Stampfl ont réalisé des calculs DFT afin d' étudier l' adsorption de l' oxygène atomique sur des surfaces d' Au(100) et Au(110) [56]. En utilisant l' énergie libre de Gibbs et en incluant leurs précédentes études sur Au(111) [233], ils ont pu prédire, à l' aide de la construction de Wulff, la morphologie de NPs d' Au sous différentes pressions d' O_2 . Plus récemment, un modèle multi-échelle combinant calculs DFT, construction de Wulff et isothermes d' adsorption a été développé par Zhu et ses collaborateurs pour prédire avec une grande précision les formes d' équilibre de NPs monométalliques telles que Pt, Pd, Cu et Au en fonction de la température et sous différents milieux réactifs tels que CO ou NO ou encore H_2O [234, 235]. Ces modèles sont des outils extrêmement intéressants qui permettent de faire des comparaisons immédiates avec les évolutions structurales et morphologiques de NPs d' Au issues des observations expérimentales.

Du point de vue expérimental, différentes techniques de microscopie ont été utilisées au cours des dernières années pour étudier des NPs d' Au, de Cu et de Cu-Au sous O_2 et H_2 . Par exemple, Wilson et ses collaborateurs ont utilisé la microscopie à effet tunnel *in situ* pour étudier le comportement de NPs d' Au supportées sur $TiO_2(110)$ sous O_2 . Ils ont ainsi montré que les NPs d' Au ne sont pas significativement altérées par la présence d' oxygène, et ce, pour des températures inférieures à $182\text{ }^\circ\text{C}$ sous $0,75\text{ mTorr}$ de O_2 . Ils ont signalé que les faibles modifications, à $182\text{ }^\circ\text{C}$, de la morphologie des NPs d' Au sont difficilement observables en raison de l' altération du substrat de TiO_2 sous O_2 [236]. Un autre outil performant permettant d' étudier la structure, la morphologie, la taille ainsi que les effets du support sur les NPs

métalliques dans un milieu réactionnel est le microscope électronique en transmission environnemental (ETEM) [237, 238, 52, 239]. Giorgio et ses collaborateurs ont effectué des observations dynamiques de NPs d'Or déposées sur carbone amorphe à l'aide d'un porte-objet environnemental qui supporte l'échantillon. L'échantillon est encapsulé entre deux membranes en carbone amorphe, transparentes aux électrons. Il peut être chauffé jusqu'à 350 °C et être exposé à des pressions allant jusqu'à 22 Torr [52]. Ils ont montré alors qu'à température ambiante sous 1,5 Torr de H₂, les facettes (100) et (111) des NPs d'Or étaient stables, tandis que sous O₂ dans les mêmes conditions, la particule s'arrondissait, avec notamment le développement de facettes (110), montrant ainsi une interaction forte avec l'oxygène. De plus, il a été vu que cette évolution morphologique était réversible dans les cycles O₂/H₂.

L'objectif de cette partie est d'étudier les propriétés structurales et les transformations morphologiques des NPs d'Or (cette étude sera une de nos expériences de référence pour l'étude de l'adsorption de l'O₂ et du H₂ par les NPs de Cu-Au) en fonction de la température et de la pression, sous gaz oxydant (O₂) et réducteur (H₂) jusqu'à pression atmosphérique. Cette étude expérimentale sera ensuite comparée aux prédictions théoriques données par le modèle développé par Zhu et Guesmi. Ce modèle combine des calculs DFT avec un modèle de reconstruction multi-échelle et permet de prédire le comportement morphologie de nanocatalyseurs en conditions gazeuse et en température. Nous l'avons vu dans le chapitre 4 section 4.5.2.1, les NPs d'Or supportées sur r-TiO₂ atteignent leur forme d'équilibre octaédrique tronquée lorsqu'elles sont chauffées à 400 °C dans le vide. Nous allons donc, dans un premier temps, porter les NPs à cette température, puis analyser l'évolution de la structure et de la morphologie de ces dernières en température et sous pression atmosphérique de O₂. Dans un second temps, nous analyserons l'influence du H₂ dans la même gamme de pression et de température.

6.2.2 Conditions expérimentales

Les NPs d'Or, Cu et Cu-Au que nous allons présenter dans ce chapitre ont été fabriquées par ablation laser pulsé (PLD) sur des nanobâtonnets de r-TiO₂ exposant majoritairement des facettes (110). La PLD et la structure des nanobâtonnets sont décrites en détail dans le chapitre 2, respectivement dans les sections 2.2.2 et 2.2.2.3. Nous avons visé des NPs avec des tailles dans le plan du substrat comprises entre 3 et 8 nm. C'est dans cette gamme de taille que les NPs d'Or/TiO₂ se sont révélées être les plus actives dans, entre autres, l'oxydation du CO [10]. Pour obtenir des NPs dans cette gamme de taille, l'épaisseur nominale de métaux déposée lors de la fabrication par PLD a été fixée à 1 nm. Les métaux ont été déposés sur des nanobâtonnets de r-TiO₂ préalablement dispersés sur le E-chip chauffant. Ce dernier est maintenu à une température de 300 °C pendant les dépôts. La fréquence du laser a été fixée à 4 Hz.

Après la fabrication, les échantillons sont immédiatement montés sur le porte-objet environnemental et introduit dans le microscope afin de minimiser les risques éventuels d'oxydation des NPs pendant le transfert qui se fait à l'air. Avant toute observation, la cellule environnementale contenant l'échantillon et les lignes de gaz, reliant le distributeur de gaz (décrit dans le chapitre 2, section 2.3.7.2) au porte-objet, sont rincées trois fois avec de l'argon puis entièrement pompées. Ensuite, une première image est réalisée à température ambiante afin d'avoir une vue générale des NPs brutes de synthèse. Cette image nous permet de vérifier, avant même le chauffage et l'introduction des gaz oxydant ou réducteurs, la qualité du dépôt.

Contrairement à l'étude de la structure de ces NPs dans le vide (voir chapitre 4) où nous avons enlevé la membrane en SiN supérieure de la cellule afin d'exposer les particules au vide du microscope (10^{-7} Torr), ici nous devons naturellement la laisser en place afin d'assurer l'étanchéité de la cellule au passage du gaz. Il est important de le souligner, car cette membrane supplémentaire rajoute une épaisseur de 50 nm de matière amorphe que doivent traverser les électrons avant d'être collectés pour l'imagerie MET. Dans le chapitre 3, section 3.2.4, des simulations d'image MET à haute résolution (HRTEM) par la méthode multislice ont montré que l'intensité HRTEM est dominée par les contrastes des fenêtres en SiN amorphe, rendant difficile l'imagerie HRTEM des NPs d' Au, de Cu et de Cu-Au de taille inférieure à 8 nm même en présence de la correction des aberrations (dont l'aberration sphérique) de la lentille objectif. Afin d'imager ces NPs avec un meilleur contraste, nous avons opté pour la microscopie électronique en transmission à balayage utilisant un détecteur annulaire de champ sombre (STEM-HAADF) dont les détails sur les conditions optimales d'application dans une cellule environnementale ont été rapporté par de Jonge et Ross [90]. Pour atteindre le meilleur contraste possible, nous avons optimisé les conditions de convergence et de collection du faisceau électronique comme décrit dans la section 2.3.4. De plus, afin de minimiser les effets du faisceau, les NPs sont exposées à celui-ci pour la prise d'image seulement. Par ailleurs et toujours dans le souci d'irradier le moins possible les zones étudiées, la mise au point a toujours été réalisée sur une zone proche de la zone étudiée mais pas directement sur celle-ci. L'effet du faisceau peut se manifester de différentes manières : par les impacts ballistiques des électrons sur les atomes cibles, par une élévation locale de la température de la zone irradiée ou par un changement structural des NPs et de leur support [130].

Dans un premier temps, nous allons étudier les propriétés structurales et les transformations morphologiques de NPs d' Au supportées sur r-TiO₂ sous 100 mTorr d'un gaz inerte (Argon, Messer, pureté > 99,999%) entre 400 °C et la température ambiante. Cette étude nous servira de référence afin de pouvoir comparer par la suite, l'influence des différents gaz réactifs. Dans un second temps, nous présenterons le même type d'étude sous 750 Torr de O₂ (Messer, qualité 6, pureté > 99,999%). Puis, nous discuterons de l'influence de la pression sur la morphologie des NPs en les étudiant à plus basse pression, sous 1 Torr de O₂. Ensuite, nous ferons la même étude sous gaz réducteur H₂ (Messer, qualité 6, pureté > 99,999%).

6.2.3 Étude de référence : Structure et morphologie de NPs d' Au sous 100 mTorr d' Ar

La Figure 6.1.a montre une assemblée de NPs d' Au sur r-TiO₂ quelques secondes après les avoir portées à 400 °C. Tout comme dans le vide (voir chapitre 4), nous constatons que les NPs sont toutes délimitées par des facettes bien définies. Pour identifier les facettes, nous mesurons les angles entre ces dernières sur les images en projection des NPs d' Au et nous les comparons aux angles entre les plans cristallins, de différents indices de Miller, de la structure cubique faces centrées (CFC) d' Au. Nous pouvons en déduire que les NPs sont majoritairement délimitées par des facettes {100} et {111}, compatible avec une morphologie octaédrique tronquée. Le rapport d'anisotropie lié à ces deux familles de facettes, dont la méthode de calcul est détaillée dans le chapitre 4, a été mesuré sur plusieurs NPs dans l'axe de zone [1-10]. Dans cet axe de zone, la morphologie d'équilibre présente un axe de symétrie d'ordre 3, parallèle à la direction [1-10]. Nous obtenons un rapport d'anisotropie moyen $\gamma_{100}/\gamma_{111}$ égal à $1,10 \pm 0,04$, sous 100 mTorr d' Ar à 400 °C. À titre d'exemple,

une des NPs sur laquelle nous mesurons le rapport d'anisotropie est encadrée en jaune sur la Figure 6.1.a et un zoom sur cette NP est présenté sur la Figure 6.1.b.

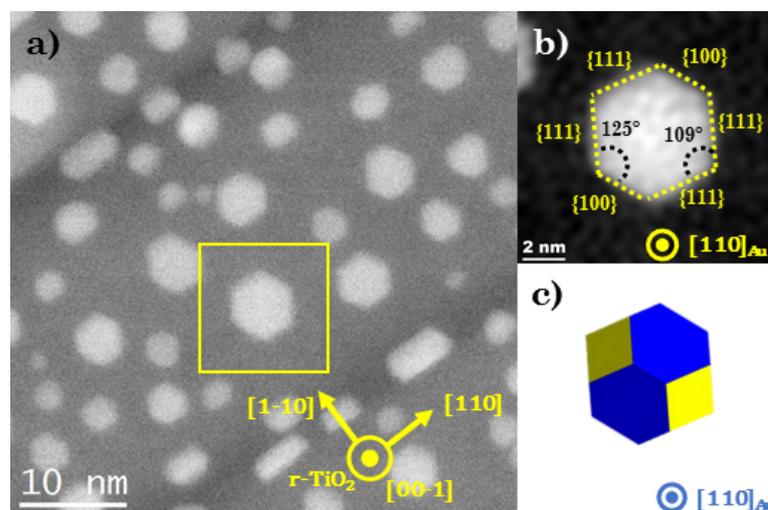


FIGURE 6.1 – (a) Images STEM-HAADF d’une assemblée de NPs d’Au sur r-TiO₂ sous 100 mTorr d’Ar à 400 °C. (b) Zoom sur la NP encadrée en jaune. (c) Modèle correspondant, obtenu par la construction de Wulff.

Dans le vide du microscope à 400 °C, nous avons trouvé un rapport $\gamma_{100}/\gamma_{111}$ égal à $1,08 \pm 0,04$. Cela montre à ce stade de l’étude, qu’à 400 °C, les NPs d’Au sous 100 mTorr d’Ar adoptent la même morphologie d’équilibre que celle des NPs dans le vide. De plus, en utilisant le rapport d’anisotropie mesuré, nous pouvons remonter au modèle de la NP par la construction de Wulff (6.1.c). Ce modèle nous permet de confirmer que les NPs sont orientées dans l’axe de zone [1-10].

Pour établir la dépendance en température de la morphologie d’équilibre de ces NPs, nous les avons étudiées en refroidissant l’échantillon de 400 °C à la température ambiante avec une rampe de 1 °C s^{-1} . À chaque palier de 100 °C, nous avons acquis des images d’une même assemblée de NPs quelques secondes après avoir atteint le palier de température correspondant afin d’analyser leur évolution.

La Figure 6.2 montre une série d’images STEM-HAADF d’une assemblée de NPs d’Au sur r-TiO₂ sous 100 mTorr d’Ar, à (a) 400 °C, (b) 200 °C, (c) 100 °C et (d) température ambiante. L’analyse des images STEM-HAADF en projection des NPs individuelles montre des NPs orientées dans un axe de zone proche de la direction [1-10] mais aussi dans d’autres axes de zones où leurs images projetées ne présentent pas de symétrie particulière. Au cours du processus de refroidissement, nous observons qu’en raison des fortes interactions du support avec les NPs, ces dernières restent très stables et ne diffusent pas sur le support d’oxyde. Par conséquent, les tailles des NPs n’évoluent pas. De plus, les NPs conservent leur forme d’équilibre (octaédrique tronquée) jusqu’à la température ambiante. Un exemple est visible sur les Figures 6.2.a-d où nous avons encadré une NP, orientée selon l’axe [111], et dont les zooms sont montrés en insert.

En conclusion, cette réaction de référence montre qu’en l’absence d’interaction entre les NPs d’Au et son environnement gazeux, la forme d’équilibre en dessous de 400 °C est de type octaédrique tronquée avec un rapport d’anisotropie $\gamma_{100}/\gamma_{111}$ égal à $1,10 \pm 0,04$. La forme d’équilibre est uniquement déterminée par la température de l’échantillon et par l’interaction des particules avec le support.

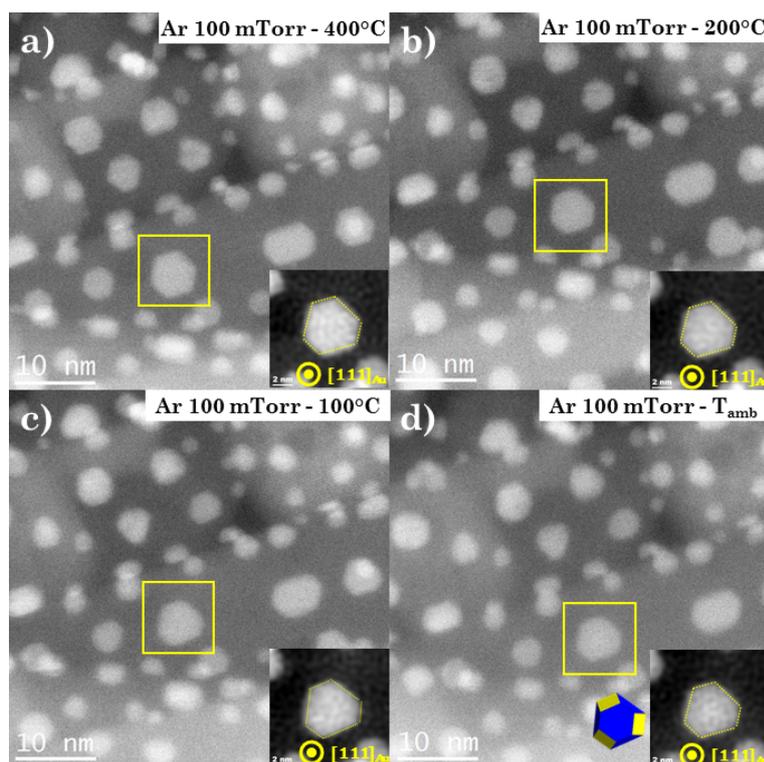


FIGURE 6.2 – Images STEM-HAADF d’une assemblée de NPs d’Ar sur $r-TiO_2$ sous 100 mTorr d’Ar à (a) 400 °C, (b) 200 °C, (c) 100 °C, (d) température ambiante. Inserts : zoom sur la NP encadrée en jaune.

6.2.4 Étude sous gaz oxydant O_2 à différentes pressions

Nous venons de voir le caractère très stable des NPs d’Ar sous 100 mTorr d’Ar. Nous avons réitéré cette expérience en introduisant cette fois un gaz oxydant (O_2). Afin de pouvoir comparer parfaitement les deux expériences, le protocole de fabrication des NPs, la méthode d’acquisition des images ainsi que les températures appliquées sont restés inchangés. Nous allons dans un premier temps présenter l’étude sous 750 Torr, et dans un second temps, sous quelques Torr de O_2 .

6.2.4.1 Étude sous 750 Torr de O_2

Les Figures 6.3.a-b sont des images STEM-HAADF montrant deux assemblées de NPs d’Ar déposées sur $r-TiO_2$ sous 750 Torr de O_2 , à 400 °C. Comme précédemment sous gaz inerte à cette température, les images en projection montrent des NPs dans leur état d’équilibre, dont la morphologie est la forme octaédrique tronquée, épitaxiées dans différents axes de zone. Les octaèdres tronqués orientés dans l’axe de zone [1-10] ont été délimités par des traits en pointillés jaunes sur les Figures 6.3.a-b. Il est intéressant de remarquer que ces NPs sont toutes orientées dans la direction parallèle à l’axe du bâtonnet de TiO_2 , soit [00-1]. Cet axe a été signalé par des flèches en pointillés jaunes sur les Figures 6.3.a-b. À notre connaissance, aucune direction préférentielle d’épitaxie de NPs d’Ar sur $r-TiO_2$ n’a été rapportée dans la littérature jusqu’à présent. À ce propos, Tai Nguyen et le groupe MeANS ont démontré qu’aucune direction préférentielle d’épitaxie n’était obtenue lors de la croissance de NPs d’Ar-Pd sur $r-TiO_2$ par PLD [240].

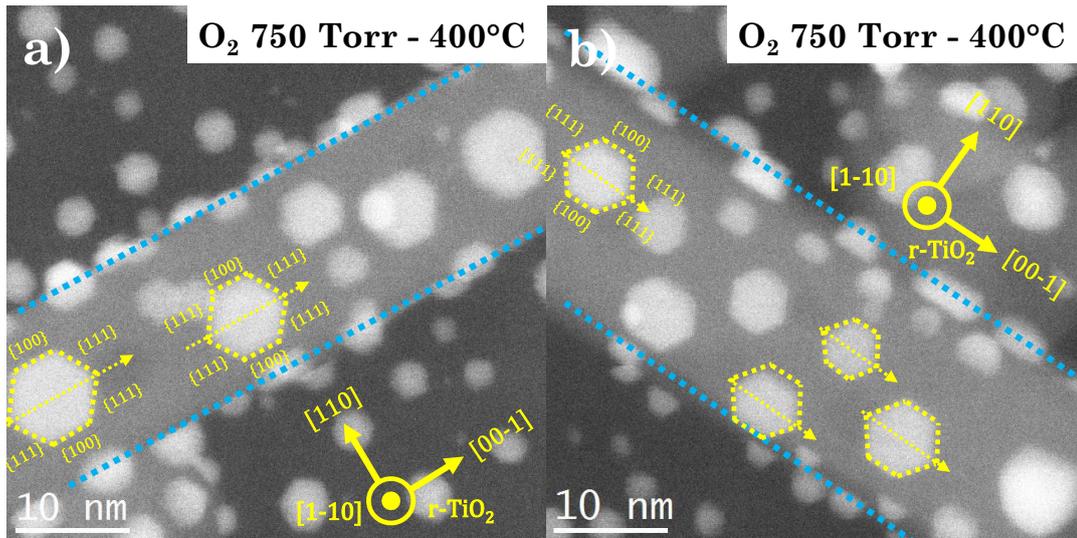


FIGURE 6.3 – (a-b) NPs d’Au sur $r\text{-TiO}_2(110)$, sous 750 Torr de O_2 à 400°C , épitaxiées dans la direction $[1-10]$. Les flèches montrent la direction d’épitaxie, les pointillés bleus montrent les limites du TiO_2 . Les octaèdres tronqués ont été délimités par des pointillés jaunes et les facettes indexées.

Le rapport d’anisotropie lié aux énergies de surface des facettes $\{100\}$ et $\{111\}$ sur cinq NPs distinctes (délimitées en traits jaunes en pointillés sur les Figures 6.3.a-b) a été calculé. Nous obtenons un rapport d’anisotropie moyen $\gamma_{100}/\gamma_{111} = 1,09 \pm 0,04$. Nous discuterons de cette valeur dans la suite du chapitre.

La Figure 6.4 présente une série d’images de NPs d’Au sur le bord du $r\text{-TiO}_2(110)$ sur lesquelles nous avons zoomé numériquement¹. Deux types d’épitaxie sont présentes : la Figure 6.4.a présente une NP suivant l’épitaxie $\text{Au}(111)[110] \parallel \text{TiO}_2(110)[110]$, tandis que sur les Figures 6.4.b-d nous avons des NPs suivant $\text{Au}(100)[101] \parallel \text{TiO}_2(110)[110]$. Nous avons calculé les énergies d’adhésion relative sur ces quatre NPs par la méthode de la construction de Wulff-Kaishew, décrite dans le chapitre 4. Pour les trois NPs épitaxiées suivant $\text{Au}(100)[101] \parallel \text{TiO}_2(110)[110]$, nous mesurons une énergie d’adhésion relative E_{adh}/γ_{100} moyenne de $0,57 \pm 0,01$. Pour avoir la valeur absolue de E_{adh} , il faudrait prendre la valeur de l’énergie de surface de la facette $\{100\}$ placée dans les conditions de notre expérience, c-à-d. à 400°C sous une atmosphère de O_2 . Cette grandeur n’a jamais été mesurée expérimentalement à notre connaissance.

Pour la NP épitaxiée suivant $\text{Au}(111)[110] \parallel \text{TiO}_2(110)[110]$ (Figure 6.4.a), nous avons trouvé une énergie d’adhésion relative $E_{adh}/\gamma_{111} = 1,36$. Cette énergie est plus grande que celle de la facette $\{100\}$ d’un facteur trois. Afin d’avoir une estimation de la valeur absolue de cette énergie d’adhésion, nous avons pris $\gamma_{111} = 1,23 \text{ Jm}^{-2}$, valeur calculée théoriquement au moyen de la méthode de densité de charge complète (FCD) donnée par Vitos [139]. Nous obtenons alors une valeur absolue $E_{adh} = 1,06 \text{ Jm}^{-2}$. Giorgio et ses collaborateurs ont mesuré l’énergie d’adhésion absolue, dans le vide et à température ambiante, de NPs 2D d’Au déposées par condensation d’une phase vapeur sous ultra-vide (UHV) sur des micro-cristaux d’anatase- TiO_2 . Ainsi ils ont obtenu des NPs d’Au dont la face $\{111\}$ repose sur une surface $\{111\}$ de l’anatase- TiO_2 sur lesquelles ils ont déterminé une énergie d’adhésion E_{adh}

1. Pour un meilleur contraste, un filtre (masque Passe-bande) a été appliqué via le logiciel Digital-Micrograph.

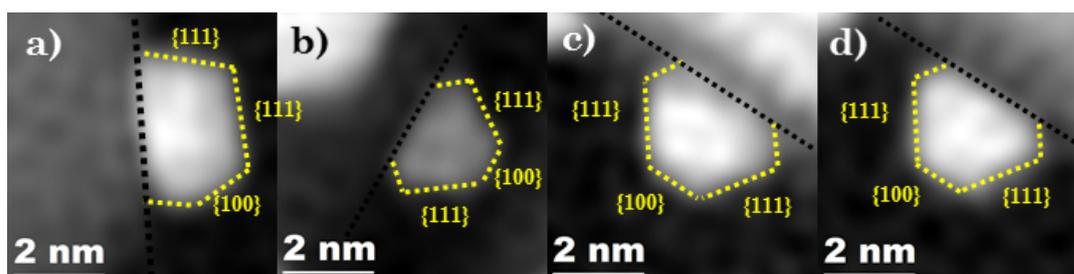


FIGURE 6.4 – NPs d' Au sur le bord du r-TiO₂ sous 750 Torr de O₂ à 400 °C épitaxiées suivant : (a) Au(111)[110]||TiO₂(110)[110], (b-d) Au(100)[101]||TiO₂(110)[110].

= 0.98 J m⁻² [52]. Par ailleurs, F. Cosandey et T.E. Madey ont démontré que l'énergie d'adhésion d' Au(111)||TiO₂(110), dans le vide à température ambiante, oscille entre 0,92 et 1.02 J m⁻², pour des NPs d' Au de diamètre égal à environ 5 nm obtenues par UHV [149]. Les énergies d'adhésion issues de nos expériences sont donc du même ordre de grandeur que celles présentées dans la littérature pour des NPs d' Au/TiO₂, mesurées dans le vide et à température ambiante.

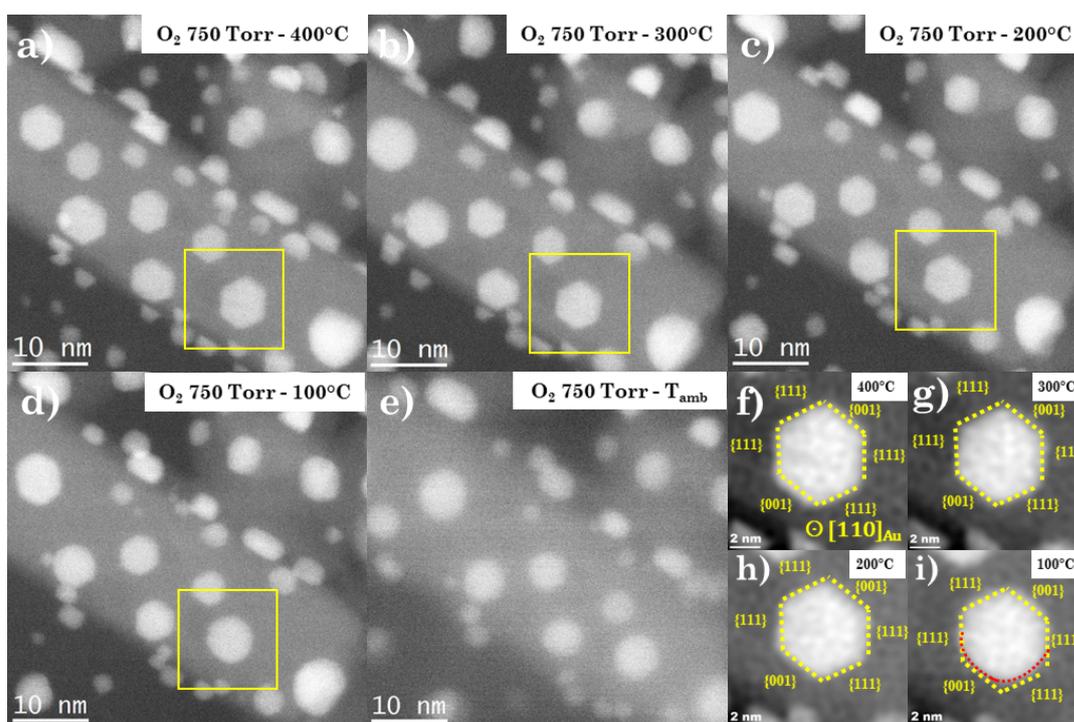


FIGURE 6.5 – NPs d' Au déposées sur les nanobâtonnets de r-TiO₂ sous 750 Torr de O₂ à (a) 400 °C, (b) 300 °C, (c) 200 °C, (d) 100 °C et (e) température ambiante, (grandissement x5M). (f-i) Zooms numériques filtrés sur la NP cadrée en jaune sur les images (a-d).

Nous effectuons ensuite une descente en température par paliers de 100 °C à raison de 1 °C s⁻¹ jusqu'à température ambiante. La Figure 6.5 montre une série d'images STEM-HAADF de NPs d' Au sur r-TiO₂ sous 750 Torr de O₂, à (a) 400 °C, (b) 300 °C, (c) 200 °C, (d) 100 °C et (e) température ambiante, (grandissement x5M). Ces images sont acquises immédiatement après avoir atteint ladite température.

Nous constatons que la morphologie des NPs est extrêmement stable jusqu'à 200 °C. Pour étudier plus précisément cette stabilité, nous avons encadré une NP

dans sa forme octaédrique tronquée dans l'axe de zone [1-10] (Figure 6.5.a) que nous avons suivie jusqu'à température ambiante. Son évolution est montrée sur les Figures 6.5.f-i. Nous constatons que la morphologie d'équilibre de cette NP est stable jusqu'à 200 °C, puis, contrairement à ce que nous avons observé sous argon, ses coins commencent à s'arrondir entre 200 °C et 100 °C. De plus, cet arrondissement est observable sur les autres NPs également. Cette observation suggère deux choses : d'une part, qu'au-dessus de 200 °C, les NPs sont stables et ne réagissent pas avec le gaz, et d'autre part que l'interaction entre les NPs d'Au et le gaz d'O₂ a lieu entre 200 °C et 100 °C. Nous savons donc qu'un défacettage se produit entre 200 °C et 100 °C.

Afin d'avoir une estimation plus précise de la température à laquelle il se produit, nous avons réitéré l'expérience en effectuant des paliers de températures plus petits, c.à.d. de 25 °C, entre 200 °C et 45 °C. La Figure 6.6 est une série d'images STEM-HAADF qui montre l'évolution morphologique d'une NP d'Au sous 750 Torr de O₂ en température. À 300 °C, nous retrouvons une particule sous forme d'octaèdre tronqué (Figure 6.6.a). Pour mieux mettre en évidence l'évolution morphologique de la NP, nous avons reproduit son contour initial (en pointillés jaunes) sur toutes les images. Ainsi, nous voyons clairement que cette NP reste stable jusqu'à 145 °C (Figure 6.6.d). Cependant, à partir de 120 °C (Figure 6.6.e)), les coins entre les deux facettes adjacentes {111} et ceux entre les facettes {111} et {100} commencent à s'arrondir (nous avons pointé les coins qui s'arrondissent par des flèches et des pointillés rouges).

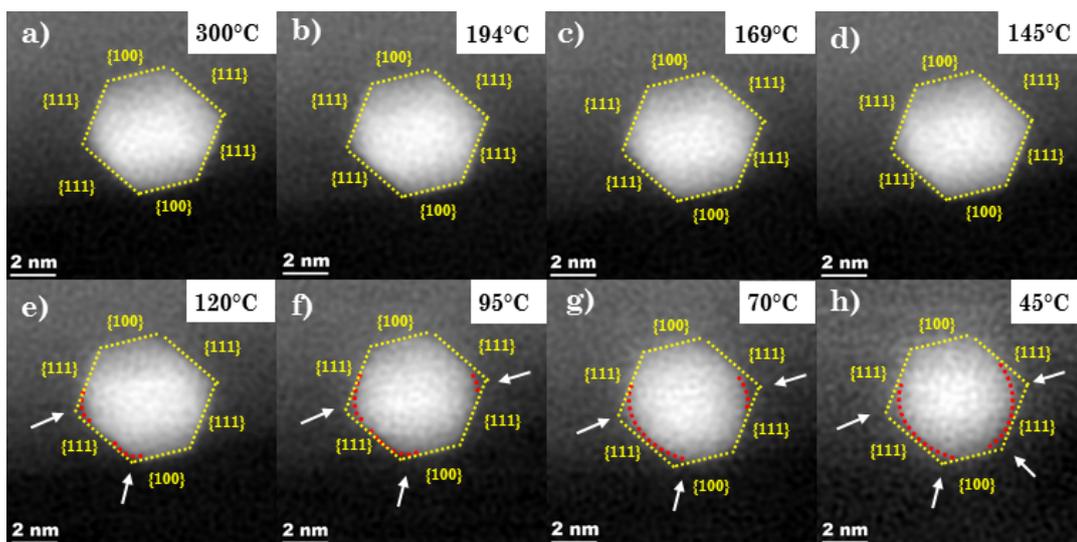


FIGURE 6.6 – Zoom numérique filtré sur une NP d'Au unique sur nanobâtonnet de r-TiO₂ sous 750 Torr de O₂ à (a) 300 °C, (b) 194 °C, (c) 169 °C, (d) 145 °C, (e) 120 °C, (f) 95 °C, (g) 70 °C, et à (h) 45 °C. Les coins qui commencent à s'arrondir dès 120 °C sont indiqués par des flèches blanches. L'arrondissement est surligné en pointillés rouges.

Cet arrondissement de la projection de la NP résulte de la stabilisation de nouvelles facettes entre les facettes adjacentes {111}, et entre les facettes {111} et {100}. Entre 120 °C et 45 °C, l'extension de ces nouvelles facettes augmente aux dépens des facettes {111} et {100}. Il en résulte ainsi une NP complètement sphérique à 45 °C. Nous notons également que pendant l'évolution morphologique de la NP, sa taille n'évolue pas de manière significative.

La Figure 6.7 montre la variation de la fraction du contour de la NP (en pointillés jaunes sur la Figure 6.6) délimitée par des facettes {111} et {100}. Entre 300 et 145 °C,

la forme d'équilibre étant stable et proche d'un octaèdre tronqué, les fractions des facettes {111} et {100} sont constantes (la fraction des facettes {111} est égale à 0,67). Entre 145 et 45 °C, la forme de la NP évolue avec la stabilisation de nouvelles facettes. Nous observons une diminution de la fraction des facettes {111} et {100} avec la température. La vitesse à laquelle l'extension des facettes {111} diminue est supérieure à celle des facettes {100}, de sorte que les deux types de facettes présentent une extension similaire à 45 °C (~ 0,25). La fraction totale des segments de type {111} et {100} diminue donc au fur et à mesure que d'autres facettes émergent. Ceci donne une NP parfaitement arrondie, sur son image en projection, à 45 °C.

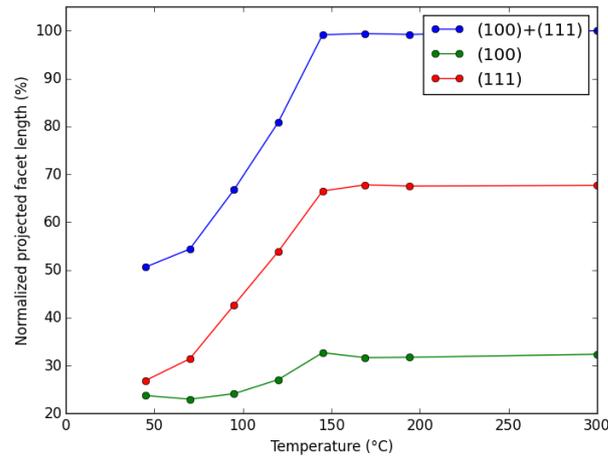


FIGURE 6.7 – Suivi quantitatif de la fraction du contour de la NP correspondant aux facettes {111} et {100} délimitant le contour de la NP en projection, en fonction de la température.

Afin d'obtenir des informations au niveau atomique sur le changement de morphologie observé sur les NPs d' Au dans les conditions expérimentales, nous avons modélisé l'évolution morphologie des NPs d' Au sous O₂ par un modèle de reconstruction de la structure à multi-échelle (MSR). Ce travail a été effectué en collaboration avec Beien Zhu (SINAP - Shanghai) et Hazar Guesmi (ICGM - CNRS/ENSCM). Le modèle MSR combine le théorème de Wulff [132], les isothermes d'adsorption de Langmuir [241], ainsi que les calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans un environnement gazeux, la tension de surface γ_{hkl} de la surface de la NP d'indice de Miller hkl doit être corrigée en tension d'interface γ_{hkl}^{int} pour inclure la contribution des adsorbats, comme suit [234, 235] :

$$\gamma_{hkl}^{int} = \gamma_{hkl} + \theta_{hkl} \frac{E_{ads}}{A_{at}} \quad (6.1)$$

avec θ_{hkl} le taux de couverture de la surface (hkl) par les molécules de gaz, E_{ads} l'énergie d'adsorption des molécules de gaz sur cette surface et A_{at} est la surface correspondant à un atome de surface. Dans cette équation, le taux de couverture θ_{hkl} dépend de la température T , de la pression P et de l'énergie d'adsorption E_{ads} .

Nous considérons l'isotherme de Langmuir (pour étudier l'adsorption des molécules de H₂ et de O₂ sur les NPs d' Au) telle que :

$$\theta_{hkl} = PK / (1 + PK) \quad (6.2)$$

où K est la constante d'équilibre, qui peut s'exprimer comme :

$$K = \exp(-\Delta G/RT) = \exp(-E_{ads} - (S_{ads} - S_{gaz})/RT) \quad (6.3)$$

où R est la constante des gaz parfaits, S_{gaz} est l'entropie de la phase gazeuse de l'adsorbant, obtenue d'après les tables thermochimiques [242] et S_{ads} est l'entropie de l'adsorbant sur la surface, supposée nulle.

En se basant sur le théorème de Wulff et en connaissant la température et la pression dont dépend l'énergie d'interface γ_{hkl}^{int} , nous pouvons construire les formes d'équilibre des NPs d'Au sous O_2 et H_2 . Toutes les valeurs des énergies de surface γ_{hkl} et d'adsorption E_{ads} ont été calculées par DFT et sont fournies dans l'annexe C.

À partir de ces valeurs d'énergie, des NPs d'Au de tailles similaires aux NPs étudiées expérimentalement (rayon égal à environ 5 nm ce qui correspond à environ 25 000 atomes) ont été construites. Ainsi, le modèle MSR permet non seulement d'établir le type de facette qui se stabilise dans les conditions de pression et de température appliquées expérimentalement mais aussi de déduire de quel type d'interaction molécule/NP il s'agit. La Figure 6.8 montre les différents types d'interactions possibles.

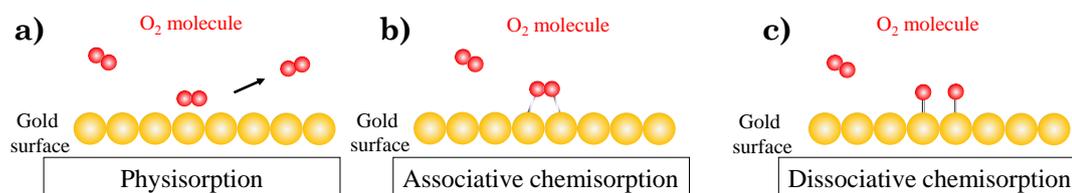


FIGURE 6.8 – Différents types d'interactions molécule/NP : (a) Physisorption, (b) Chimisorption associative ou non-dissociative, (c) Chimisorption dissociative.

La physisorption (Figure 6.8.a) est une interaction faible impliquant des forces de Van der Waals. Dans ce type d'interaction, il n'y a pas de formation de liaison chimique entre la molécule et la surface de la NP. Dans le cas de la chimisorption associative ou non-dissociative (Figure 6.8.b), la molécule est chimiquement adsorbée à la surface de la NP, c'est-à-dire qu'il y a création d'une liaison chimique entre la molécule et la NP, néanmoins la molécule n'est pas dissociée. Enfin, la chimisorption dissociative (Figure 6.8.c) est une adsorption chimique où la molécule de gaz est dissociée. Cette dernière requiert la plus grande énergie d'adsorption.

Dans un premier temps, nous avons voulu savoir s'il s'agissait de chimisorption dissociative. Pour cela, nous avons simulé l'adsorption d'oxygène atomique sur les trois facettes $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ (qui composent l'octaèdre tronqué) d'une NP d'Au. Le schéma des différentes configurations d'adsorption est montré sur l'annexe C.2. Nous avons obtenu des énergies d'adsorption égales à -0,132, -0,104 et -0,121 eV pour les facettes respectives $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ (voir annexe C.1). Ces énergies d'adsorption sont très proches, par conséquent la forme d'équilibre ne changera pas en diminuant la température. Ceci n'est pas ce que nous avons observé expérimentalement, il ne s'agit donc pas de chimisorption dissociative. Qu'en est-il de l'adsorption associative (ou non-dissociative)? Pour cela, nous avons réitéré les calculs en étudiant cette fois-ci l'adsorption de molécule de O_2 sur les trois facettes de l'octaèdre tronqué. Les différentes configurations d'adsorption ainsi que les énergies d'adsorption sont montrées en annexe C.3-4. La Figure 6.9 montre l'évolution morphologique d'une NP d'Au, obtenue par la modélisation MSR, sous une atmosphère de O_2 entre 200 °C et 17 °C. À 200 °C, la forme d'équilibre de la NP est de type octaédrique tron-

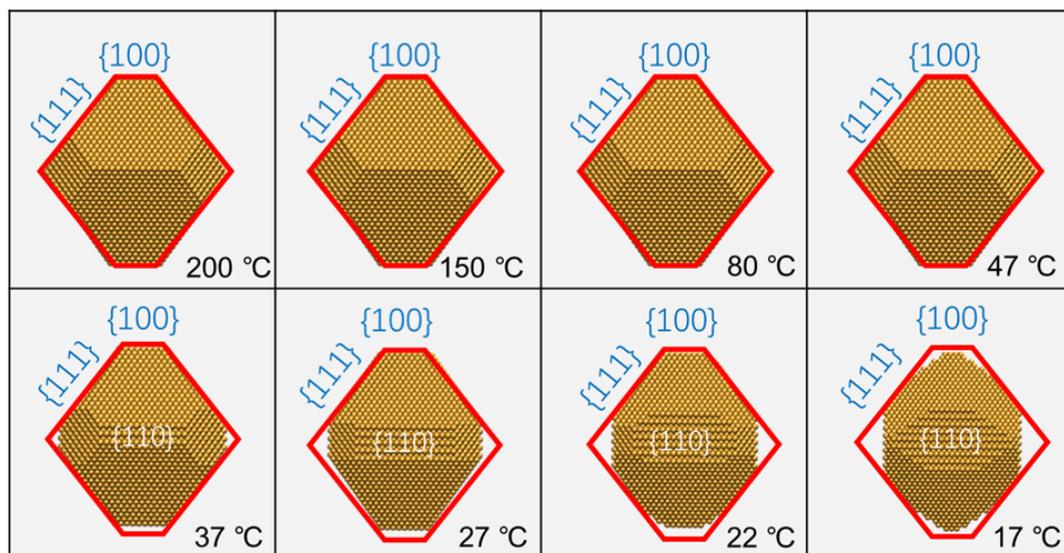


FIGURE 6.9 – Évolution morphologique d'une NP d' Au, obtenue à l'aide de la construction de Wulff, sous une atmosphère de O_2 entre 200 °C et 17 °C.

quée, en bon accord avec ce que nous avons observé expérimentalement. En diminuant la température, nous observons un arrondissement de la morphologie de la NP notamment au niveau des coins entre les facettes adjacentes $\{111\}$. De par ces images simulées, nous pouvons voir que le phénomène responsable de l'arrondissement de la morphologie octaédrique tronquée de la NP est la croissance de la facette $\{110\}$ (et d'autres facettes d'indices plus élevés) au détriment des facettes $\{100\}$ et $\{111\}$. Pour expliquer pourquoi la facette $\{110\}$ est la facette la plus active vis-à-vis de l'adsorption des molécules de O_2 , nous avons calculé le taux de couverture des trois facettes de l'octaèdre tronqué par les molécules d' O_2 ainsi que les énergie de surface correspondantes. La Figure 6.10.a montre le taux de couverture de molécules d' O_2 sur les facettes $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ de la NP d' Au en fonction de la température. Nous pouvons voir que le taux de couverture de ces trois facettes est nul à des températures supérieures à 127 °C (400 K). Il n'y a donc pas d'adsorption de molécules de O_2 à 200 °C, cela explique pourquoi la NP est dans sa forme d'équilibre à cette température. En dessous de cette température seuil, le taux de couverture des molécules d' O_2 augmente fortement pour les facettes $\{110\}$ et dans une moindre mesure pour les $\{100\}$ alors qu'il est nul pour les facettes $\{111\}$.

Autrement dit, à basse température, les molécules d' O_2 s'adsorbent sur les surfaces $\{110\}$ et $\{100\}$ mais pas sur la face $\{111\}$. L'absence d'interaction entre la facette $\{111\}$ sur toute la gamme de température est probablement due au fait que cette facette est la plus stable énergétiquement. En effet, la surface $\{111\}$ est la surface la plus dense et par conséquent les atomes de surface y présentent une forte coordinence. Le taux de couverture est beaucoup plus grand sur la surface $\{110\}$ que sur la surface $\{100\}$ en raison de l'interaction plus forte des molécules de O_2 à la surface $\{110\}$. Cette interaction s'explique notamment par le fait que la surface $\{110\}$ présente une forte densité d'atomes de faible coordinence qui sont actifs vis-à-vis de l'adsorption des molécules de O_2 . Il en résulte que γ_{110}^{int} , l'énergie d'interface de la facette $\{110\}$ devient plus petite que γ_{100}^{int} et γ_{111}^{int} comme nous le constatons sur la Figure 6.10.b. Ainsi, de la même manière que nous l'avons observé expérimentalement, les facettes $\{110\}$ croissent au détriment des facettes $\{111\}$ et $\{100\}$, comme montré sur la Figure 6.10.c

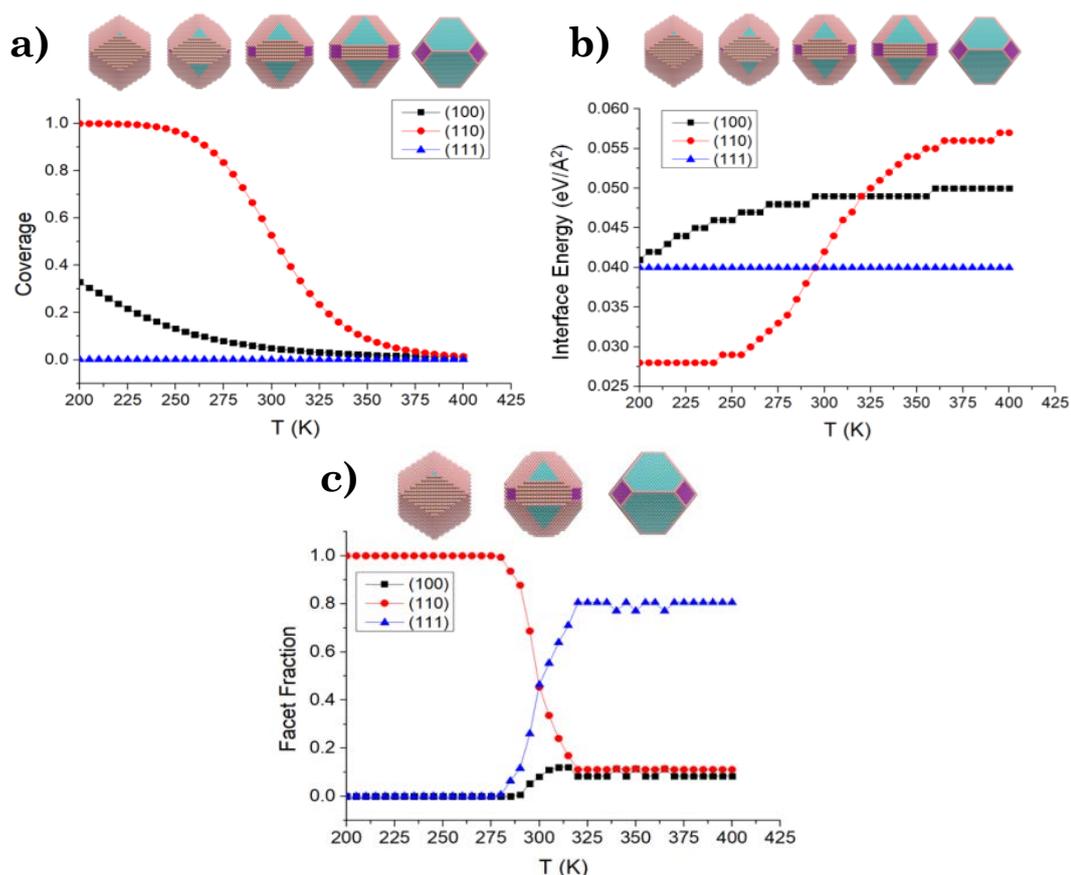


FIGURE 6.10 – (a) Taux de couverture des facettes {100}, {110} et {111} par les molécules de O_2 en fonction de la température. (b) Énergie d'interface des facettes {100}, {110} et {111} en fonction de la température. (c) Fraction des facettes {100}, {110} et {111} en fonction de la température.

qui montre la fraction des facettes {100}, {110} et {111} en fonction de la température. Ce résultat est en accord avec ce que nous avons mesuré expérimentalement (Figure 6.7). Il est également intéressant de noter qu'à la température ambiante (300K), les énergies de surface des facettes {110} et {111} sont confondues (Figure 6.10.b). La compétition entre ces deux facettes résultent en une nanoparticule beaucoup plus arrondie, comme nous l'avons observé expérimentalement. Nous pouvons donc en déduire de ces calculs, qu'il s'agit d'une chimisorption associative, c'est à dire que les molécules de O_2 s'adsorbent à la surface de la NP d'Au mais elles ne sont pas dissociées.

En conclusion de cette étude sous 750 Torr de O_2 , nous avons vu que les NPs atteignent une forme d'équilibre octaédrique tronquée à 400 °C. Cette forme d'équilibre est ensuite stable jusqu'à 145 °C puis les NPs se défacettent autour de 120 °C. Ceci est dû au fait, qu'en dessous de cette température, les molécules de O_2 viennent s'adsorber à la surface des NPs d'Au, en particulier au niveau des sites faiblement coordonnés que sont les coins entre les facettes adjacentes {111} et les coins entre les facettes {111} et {100}. Suite à cette adsorption, de nouvelles facettes (notamment la facette {110}) croissent et se stabilisent au détriment des facettes {111} et {100}. Ces modifications engendrent l'arrondissement des NPs. La reconstitution de la forme à l'équilibre des NPs d'Au utilisant la méthode MSR associée aux observations expérimentales apporte des informations fondamentales sur les différents processus

d'adsorption permettant l'identification des sites actifs à la surface de la NP. Ainsi, de par les calculs, nous pouvons observer que le changement morphologique des NPs est dû au fait que la liaison entre les molécules de O₂ et la NP d' Au compense la perte d'énergie qui intervient dans la création des surfaces d' or à partir de l' or massif. Cette réduction est plus forte sur les facettes {110} que sur les facettes {100} et {111} en raison d' une plus forte interaction entre les molécules de O₂ et la surface {110}. Ainsi, les stabilités relatives entre ces surfaces sont modifiées, entraînant un changement de morphologie des NPs d' Au. Le bon accord entre les observations expérimentales et les prédictions théoriques montre que le changement morphologique des NPs d' Au sous une atmosphère de O₂ est une preuve solide de l' adsorption direct de la molécule d' O₂ sur des facettes préférentielles ({100} et {110}) des NPs d' Au. De plus, après avoir étudié les propriétés d' adsorption de l' oxygène atomique ainsi que des molécules de O₂, nous pouvons en déduire que l' interaction entre les molécules de O₂ et les facettes {100} et {110} est une chimisorption associative.

Nous avons effectué la même expérience sous 1 Torr de O₂ afin d' étudier d' éventuels effets de la pression sur les NPs d' Au.

6.2.4.2 Étude sous 1 Torr de O₂

Comme précédemment, après avoir chauffé les NPs à 400 °C, nous avons enregistré des images tous les 100 °C jusqu' à température ambiante.

La Figure 6.11 représente une série d' images STEM-HAADF de NPs d' Au sur r-TiO₂ sous 1 Torr de O₂ à (a) 400 °C, (b) 300 °C, (c) 200 °C, (d) 100 °C et (e) température ambiante (grandissement x5M). À 400 °C, nous observons des NPs dans une même forme d' équilibre (octaèdre tronqué) que celle que nous avons vu à pression atmosphérique.

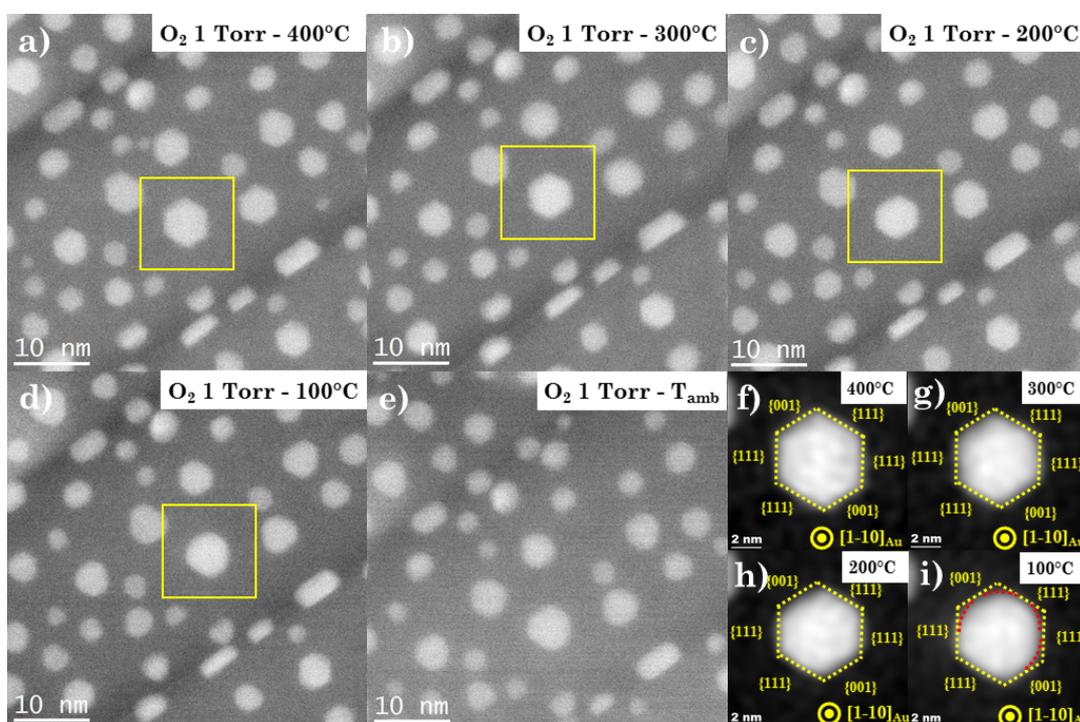


FIGURE 6.11 – Série d' images en STEM-HAADF de NPs d' Au sur nanobâtonnet de r-TiO₂ sous 1 Torr de O₂ à (a) 400 °C, (b) 300 °C, (c) 200 °C, (d) 100 °C, (e) température ambiante, (grandissement x5M).

Le rapport d'anisotropie des énergies liées aux surfaces {100} et {111} a été calculé pour trois NPs épitaxiées suivant $\text{Au}(110)[110]||\text{TiO}_2(110)[110]$, ainsi nous avons trouvé $\gamma_{100}/\gamma_{111} = 1,10 \pm 0,04$. Ce rapport est très proche de celui mesuré précédemment sous 750 Torr de O_2 (1,09), montrant ainsi qu'il ne varie pas avec la pression. Lorsque nous descendons en température, nous observons une très grande stabilité de la mobilité des NPs sur les nanobâtonnets de r-TiO₂, les NPs ne diffusant pas sur le support à une température considérée. D'un point de vue morphologique, tout comme sous pression atmosphérique, nous observons un défacettage des NPs entre 200 °C et 100 °C. Sur les Figures 6.11.a-d, nous avons zoomé numériquement sur une NP de forme octaédrique tronquée, que nous avons cadrée en jaune. Ces zoom sont présentés sur les Figures 6.11.f-i où nous voyons clairement les coins et les arrêtes (sites de faible coordination) qui s'arrondissent. À température ambiante, les NPs sont devenues plus rondes, avec néanmoins un effet moins marqué qu'à pression atmosphérique, ce qui est attendu puisque nous avons divisé la pression par un facteur 1000. Les raisons de cet arrondissement sont expliquées dans la discussion de la partie précédente.

À cette pression, il est néanmoins intéressant de voir qu'un comportement similaire a été vu par l'équipe de Giorgio et ses collaborateurs [52]. Dans leur expérience, les NPs d'Au ont été déposées sur des microsphères de TiO₂ puis recuites à 400 °C. La Figure 6.12, tirée de ces travaux [52], montre la particule successivement placée sous 1,5 Torr de H₂ puis O₂ à température ambiante.

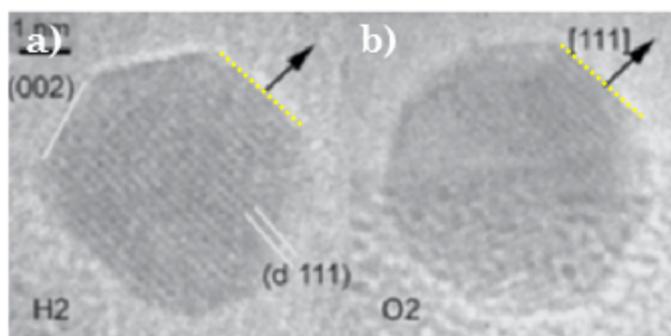


FIGURE 6.12 – NP d'Au placée successivement sous 1,5 Torr de (a) H₂ puis (b) O₂, à température ambiante. Sous O₂, la particule s'arrondi en conservant néanmoins ses facettes (111) (tiré de [52]).

Sous 1,5 Torr de H₂, la NP présente des facettes (100) et (111) bien définies (Figure 6.12.a), tandis que sous 1,5 Torr de O₂ il a été observé un défacettage qui se fait au niveau du coin entre les facettes (100) et (111) (Figure 6.12.b). Leur expérience a été faite à température ambiante, alors que dans ce travail, nous constatons que le défacettage de la NP a lieu même à plus haute température, c.à.d. entre 200 °C et 100 °C.

Conclusion intermédiaire sous O₂

Nous avons étudié la morphologie des NPs d'Au supportées sur r-TiO₂ sous 750 Torr et 1 Torr de O₂. Les résultats de ces deux études sont très proches. À 400 °C,

nous observons que les NPs d' Au sont toutes dans leur forme d'équilibre, c-à-d octaédrique tronquée, épitaxiées suivant différents axes de zone. Le rapport d'anisotropie lié aux énergies de surface des facettes {100} et {111} ne dépend pas de la pression.

Ces deux études ont montré que les NPs d' Au ont beaucoup d'affinités avec l'oxygène à plus basse température. En effet, sous les deux pressions, la forme d'équilibre des NPs est très stable jusqu'à 200 °C mais les NPs commencent à s'arrondir instantanément à une température de 120 °C, en particulier au niveau des arrêtes et des coins entre les facettes adjacentes {111} ainsi que les coins entre les facettes {100} et {111} où les atomes sont faiblement coordonnés. Cet arrondissement est la signature de l'adsorption des molécules d'O₂ et par conséquent de la croissance de nouvelles facettes.

La reconstitution des formes d'équilibre des NPs d' Au sous pression atmosphérique de O₂ utilisant le modèle MSR a permis d'identifier les sites actifs à la surface des NPs. Ainsi, les modélisations ont montré que l'adsorption des molécules d'O₂ a bien lieu au niveau des coins et des arrêtes des NPs. De plus, la facette la plus active dans l'adsorption des molécules de O₂ est la facette {110} qui croît au détriment des facettes {111} et {100}, donnant ainsi une forme arrondie aux NPs. Les calculs ont montré que l'interaction entre les molécules de O₂ et les différentes facettes de la NP d' Au est une chimisorption associative.

6.2.5 Structure et morphologie de NPs d' Au sous H₂ à différentes pressions

6.2.5.1 Étude sous 750 Torr de H₂

La Figure 6.13 montre une série d'images STEM-HAADF d'une assemblée de NPs d' Au sur r-TiO₂(110) sous 760 Torr de H₂ à : (a) 400 °C, (b) 200 °C, (c) 100 °C et (d) température ambiante. Les images ont été acquises juste après la descente en température. À 400 °C, les NPs présentent différentes facettes et sont épitaxiées suivant différents axes de zone. Nous avons zoomé sur une NP (encadrée en jaune sur la Figure 6.13.a et indexée comme précédemment). Le zoom est présenté sur la Figure 6.13.e. De la même façon que précédemment, nous avons analysé la morphologie de cette NP et déduit qu'il s'agit d'un octaèdre tronqué orienté dans l'axe de zone [1-10]. Cette NP montre que tout comme sous O₂, les NPs sont à l'état d'équilibre et se présentent sous forme d'octaèdres tronqués. En appliquant la construction de Wulff sur les images STEM-HAADF de 4 nano-octaèdres tronqués en épitaxie Au(110)[110]||r-TiO₂(110)[110] comme celui donné en exemple sur la Figure 6.13.e, nous obtenons un rapport d'anisotropie lié aux facettes {100} et {111} $\gamma_{100}/\gamma_{111}$ égal à $1,07 \pm 0,04$. Giorgio et ses collaborateurs ont mesuré ce rapport, à température ambiante sous 1,5 Torr de H₂ sur des NPs d' Au déposées sur carbone amorphe [52] et ont obtenu $\gamma_{100}/\gamma_{111} = 1,15$ qui est donc du même ordre de grandeur que notre mesure.

Tout comme sous O₂, nous avons suivi le comportement morphologique des NPs en température. Le principal constat sous hydrogène est la stabilité morphologique des NPs en température. En effet, les Figures 6.13.e,f comparent l'évolution morphologique d'un octaèdre tronqué entre 400 °C et la température ambiante. La morphologie de la NP reste stable. Cela suggère que même à la pression atmosphérique, et en dessous de 400 °C, il existe peu de sites actifs pour l'adsorption des molécules de H₂ sur les NPs d' Au.

Afin de mieux comprendre cette stabilité morphologique, nous avons appliqué le modèle MSR à des NPs d' Au sous pression atmosphérique de H₂.

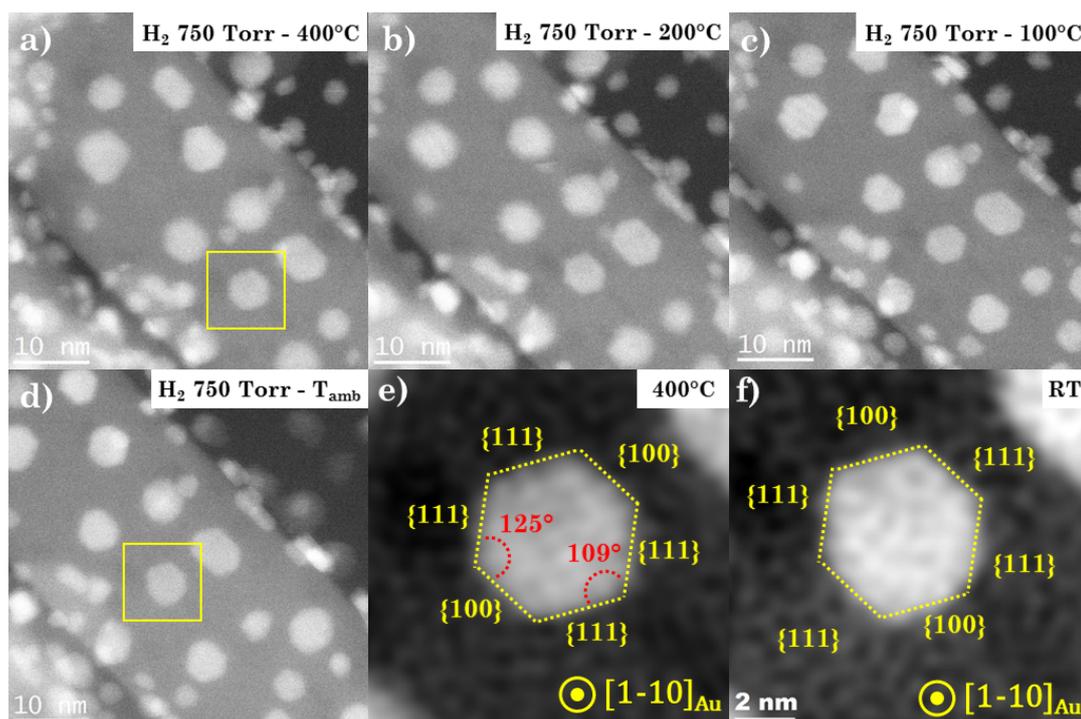


FIGURE 6.13 – NPs d’Au sur r-TiO₂ sous 760 Torr de H₂ à (a) 400 °C, (b) 200 °C, (c) 100 °C, (d) température ambiante, (grandissement x5M). (e,f) Zoom sur deux NPs encadrées en jaune dans (a), épitaxiées suivant la relation Au(110)[110]||r-TiO₂(110)[110].

La Figure 6.14 montre l’évolution morphologique de la forme d’équilibre d’une NP d’Au sous une atmosphère de H₂ entre 200 °C et 17 °C.

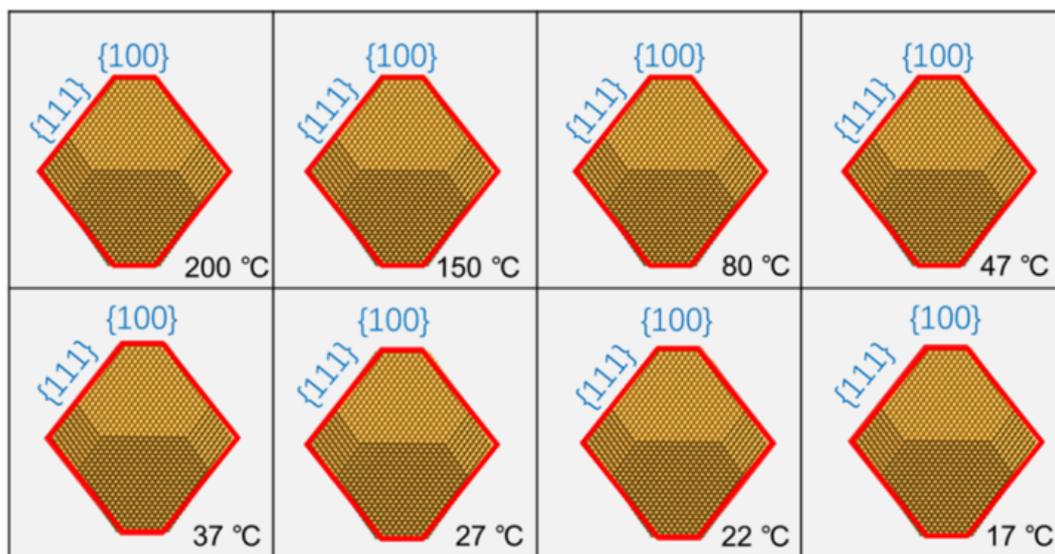


FIGURE 6.14 – Évolution morphologique d’une NP d’Au, obtenue à l’aide de la construction de Wulff, sous une atmosphère de H₂ entre 200 °C et 17 °C.

Pour ce système, le calcul DFT montre des énergies d’adsorption légèrement exothermique sur les trois facettes de l’octaèdre tronqué (voir annexes C.5-6) et, par

conséquent, la forme à l'équilibre prédite est un octaèdre tronqué parfait qui n'évolue pas avec les variations de pression et de température, ce qui confirme nos expériences expérimentales sur le fait qu'il n'y ait pas d'interaction instantanée entre les NPs d' Au et les molécules de H_2 .

À plus basse pression, *i.e.* 5 Torr de H_2 , nous avons observé la même stabilité des NPs d' Au vis-à-vis du H_2 . Nos observations sont en accord avec les travaux de Giorgio et de ses collaborateurs. Ces derniers ont déposé des NPs d' Au, par principe de déposition-précipitation, sur des micro-sphères de TiO₂ [52]. Les particules ont ensuite été exposées, à température ambiante, à 1,5 Torr de H_2 qui a induit une croissance des facettes (111) et (100). Celles-ci sont ensuite restées parfaitement stables sous ce gaz à température constante. La Figure 6.15 montre une série d'images MET tirée de ces travaux, d'une NP d' Au sur TiO₂, à température ambiante, (a) dans le vide où nous voyons bien le caractère arrondi de la NP, (b) sous 1,5 Torr de H_2 où nous voyons clairement des facettes (100) et (111) apparaître, (c) sous 1,5 Torr de H_2 ; quelques secondes après, où la stabilité des facettes est bien visible. À titre de comparaison, nous avons présenté sur la même Figure une NP d' Au sur r-TiO₂ sous 1,5 Torr de H_2 à (d) 200 °C, (e) 100 °C et (f) température ambiante, issue d'une expérience réalisée au cours de ce travail de thèse. Nous observons que la morphologie de la NP d' Au reste stable sous ces conditions de pression et de température.

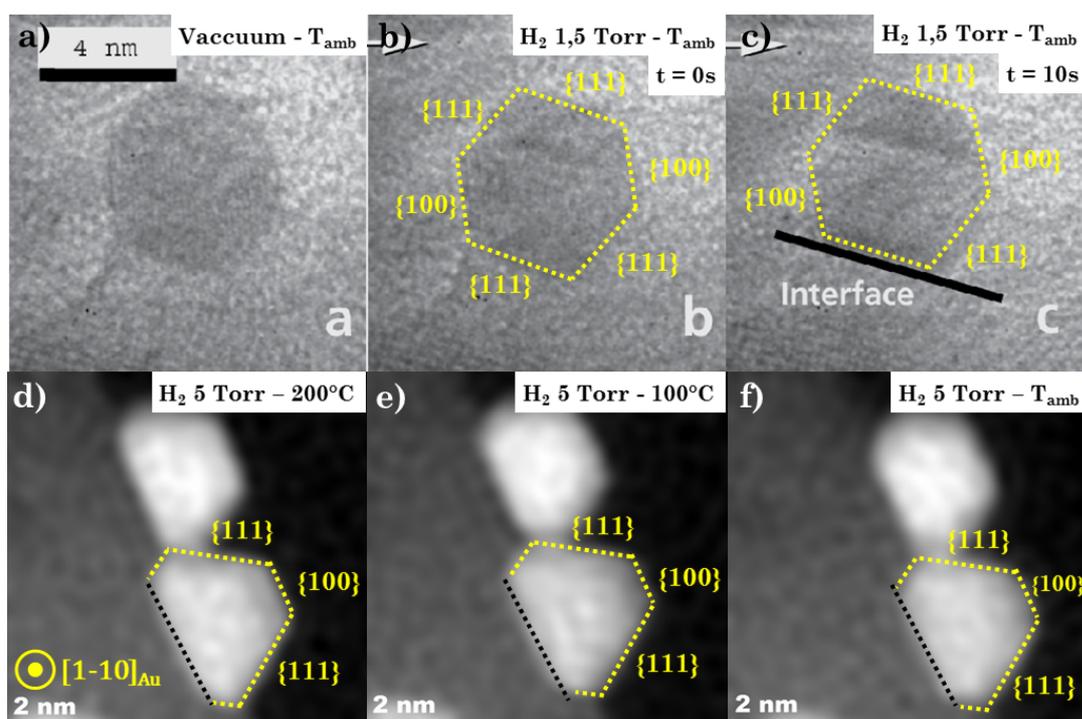


FIGURE 6.15 – NPs d' Au sur micro-sphère de TiO₂ à température ambiante, (a) dans le vide, (b) sous 1,5 Torr de H_2 , (c) sous 1,5 Torr de H_2 , 10 secondes après (adapté de [52]). NPs d' Au sur le bord du r-TiO₂ épitaxiée suivant Au(100)[110]||r-TiO₂(110)[110] sous 5 Torr de H_2 à (d) 200 °C, (e) 100 °C et (f) température ambiante.

Conclusion intermédiaire sous H_2

En conclusion, cette étude sous une atmosphère de H_2 nous a permis de démontrer qu'il n'y a pas d'interaction immédiate entre les molécules du gaz réducteur

H₂ sur la morphologie des NPs d' Au. En effet, la morphologie d'équilibre octaédrique tronquée des NPs est restée stable entre 400 °C et la température ambiante. La même stabilité a été vue dans le vide du microscope, montrant ainsi l'absence d'interaction entre les molécules de H₂ et les NPs d' Au, et s'il y a effectivement une interaction, celle-ci reste très faible et n'influe pas sur la morphologie des NPs d' Au. Nos résultats expérimentaux ont été confirmés par le modèle MSR.

6.2.6 Conclusion

Bien que les NPs d' or ont été très étudiées depuis la fin des années 1980 et la découverte de leurs propriétés catalytiques dans l'oxydation du monoxyde de carbone, les observations directes de l' or sous forme de nanocatalyseur dans des milieux réactionnels, à travers des expériences *in situ*, restent rares. Il en résulte que la relation entre propriétés catalytiques et structurales n'est encore pas comprise. Dans le présent travail, l'étude *in situ* de NPs d' Au supportées sur TiO₂ a permis de comprendre plus en détail leurs propriétés d'absorption vis-à-vis de O₂ et de H₂ à pression ambiante. Les différences de comportement des NPs d' Au en milieu oxydant et réducteur sont résumées sur la série d' image ci-dessous (Figure 6.16). Celle-ci montre la stabilité morphologique des NPs sous H₂ quand nous abaissons la température de 400 °C à la température ambiante, alors les NPs s'arrondissent sous O₂ entre 200 °C et 100 °C :

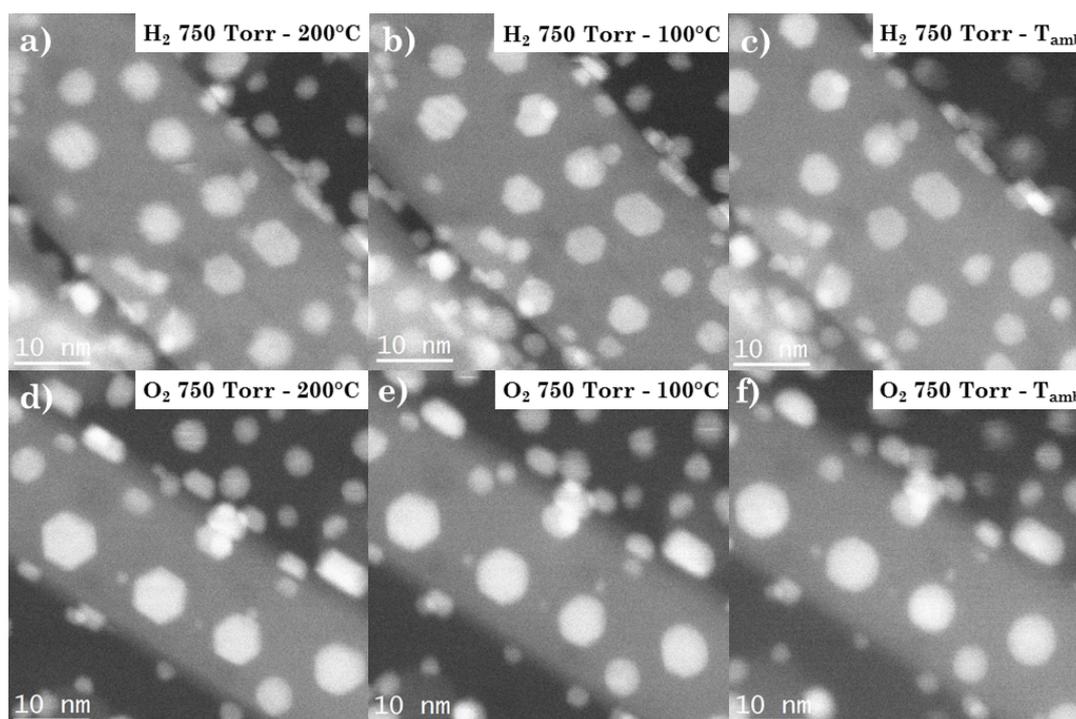


FIGURE 6.16 – Série d'images STEM-HAADF montrant l'évolution morphologique des NPs d' Au sous 750 Torr d' H₂ à (a) 200 °C, (b) 100 °C et (c) température ambiante. Sous 750 Torr d' O₂ à 200 °C (d), 100 °C (e) et température ambiante (f). Sous 750 Torr de H₂ nous observons bien la stabilité morphologique des NPs entre 200 °C et la température ambiante. Sous 750 Torr de O₂, un défacettage a lieu entre 200 °C et 100 °C.

À partir des observations présentées jusqu'ici dans ce chapitre, nous pouvons en déduire les conclusions suivantes :

- Les NPs d' Au brutes de synthèse sont délimitées par une multitude de facettes qui leur donne un aspect quelconque.
- Sous une atmosphère de O₂ à 400 °C, les NPs sont à l'état d'équilibre et se présentent sous forme octaédrique tronquée. Cette morphologie est stable entre 400 °C et 200 °C. Autour de 120 °C, la morphologie des octaèdres tronqués évolue avec l'arrondissement des arêtes et/ou des coins entre les facettes consécutives adjacentes {111} ainsi que les coins entre les facettes {111} et {100}. Ceci est dû à l'adsorption des molécules d'O₂ par ces coins/facettes qui a pour conséquence la croissance de nouvelles facettes, telles que la facette {110}, au détriment des facettes {111} et {100}. De plus, il s'agit d'une chimisorption associative.
- Sous une atmosphère de H₂ à 400 °C, les NPs sont également dans leur forme d'équilibre octaédrique tronquée. La morphologie des NPs reste ensuite stable entre 400 °C et la température ambiante montrant ainsi qu'il n'y a pas d'interaction entre les NPs d' Au et le dihydrogène, ou bien s'il y en a une, celle-ci n'a pas d'influence sur la morphologie des NPs d' Au.

Nous récapitulons les différentes énergies mesurées dans le tableau ci-dessous :

Composé	$\gamma_{100}/\gamma_{111}$	E_{adh}/γ_{111} 	E_{adh}/γ_{100} 
Au			
760 Torr H ₂	1,07 ± 0,04 (4)	x	x
5 Torr H ₂	1,09 ± 0,02 (3)	1,33 ± 0,08 (2)	0,49 ± 0,02 (2)
750 Torr O ₂	1,09 ± 0,04 (5)	1,36 (1)	0,57 ± 0,01 (2)
1 Torr O ₂	1,10 ± 0,04 (3)	x	0,79 (1)

TABLE 6.1 – Tableau récapitulatif des rapports d'anisotropie $\gamma_{100}/\gamma_{111}$ et des énergies d'adhésion relatives E_{adh}/γ_{100} pour les NPs d' Au supportées sur TiO₂ à 400 °C. Entre parenthèse, le nombre de particules utilisées pour la détermination de l'énergie d'adhésion.

- À 400 °C, le rapport d'anisotropie des énergies de surface liées aux facettes {100} et {111}, $\gamma_{100}/\gamma_{111}$, ne semble pas sensible à la nature ni à la pression du gaz.
- À 400 °C, l'énergie d'adhésion relative de la facette {111} ne varie pas suivant la nature du gaz.
- À 400 °C, l'énergie d'adhésion relative de la facette {100} est trois fois plus petite que celle de la facette {111} et est, elle-aussi, constante indépendamment de la nature et de la pression du gaz.

6.3 Influence des gaz oxydants/réducteurs sur les NPs de Cu

Avant d'étudier les propriétés d'adsorption des molécules H₂ et O₂ par les NPs de Cu-Au, il est intéressant d'étudier le cuivre pur qui lui-même présente des propriétés intéressantes. En effet, le cuivre est un matériaux particulièrement important puisqu'il est utilisé sous sa forme métallique, et oxydée, dans de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique [243], des détecteurs [244] mais aussi

en catalyse comme décrit dans d'excellents articles de revue récemment publiés [37, 245]. Certaines de ces applications en catalyse ont été décrites dans le chapitre 1. Les propriétés catalytiques des NPs de Cu sont affectées non seulement par les facettes qu'elles exposent [246, 60] mais aussi par leur état d'oxydation en présence de dioxygène [37]. Puisque la corrosion du Cu, issue principalement de l'interaction entre le cuivre et le dioxygène, joue un rôle important dans les processus catalytiques, il est nécessaire de comprendre les étapes clés qui interviennent dans le processus de corrosion, *i.e.* l'adsorption/dissociation de molécules de O₂ à la surface du Cu.

De nombreuses expériences MET *in situ* sur des films minces de Cu ainsi que sur des NPs ont été réalisées afin d'étudier le changement de phase du Cu vers la cuprite (Cu₂O) [247, 248, 32, 60, 249, 250]. Zhou et ses collaborateurs ont réalisé des films minces de Cu qui présentaient des défauts se traduisant par des marches d'épaisseur égale à quelques couches atomiques. Ils ont observé la croissance de films de Cu₂O qui nucléaient sur ces marches et se propageaient le long de celles-ci sous 5 mTorr de O₂ à 350 °C. La croissance de Cu₂O sous forme d'îlots a également été observée auparavant par la même équipe sur une surface plane de Cu(100) sous 5 mTorr de O₂ à 700 °C montrant ainsi que l'oxydation de films minces de Cu pouvait prendre différentes formes (film continu ou îlots de Cu₂O) suivant l'orientation de la surface de Cu exposée [251]. Concernant les NPs de Cu, l'équipe de Nakamura et ses collaborateurs ont réalisé des NPs de Cu sur du carbone amorphe par évaporation d'un filament de Cu sous un vide poussé (3,7.10⁻⁷ Torr). Après les avoir chauffées à 150 °C puis exposées à l'air, ils ont formé des structures coeur-coquille, les NPs de Cu s'étant entourées d'une coquille en Cu₂O [250]. Plus récemment, LaGrow et ses collaborateurs ont étudié la cinétique d'oxydation de NPs de Cu (de diamètre ~20 nm) sous 15 mTorr d'O₂ à 300 °C. Les NPs se sont progressivement oxydées en Cu₂O suivant les plans (111) de la NP. Une réduction progressive du Cu₂O en Cu sur ces mêmes NPs a ensuite été observé sous 15 mTorr d'H₂ [60].

De manière similaire à l'or, nous avons déposé des NPs de Cu sur des bâtonnets de r-TiO₂, puis nous nous sommes intéressés à leur interaction avec le dioxygène et le dihydrogène jusqu'à pression atmosphérique et jusqu'à une température de 400 °C, afin de déterminer leur morphologie d'équilibre et leur stabilité chimique. Ceci afin de mieux comprendre les propriétés d'adsorptions de molécules de H₂ et de O₂ par les NPs de Cu.

6.3.1 Préparation des NPs de Cu sur r-TiO₂ pour les observations *in situ*

Nous l'avons déjà vu dans le chapitre 3, la croissance de NPs de Cu sur une membrane de SiN et sur le r-TiO₂ présente quelques difficultés. En effet, le cuivre étant un métal beaucoup moins dense que l'or (8,96 g.cm⁻³ vs 19,3 g.cm⁻³), il est beaucoup plus difficile à ablater par ablation laser pulsé. Mais le dispositif de fabrication des NPs n'est pas le seul responsable de ce problème, le substrat sur lequel se fait le dépôt métallique joue aussi un grand rôle.

En effet, lorsque nous avons présentés les différents modes de croissance en phase vapeur (section 4.3), nous avons vu que l'énergie d'interface substrat-vide est un paramètre très important lorsque nous étudions la croissance de NPs sur un substrat. La Figure 6.17 présente une série d'images STEM-HAADF de NPs de Cu que nous avons exposées à 380 Torr de O₂. Sur la Figure 6.17.a qui montre ces NPs à 100 °C, nous constatons que les NPs sont très petites (~ 1 nm), tant sur la membrane de SiN que sur le r-TiO₂. De plus, nous observons un contraste gris sur la membrane de SiN, qui correspond à un film continu de Cu qui craquèle avec la température démontrant ainsi que nous sommes dans le mode de croissance de Stranski-Kratanov,

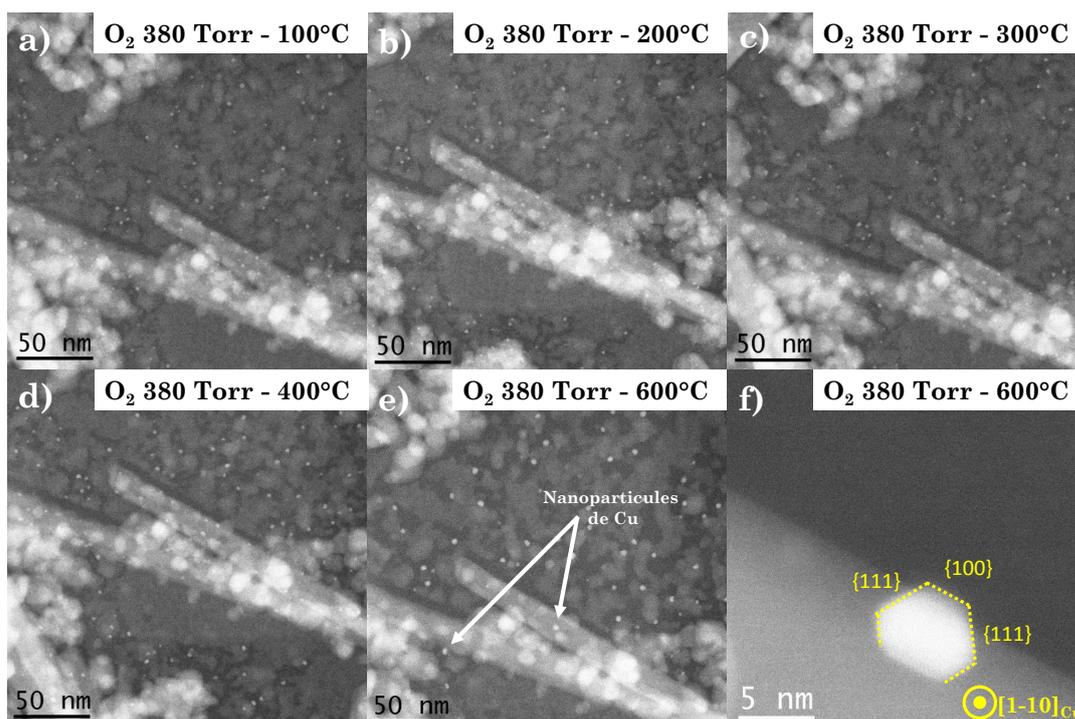


FIGURE 6.17 – Images STEM-HAADF présentant un dépôt de Cu sur membrane de SiN et nanobâtonnets de r-TiO₂ sous 380 Torr de O₂ à (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C, (e) 600 °C, (grandissement x1M). (f) NP unique à 600 °C (grandissement x12M).

c-à-d. que le substrat est recouvert d'une à trois couches atomiques de Cu sur lesquelles se forment des îlots 3D de Cu de petite taille. En élevant la température, les NPs de Cu coalescent entre elles pour former des NPs plus grosses. Il a fallu porter les NPs jusqu'à 600 °C (voir Figure 6.17.e) pour observer des NPs de taille semblable aux NPs d'Au que nous avons étudiées précédemment (~5 nm). La Figure 6.17.f présente une image STEM-HAADF d'une NP de Cu à 600 °C à un grandissement x12M. L'image en projection de cette NP est délimitée par des facettes {100} et {111} et est compatible avec une morphologie octaédrique tronquée.

Dans la suite nous allons donc présenter l'évolution morphologique de ces NPs, placées successivement sous 380 Torr de O₂ puis 380 Torr de H₂. Le choix de la pression s'explique par le fait que nous voulions éviter une oxydation trop rapide des NPs de Cu.

6.3.2 Études successives sous gaz oxydant O₂ puis réducteur H₂ successifs

Un échantillon témoin a été réalisé sur un substrat de carbone amorphe afin de vérifier que les NPs brutes de synthèse ne se soient pas oxydées pendant leur transfert dans la cellule environnementale (oxydation au contact de l'air). La Figure 6.18 montre une image HRTEM d'une particule de Cu de l'échantillon témoin. En insert est présenté un zoom sur la NP, dévoilant un contraste de haute résolution.

Le profil d'intensité effectué sur cette NP (Figure 6.18.b) indique une distance interréticulaire de 2,09 Å correspondant à la distance interréticulaire des plans {111} du Cu. L'étude d'une dizaine de NPs de l'échantillon témoin nous a permis de conclure qu'il s'agissait bien de NPs de Cu pur, et que l'exposition des NPs de Cu à l'air lors du transfert du bâti de croissance vers le microscope n'oxyde pas ces

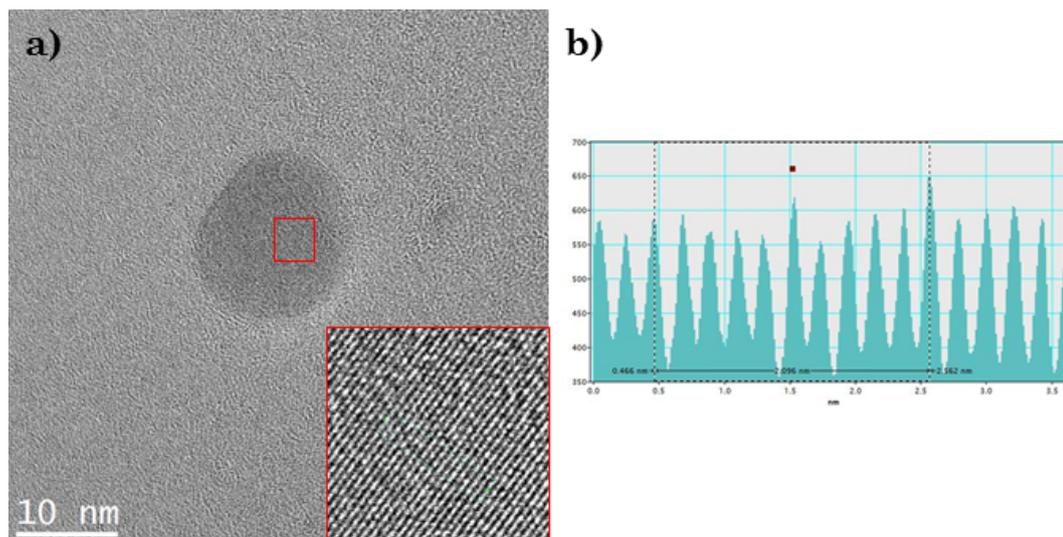


FIGURE 6.18 – (a) Particule de Cu sur carbone amorphe, insert : zoom sur les plans atomiques (111) du Cu. (b) Profil d'intensité des plans réticulaires.

dernières. La Figure 6.19 montre une série d'images STEM-HAADF de l'évolution morphologique de deux NPs à 400 °C, sous 380 Torr de O₂. Les deux NPs présentent

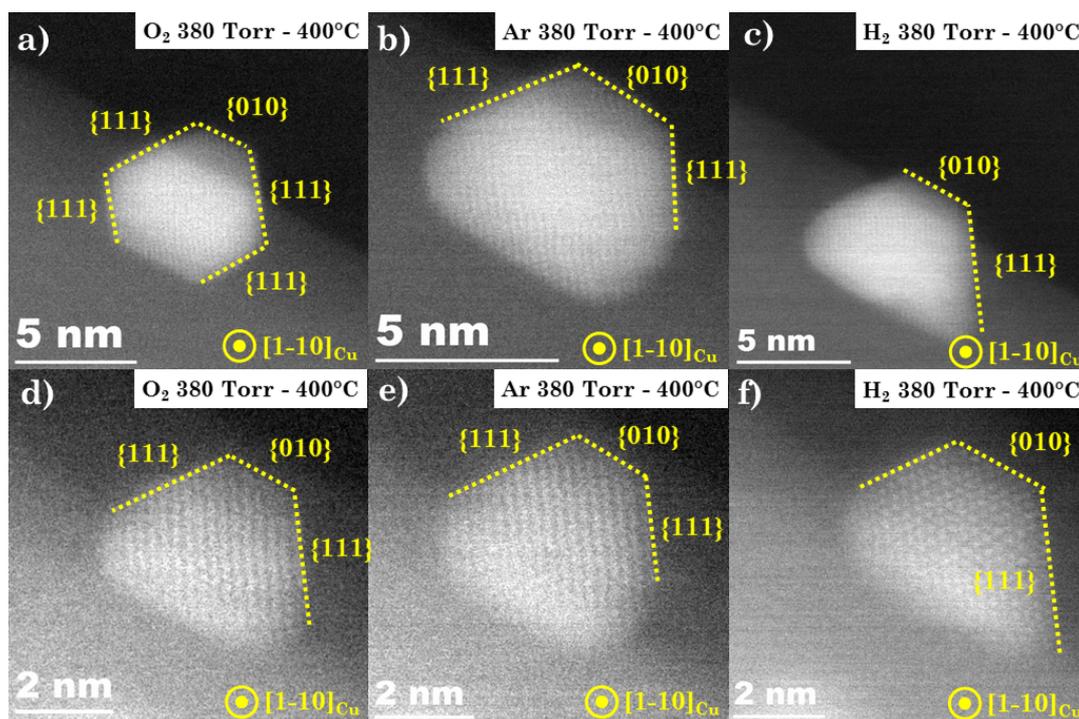


FIGURE 6.19 – Images STEM-HAADF de NPs de Cu sur TiO₂ à 400 °C et sous 380 Torr de : (a,d) O₂, (b,e) Ar, (c,f) H₂, épitaxiées suivant : Cu₂O(010)[1-10]||r-TiO₂(110)[110].

des morphologies en projection compatibles avec une forme octaédrique tronquée. De plus, nous distinguons sur ces deux NPs des plans atomiques avec une distance interréticulaire égale à 2,45 Å, correspondant aux plans {111} d'un oxyde de cuivre, la cuprite (Cu₂O). Les NPs de Cu se sont donc immédiatement oxydés suivant la

réaction :



Le rapport d'anisotropie lié aux facettes {100} et {111} sur les deux NPs sous O₂ est $\gamma_{100}/\gamma_{111} = 1,13$. Cette valeur est très proche de celle calculée pour les NPs d'Au à différentes pressions de O₂ et de H₂ ($\gamma_{100}/\gamma_{111}$ compris entre 1,07 et 1,10). À notre connaissance, il n'existe pas de mesure expérimentale de ce rapport d'anisotropie, néanmoins, en prenant les valeurs des énergies de surface des faces {111} ($\gamma_{111} = 1,952 \text{ J m}^{-2}$) et {100} ($\gamma_{100} = 2,166 \text{ J m}^{-2}$) du Cu, calculées théoriquement par la méthode FCD et issues de [139], nous trouvons $\gamma_{100}/\gamma_{111} = 1,11$, valeur également très proche de notre valeur mesurée expérimentalement.

Avant d'introduire l'hydrogène, nous avons purgé les lignes de gaz ainsi que la cellule avec l'argon, puis nous avons acquis des images de ces mêmes NPs (Figures 6.19.b,e) sous 380 Torr d'Ar. Les deux particules restent globalement stables au contact du gaz inerte, avec néanmoins un léger arrondissement du coin entre les deux facettes adjacentes {111}, visibles sur les Figures 6.19.b,e. Sous 380 Torr de H₂, nous nous attendions à voir une réduction de la cuprite en Cu, avec une disparition de la haute résolution² et un éventuel changement de contraste. En réalité, la structure de la cuprite est restée stable. Ce résultat est en contradiction avec ce qui a été observé par LaGrow et ses collaborateurs. En effet, LaGrow a suivi un cycle réversible d'oxydation/réduction de NPs de Cu en Cu₂O suivant les plans Cu(111)||Cu₂O(111), sous 15 mTorr de O₂ puis de H₂, avec un STEM environnemental (ESTEM) [60]. Pour leur expérience, les NPs de Cu ont été fabriquées par pulvérisation d'une cible de Cu pur (99,99%) et directement déposées sur un film de carbone amorphe. La Figure 6.20.a présente une série d'images STEM HAADF de l'oxydation progressive d'une NP de Cu de taille ~ 50 nm sous 15 mTorr de O₂.

La flèche en bleu montre la direction d'oxydation. Le temps d'oxydation ici est plus long que ce que nous observons dans notre expérience. Ceci s'explique par le fait que la taille de la NP est bien plus conséquente dans leur expérience, et que la pression est beaucoup plus faible (15 mTorr). La Figure 6.20.b présente une réduction progressive de NPs de Cu de taille ~10 nm sous 15 mTorr de H₂. Nous constatons que la réduction est un phénomène très long. En effet à 400 °C, les NPs de 10 nm mettent plus de 90 minutes pour se réduire. Plus la taille augmente, plus le temps de réduction est long. Dans notre cas, nous ne sommes probablement pas restés assez longtemps (moins d'une heure) pour observer un phénomène de réduction.

D'un point de vue de la morphologie, nous avons observé une extension de la facette {111} sur les deux NPs (Figures 6.19.c,f). Ceci est synonyme d'un changement de l'énergie de surface de ces facettes et/ou de l'énergie d'adhésion avec le substrat.

2. Le paramètre de Cu étant de 3,61 Å, la résolution de notre microscope en STEM-HAADF ne nous permet pas d'imager les NPs de Cu en mode HR-STEM.

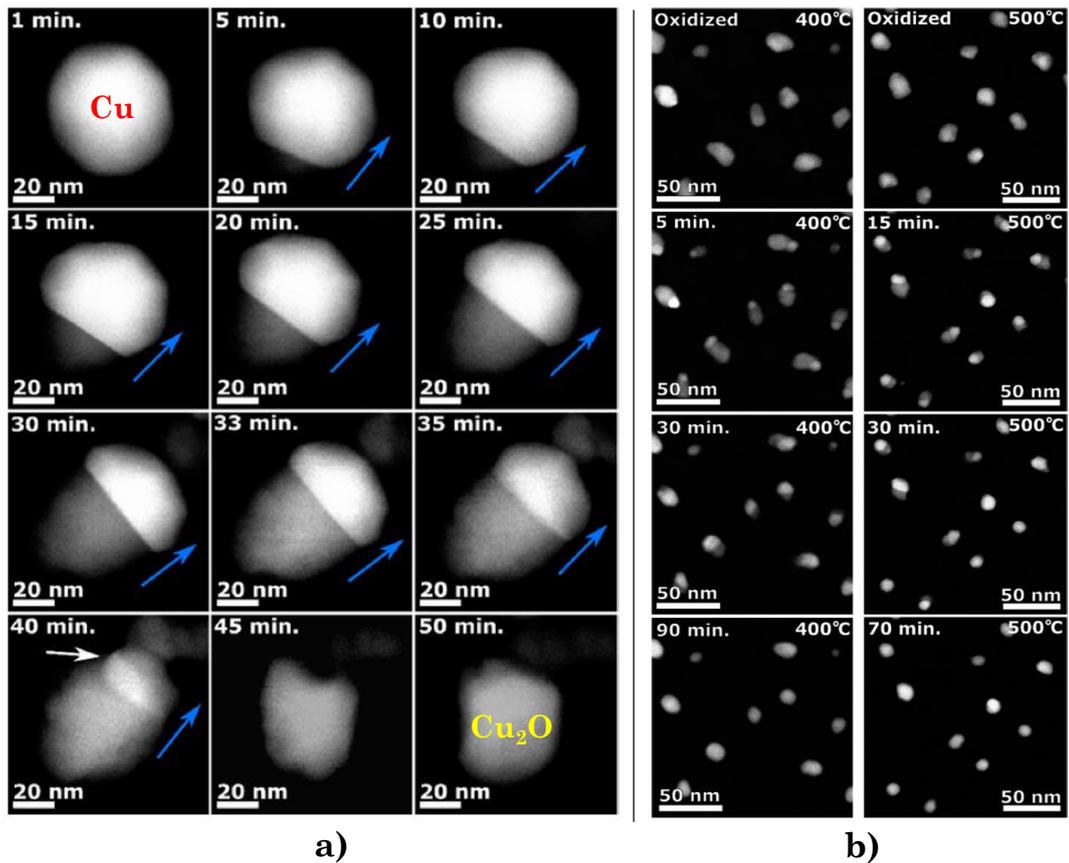


FIGURE 6.20 – (a) Images STEM-HAADF de l’oxydation progressive d’une NP de Cu de taille ~ 50 nm sous 15 mTorr de O₂. (b) Images STEM-HAADF de la réduction de NPs de Cu (~10 nm) sur carbone amorphe sous 15 mTorr de H₂ à (colonne de gauche) 400 °C sur une durée de 90 minutes, (colonne de droite) 500 °C sur une durée de 70 minutes (tiré de[60]).

6.3.3 Conclusion

Cette étude du Cu a permis de révéler la difficulté de l’obtention de NPs de Cu par PLD sur la membrane de SiN et le r-TiO₂. Malgré cela, nous avons tout de même réussi à faire croître des NPs de Cu de taille ~ 5 nm en les chauffant à 600 °C. Sous O₂, à 400 °C, la structure métallique (Cu⁰) initiale de la NP est oxydée intégralement pour former de la cuprite (Cu₂O). La morphologie résultante est un octaèdre tronqué délimité principalement par des facettes {111} et {100}. Sous 0,5 atmosphère de H₂, la structure de la cuprite reste stable. Cette stabilité est probablement due au temps d’exposition trop court pour observer la réduction de la NP. Néanmoins, nous observons une modification de l’extension des facettes {111} et {100} synonyme d’un changement d’énergie de surface, lié au changement du milieu réactionnel. Contrairement aux NPs d’Au dont la morphologie était très stable à 400 °C, les NPs de Cu sont beaucoup plus sensibles aux gaz oxydo-réducteurs à cette température.

6.4 Influence des gaz oxydants/réducteurs sur les NPs de Cu-Au

Nous proposons ici une étude du comportement du nanoalliage Cu-Au, sous gaz oxydant O_2 et réducteur H_2 , à différente pression et température. Dans un premier temps nous allons, tout comme nous l'avons fait pour les NPs d'Au, analyser la morphologie des NPs de Cu-Au sous gaz inerte et en température. Dans un second temps, nous étudierons les transformations structurales de ces NPs sous O_2 puis sous H_2 . Enfin nous comparerons les effets d'alliage dans les NPs de Cu-Au en prenant les NPs d'Au pur comme référence.

6.4.1 Structure et morphologie de NPs de Cu-Au sous Ar

La Figure 6.21 montre des images STEM-HAADF d'une assemblée de NPs de $CuAu_3$ sous 100 mTorr d'Ar à (a) température ambiante et (b) $400^\circ C$. Nous observons le même comportement que pour les NPs d'Au, c'est à dire qu'avant le traitement thermique, les NPs brutes de synthèse sont de forme quelconque, présentant une multitude de facettes. À $400^\circ C$, les NPs atteignent leur forme d'équilibre (octaédrique tronquée) montrant une fois de plus que les NPs ont besoin d'un apport en énergie pour atteindre leur morphologie d'équilibre. En insert (6.21.b), nous avons zoomé sur une NP de forme octaédrique tronquée dans l'épitaxie $Au(110)[110]||r-TiO_2(110)[110]$.

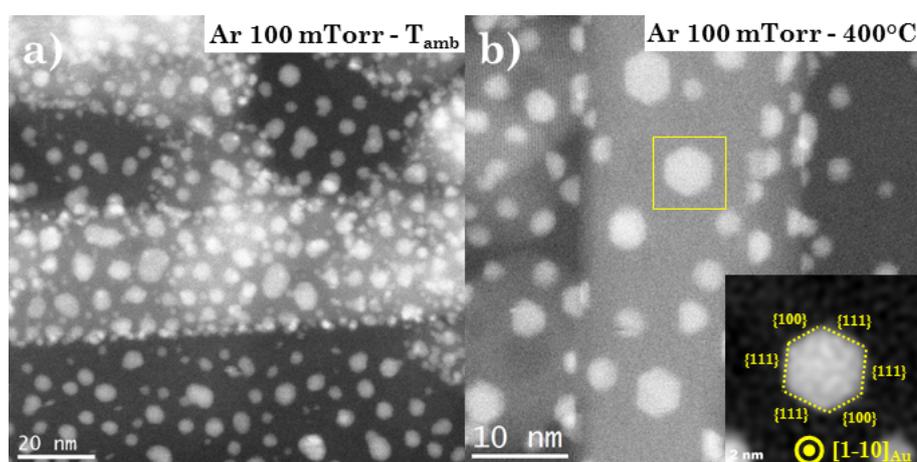


FIGURE 6.21 – Image STEM-HAADF d'une assemblée de NPs de $CuAu_3$ sous 100 mTorr d'Ar à (a) température ambiante et (b) $400^\circ C$. Insert : zoom sur la NP encadrée en jaune.

6.4.2 Étude sous gaz oxydant O_2 à différentes pressions

6.4.2.1 Étude sous 760 Torr de O_2

La Figure 6.22 présente une série d'images STEM-HAADF montrant une vue d'ensemble de NPs de $CuAu_3$ sur la membrane SiN et sur les nanobâtonnets de $r-TiO_2$ (grandissement $\times 1M$). Tout comme pour les NPs monométalliques d'Au, les NPs de $CuAu_3$ restent très stables avec la température. En effet, à ce grandissement, nous n'observons pas de phénomènes de coalescence majeurs lors de la montée puis la descente en température.

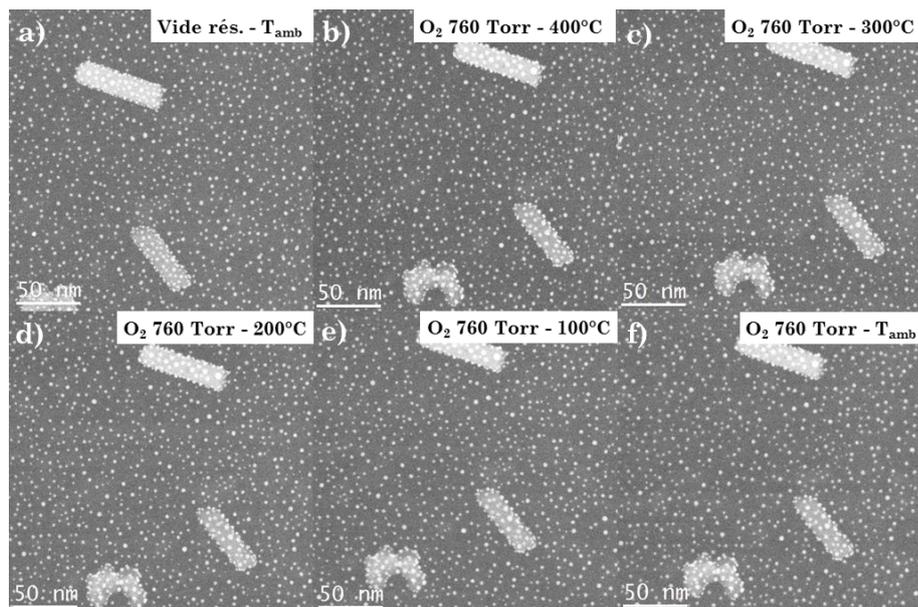


FIGURE 6.22 – NPs de CuAu_3 (a) dans le vide résiduel de la cellule à température ambiante, puis sous 760 Torr de O_2 à : (b) 400 °C, (c) 300 °C, (d) 200 °C, (e) 100 °C et (f) température ambiante (grandissement x1M).

La Figure 6.23 montre une série d’images STEM-HAADF, à plus fort grandissement (x5M), d’une assemblée de NPs de CuAu_3 sous 760 Torr de O_2 à (a) 400 °C, (b) 200 °C, (c) 100 °C et (d) à température ambiante. À 400 °C, les images en projection

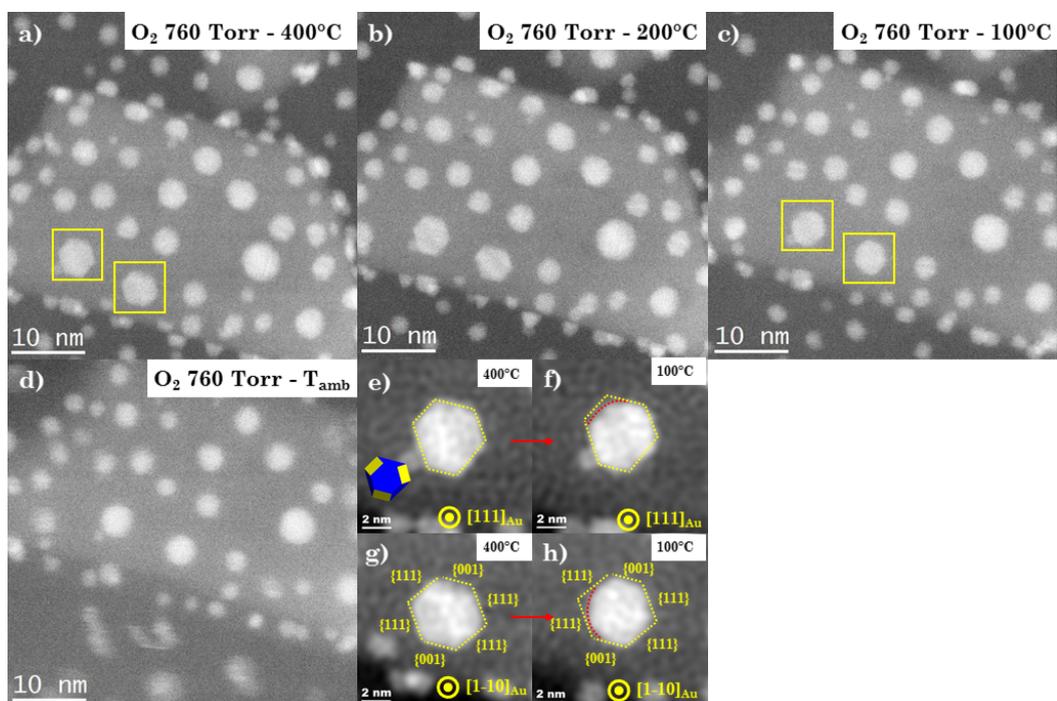


FIGURE 6.23 – NPs de CuAu_3 sous 760 Torr de O_2 à : (a) 400 °C, (b) 200 °C, (c) 100 °C et (d) à température ambiante. (e-f) Evolution entre 400 °C et 100 °C d’une NP de CuAu_3 épitaxiée suivant $\text{CuAu}_3(111)[110]||\text{r-TiO}_2(110)[110]$ et (g-h) épitaxiée suivant $\text{CuAu}_3(110)[110]||\text{r-TiO}_2(110)[110]$. Ces deux NPs sont encadrées en jaune (a,c).

de certaines NPs, orientées dans les axes de zone [1-10] et [111], nous confirment que les NPs sont à l'état d'équilibre, avec une morphologie compatible avec celle d'un octaèdre tronqué. Deux exemples sont montrés sur les Figures 6.23.e-g qui sont des zooms numériques des NPs portées à 400 °C et encadrées en jaunes sur la Figure 6.23.a. Comme précédemment, nous avons mesuré le rapport d'anisotropie lié aux énergies de surface des facettes {100} et {111} sur quatre NPs épitaxiées suivant $\text{CuAu}_3(100)[110]||\text{r-TiO}_2(110)[110]$. Nous avons obtenu un rapport moyen $\gamma_{100}/\gamma_{111} = 1,06 \pm 0,2$, valeur légèrement inférieure à celle obtenue pour l'or pur dans les mêmes conditions de pression (1,09). La Figure 6.24 présente une série de zooms numériques montrant différentes NPs sur le bord des nanobâtonnets de TiO_2 à 400 °C.

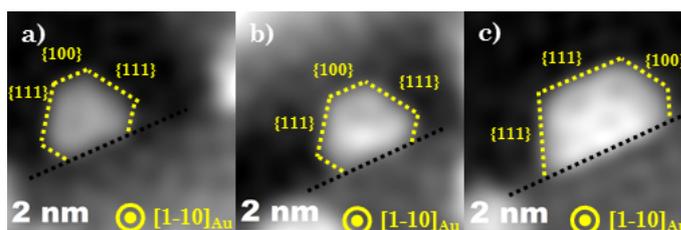


FIGURE 6.24 – NPs de CuAu_3 sous 760 Torr de O_2 à 400 °C, épitaxiées suivant (a-b) $\text{CuAu}_3(100)[110]||\text{r-TiO}_2(110)[110]$, (c) $\text{CuAu}_3(111)[110]||\text{r-TiO}_2(110)[110]$.

Sur les Figures 6.24.a-b, les NPs sont épitaxiées suivant $\text{CuAu}_3(100)[110]||\text{r-TiO}_2(110)[110]$. Nous avons mesuré les énergies d'adhésion relative liées à la facette {100} afin de les comparer avec celles calculées précédemment pour les NPs d'au. Ainsi la mesure de E_{adh}/γ_{100} , réalisée pour les deux NPs citées précédemment, donne une énergie d'adhésion relative $E_{adh}/\gamma_{100} = 0,43 \pm 0,25$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour les NPs d'au pur dans les mêmes conditions de pression et de température ($0,57 \pm 0,01$). Sur la Figure 6.24.c est représentée une NP de CuAu_3 épitaxiée suivant $\text{CuAu}_3(111)[110]||\text{r-TiO}_2(110)[110]$. Nous obtenons pour cette dernière une énergie d'adhésion relative $E_{adh}/\gamma_{111} = 1,27$. Pour rappel, sous 750 Torr de O_2 pour les NPs d'au, nous avons trouvé une énergie d'adhésion relative $E_{adh}/\gamma_{111} = 1,36$, et sous 5 Torr de H_2 nous avons $E_{adh}/\gamma_{111} = 1,33$. La nature du gaz et la pression ne semblent donc pas avoir d'impact sur l'énergie d'adhésion de la facette {111}.

Nous avons également suivi le comportement morphologique de ces NPs en température. Pour cela, nous avons suivi deux NPs à l'état d'équilibre (6.23.e-g), encadrés en jaune sur la Figure 6.23.a. En baissant la température, nous observons que les coins entre les facettes {100} et {111} s'arrondissent entre 200 °C et 100 °C, de la même façon que ce que nous avons observé pour les NPs d'au. Sur les Figures 6.23.f-h, nous avons indiqué en pointillés rouges cet arrondissement. De ces observations, il ressort que les molécules d' O_2 viennent s'adsorber sur les sites actifs présents sur les coins et les arrêtes des NPs de CuAu_3 . Ces sites, nous l'avons vu, sont les sites de faibles coordinence, favorables à l'activité catalytique. De la même façon que les NPs d'au, en adsorbant les molécules de O_2 , les NPs de CuAu_3 développent de nouvelles facettes, telles que la facette {110} et d'autres facettes de plus hauts indices qui se stabilisent sous O_2 . Ces nouvelles facettes se développent au détriment des facettes {100} et {111} et donnent une forme arrondie aux NP.

6.4.2.2 Étude sous 1 Torr de O₂

La Figure 6.25 montre une série d'images STEM-HAADF qui présente une vue d'ensemble des NPs de CuAu₃ sur TiO₂ sous 1 Torr de O₂ à (a) 400 °C, (b) 300 °C, (c) 200 °C, (d) 100 °C et (e) à température ambiante. Tout comme précédemment, les NPs sont d'une grande stabilité malgré la descente en température. Elles sont orientées dans toutes les directions, rendant difficile d'en déduire leur morphologie exacte. Néanmoins celles dont l'orientation le permet nous confirment qu'il s'agit d'octaèdres tronqués. Un exemple est donné sur la Figure 6.25.f où nous avons zoomé sur un octaèdre tronqué épitaxié suivant CuAu₃(111)[110]||r-TiO₂(110)[110].

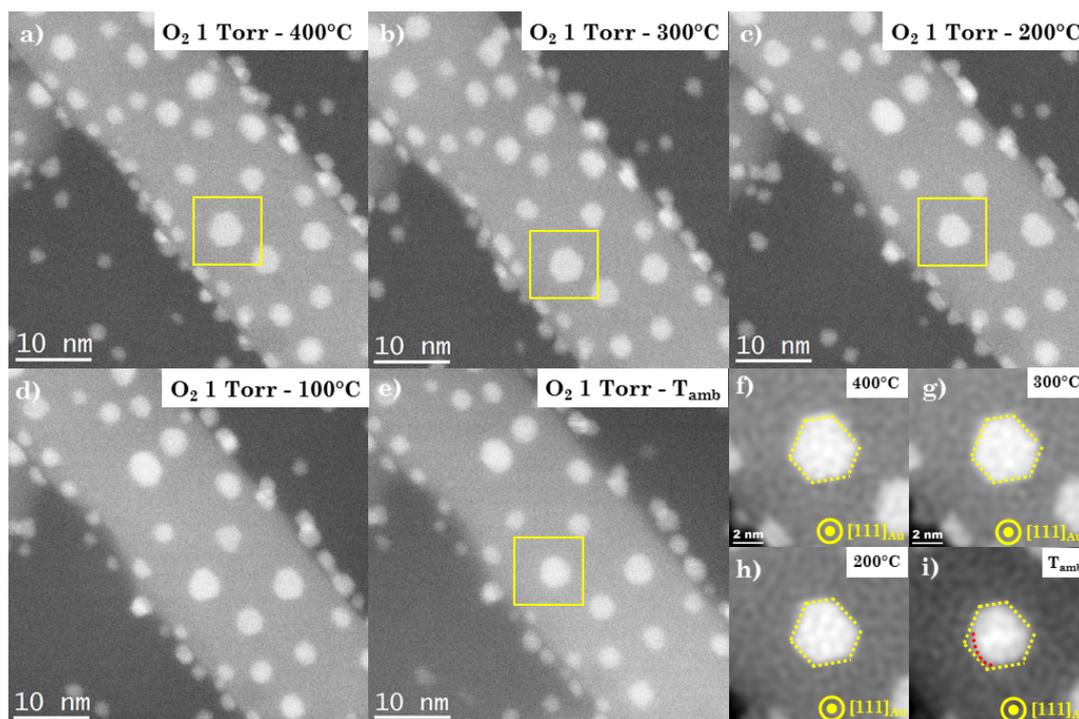


FIGURE 6.25 – Images STEM-HAADF de NPs de CuAu₃ sur TiO₂ sous 1 Torr de O₂ à (a) 400 °C, (b) 300 °C, (c) 200 °C, (d) 100 °C et (e) à température ambiante, (grandissement x5M). (f-i) Zooms numériques sur la NP encadrée en jaune. Pointillés jaunes : forme initiale de la NP. Pointillés rouges : arrondissement de la NP.

La mesure du rapport d'anisotropie lié aux énergies de surface des facettes {100} et {111}, mesuré sur deux NPs, a donné un rapport moyen $\gamma_{100}/\gamma_{111} = 1,06 \pm 0,02$, valeur égale à celle sous pression atmosphérique de O₂. Les Figures 6.26.a-b montrent deux NPs situées sur le bord des bâtonnets de TiO₂ à 400 °C, épitaxiées suivant CuAu₃(100)[110]||r-TiO₂(110)[110]. Nous avons ainsi mesuré l'énergie d'adhésion de la facette {100} sur ces deux NPs et avons obtenu une énergie relative $E_{adh}/\gamma_{100} = 0,65 \pm 0,1$. Cette énergie est légèrement inférieure à celle des NPs d'Au dans les mêmes conditions de pression. L'alliage du Cu avec Au abaisserait donc légèrement l'énergie d'adhésion de la particule.

Néanmoins il est intéressant de remarquer que lorsque nous regardons de plus près les NPs situées sur le bord des nanobâtonnets de r-TiO₂, nous constatons non seulement que celles-ci s'arrondissent lorsque la température diminue (Figures 6.25.f-i) mais aussi que la surface d'adhésion semble diminuer, synonyme d'une baisse de l'énergie d'adhésion en fonction de la température.

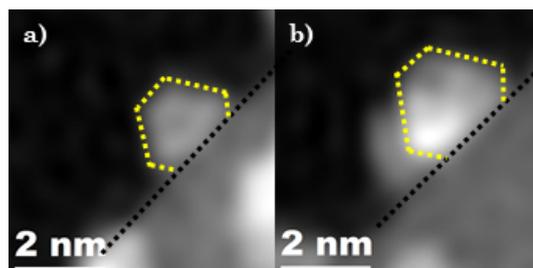


FIGURE 6.26 – (a-b) NPs de CuAu_3 sur le bord du TiO_2 sous 1 Torr de O_2 à 400°C , épitaxiées suivant $\text{CuAu}_3(100)[110]||\text{r-TiO}_2(110)[110]$.

La Figure 6.27 est un zoom sur une NP de CuAu_3 sur le bord du nanobâtonnet de r-TiO_2 à (a) 200°C , (b) 100°C et (c) à température ambiante. Le contour initial de la NP (en pointillés jaunes) ainsi que les limites du r-TiO_2 (en pointillés noirs) ont été reproduits sur les trois images afin de mieux comparer l'évolution morphologique de la NP. Nous observons qu'à 200°C , la NP de CuAu_3 présente un caractère plat qui s'arrondit en diminuant la température pour ainsi devenir complètement sphérique à température ambiante. Cette arrondissement de la morphologie s'explique par la croissance de nouvelles facettes suite à l'adsorption des molécules de O_2 . De plus, la surface de contact particule-substrat semble légèrement diminuer elle-aussi, confirmant ainsi la diminution légère de l'énergie d'adhésion avec la température.

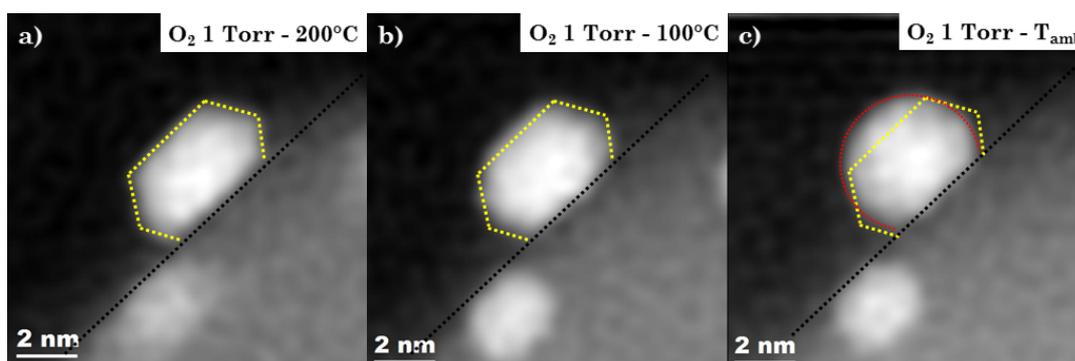


FIGURE 6.27 – Evolution de la morphologie de NPs de CuAu_3 sur le bord du TiO_2 sous 1 Torr de O_2 à (a) 200°C , (b) 100°C et (c) à température ambiante.

À titre de comparaison, nous avons représenté sur la Figure 6.28 une NP d'Au dans les mêmes conditions que sur la Figure précédente, *i.e.* sous 1 Torr de O_2 à (a) 200°C , (b) 100°C et (c) température ambiante. À 200°C , tout comme la NP de CuAu_3 , la NP d'Au a une morphologie très plate. Lorsque nous diminuons la température, nous constatons que la morphologie de la NP reste stable, contrairement à la NP de CuAu_3 qui était devenue complètement sphérique à la température ambiante. Cette comparaison est une preuve claire des effets d'alliage sur les NPs de CuAu_3 vis-à-vis de l'adsorption des molécules d' O_2 à basse pression.

Une autre observation intéressante est le fait qu'il n'y ait aucun changement de contraste sur les NPs de CuAu_3 lorsque nous les exposons à 760 ou 1 Torr de O_2 . Il est néanmoins important de savoir que sous condition gazeuse, les atomes des deux éléments peuvent diffuser et se réorganiser au sein des NPs, engendrant ainsi des modifications de structure et de morphologie. Ces changements peuvent avoir une grande influence sur les performances des catalyseurs. Une étude plus approfondie

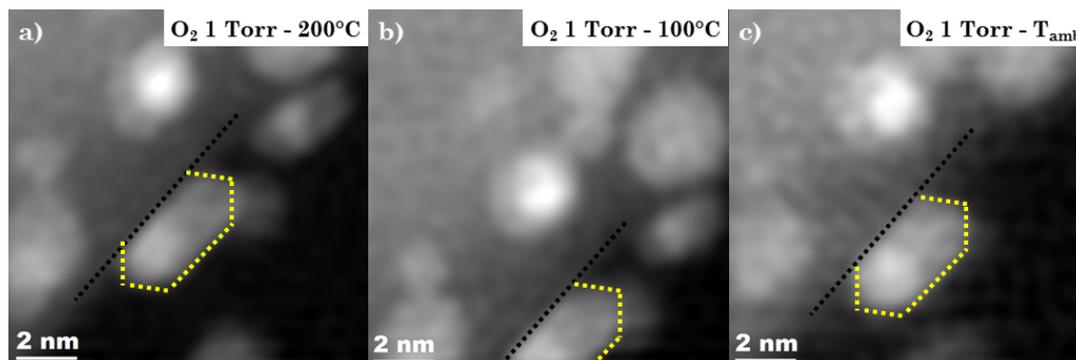


FIGURE 6.28 – Evolution de la morphologie de NPs d’Au sur le bord du TiO₂ sous 1 Torr de O₂ à (a) 200 °C, (b) 100 °C et (c) à température ambiante, (grandissement x5M).

de la chimie de ces NPs, à l’aide d’un microscope corrigé des aberrations de la lentille condenseur, est nécessaire afin de voir comment sont répartis les éléments de ce bi-composé au sein des NPs. La haute résolution est cruciale dans ce type d’expérience. Bauer et ses collaborateurs ont exposé des NPs d’Au-Cu supportées sur SiO₂ à une atmosphère de O₂. À 500 °C, ils ont observé la formation d’un coeur d’Au entouré d’une coquille de CuO_x. Cette structure en coeur-coquille améliore grandement les performances du nanocatalyseur dans la conversion de l’éthanol [252].

Dans cette partie, nous avons réalisé deux études sur le comportement des NPs de CuAu₃ supportées sur TiO₂, sous deux différentes pressions de O₂. Sous une atmosphère à 400 °C, les NPs présentent une forme octaédrique tronquée. Le refacettage de cette forme d’équilibre survient à partir de 100 °C, et est très visible à température ambiante où toutes les particules présentent une forme arrondie, synonyme de développement de facettes {110} au détriment des facettes {100}. À 400 °C, le ratio moyen des énergies de surfaces relatives aux facettes {100} et {111} est $\gamma_{100}/\gamma_{111} = 1,06 \pm 0,04$. Certaines NPs situées sur le bord des nanobâtonnets de r-TiO₂ ont permis de calculer l’énergie d’adhésion relative de la facette {100}, nous avons trouvé $E_{adh}/\gamma_{100} = 0,43 \pm 0,25$. La mesure sur une NP a aussi permis de déterminer l’énergie d’adhésion relative de la facette {111}. Celle-ci est trois fois plus grande que celle de la facette {001}, $E_{adh}/\gamma_{111} = 1,27$.

Sous 1 Torr de O₂, à haute température, les NPs présentent un comportement global identique à celui sous une atmosphère, avec cependant un refacettage plus succinct puisque la pression est beaucoup plus faible. Le ratio moyen des énergies de surfaces relatives aux facettes {100} et {111} reste identique à ce que nous avons vu précédemment, $\gamma_{100}/\gamma_{111} = 1,06 \pm 0,02$. À 400 °C, le calcul d’énergie d’adhésion relative a révélé une énergie moyenne $E_{adh}/\gamma_{100} = 0,65 \pm 0,1$, valeur du même ordre de grandeur que l’or dans les mêmes conditions (0,79). Nous avons également vu que cette énergie d’adhésion est susceptible de diminuer lorsque la température décroît. De plus, les effets d’alliage sont claires, puisque la NP de CuAu₃ devient complètement sphérique sous 1 Torr de O₂ à la température ambiante, tandis que la NP d’Au dans les mêmes conditions est restée stable.

6.4.3 Étude sous gaz réducteur H₂ à différentes pressions

Les NPs de Cu-Au ont été fabriquées par le même protocole que précédemment. L’analyse des images HRTEM des échantillons témoins des deux expériences présentées ci-dessous ont permis d’en déduire la composition. Dans les deux cas nous

avons obtenu une composition de CuAu_3 comme précédemment. Tout comme pour les expériences sous O_2 , nous avons étudié ces NPs sous deux pressions : 750 et 5 Torr de H_2 . À chaque fois, nous avons chauffé les NPs à $400\text{ }^\circ\text{C}$ puis observé leur comportement en diminuant la température par palier de $100\text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à température ambiante.

6.4.3.1 Étude sous 750 Torr de H_2

La Figure 6.29 montre une série d'images STEM-HAADF présentant une vue d'ensemble des NPs de CuAu_3 sous 750 Torr de H_2 à (a) $400\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $300\text{ }^\circ\text{C}$, (c) $200\text{ }^\circ\text{C}$, (d) $100\text{ }^\circ\text{C}$ et (e) à température ambiante.

À $400\text{ }^\circ\text{C}$, le rapport d'anisotropie lié aux énergies de surface des facettes $\{100\}$ et $\{111\}$, mesuré sur cinq NPs a donné $\gamma_{100}/\gamma_{111} = 1,04 \pm 0,02$. Ce rapport proche de 1 se caractérise par des octaèdres tronqués quasi réguliers, c'est à dire avec les facettes $\{100\}$ et $\{111\}$ de même longueur. La Figure 6.29.h montre une NP de CuAu_3 épitaxiée suivant $\text{CuAu}_3(100)[110]||r\text{-TiO}_2(110)[110]$ sous 750 Torr de H_2 à $400\text{ }^\circ\text{C}$. En mesurant l'énergie d'adhésion relative de la facette $\{100\}$ avec le substrat, nous obtenons $E_{adh}/\gamma_{100} = 0,45 \pm 0,29$. Cette énergie semble être dans la continuité des mesures effectuées jusqu'à présent. En effet, sous 750 Torr de O_2 , nous avons obtenu une énergie d'adhésion $E_{adh}/\gamma_{100} = 0,43 \pm 0,25$. Ceci n'est pas surprenant puisqu'il n'y a pas d'adsorption de molécules de H_2 et de O_2 à cette température.

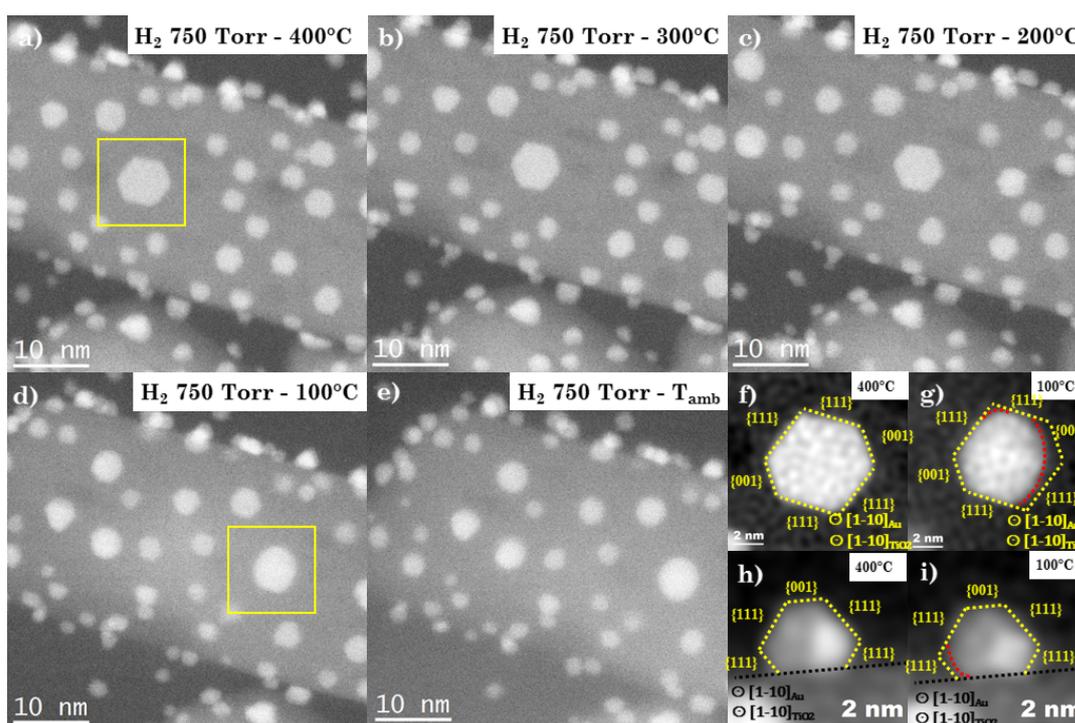


FIGURE 6.29 – NPs de CuAu_3 sous 750 Torr de H_2 à $400\text{ }^\circ\text{C}$ a), $300\text{ }^\circ\text{C}$ b), $200\text{ }^\circ\text{C}$ c), $100\text{ }^\circ\text{C}$ d) et à température ambiante e), (grandissement $\times 5\text{M}$). Zoom sur une NP $\text{CuAu}_3(110)[110]||r\text{-TiO}_2(110)[110]$ à (f) $400\text{ }^\circ\text{C}$ et (g) $100\text{ }^\circ\text{C}$. Zoom sur une NP $\text{CuAu}_3(100)[110]||r\text{-TiO}_2(110)[110]$ à (h) $400\text{ }^\circ\text{C}$ et (i) $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Nous observons une extrême stabilité de la forme octaédrique tronquée des NPs jusqu'à $200\text{ }^\circ\text{C}$. En revanche, à partir de $100\text{ }^\circ\text{C}$ les NPs se défacettent de façon très nette, contrairement aux NPs d'or où nous avons vu une extrême stabilité à cette

température (Figures 6.29.f,g). Les atomes de cuivre interagissent probablement avec les molécules de H_2 induisant un changement morphologique des NPs. Pour mieux comparer les effets d'alliage vis-à-vis de l'adsorption des molécules de H_2 , nous avons représenté sur la Figure 6.30 une série d'images STEM-HAADF d'une NP d'Au (Figure 6.30.a-b) ainsi que d'une NP de $CuAu_3$ (Figure 6.30.c-d), sous 750 Torr de H_2 à 400 °C et à température ambiante. Nous l'avons déjà discuté dans la section 6.2.5, la NP d'Au n'interagit pas avec l' H_2 . Ceci a été confirmé par calculs DFT. Cependant, l'addition du cuivre à l'or vient activer la NP vis-à-vis de l'adsorption des molécules de H_2 . Sous H_2 , les coins entre les facettes {111} et {100} de la NP de $CuAu_3$ s'arrondissent, et ce, dès 100 °C. Cet arrondissement est dû à la croissance de facettes {110} et de facettes de plus haut indices au détriment des facettes {100} et {111}. Il existe donc un effet d'alliage indéniable sur l'activité catalytique des NP de $CuAu_3$ dans l'adsorption des molécules de H_2 .

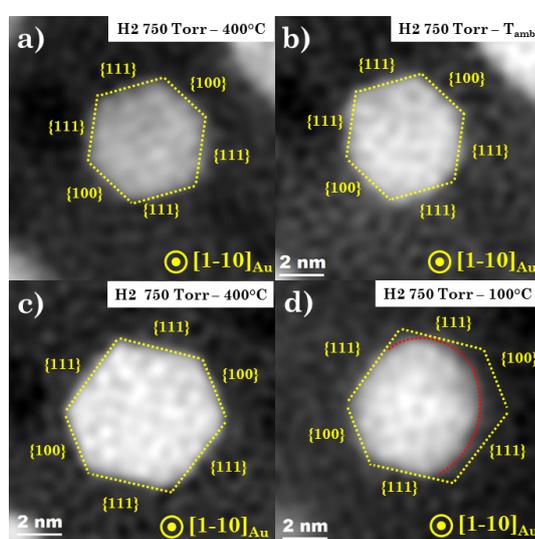


FIGURE 6.30 – NP d'Au épitaxiée suivant $Au(110)[110]||r-TiO_2(110)[110]$ sous 750 Torr de H_2 à (a) 400 °C, (b) température ambiante. NP de $CuAu_3$ épitaxiée suivant $CuAu_3(110)[110]||r-TiO_2(110)[110]$ sous 750 Torr de H_2 à (c) 400 °C et (d) température ambiante.

6.4.3.2 Étude sous 5 Torr de H_2

La Figure 6.31 présente les NPs de $CuAu_3$ sous 5 Torr de H_2 à (a) 400 °C, (b) 300 °C, (c) 200 °C, (d) 100 °C et (e) à température ambiante.

Comme nous pouvons le constater sur la zone encadrée en pointillés jaunes, les NPs coalescent puis se refacettent entre 400 °C et 200 °C. Ce phénomène a déjà été vu à plusieurs reprises, aussi bien pour les NPs d'Au pur que les NPs de $CuAu_3$ sous différent gaz montrant ainsi qu'il n'y a pas d'adsorption de molécules d' O_2 et de H_2 dans cette gamme de température. Comme montré sur la Figure 6.31.f, les NPs restent morphologiquement stables et ce, même à température ambiante, contrairement à ce que nous avons vu précédemment sous pression atmosphérique. Ceci est probablement dû au fait que nous avons divisé la pression par un facteur mille, l'interaction particule/gaz est donc moindre. À 400 °C, l'énergie d'adhésion relative de la facette {100} a été calculée sur deux NPs (Figure 6.32.a,b). Nous avons obtenu une énergie moyenne $E_{adh}/\gamma_{100} = 0,76 \pm 0,2$, toujours de la même ordre de grandeur que celles mesurées sous différents gaz et à différentes pressions.

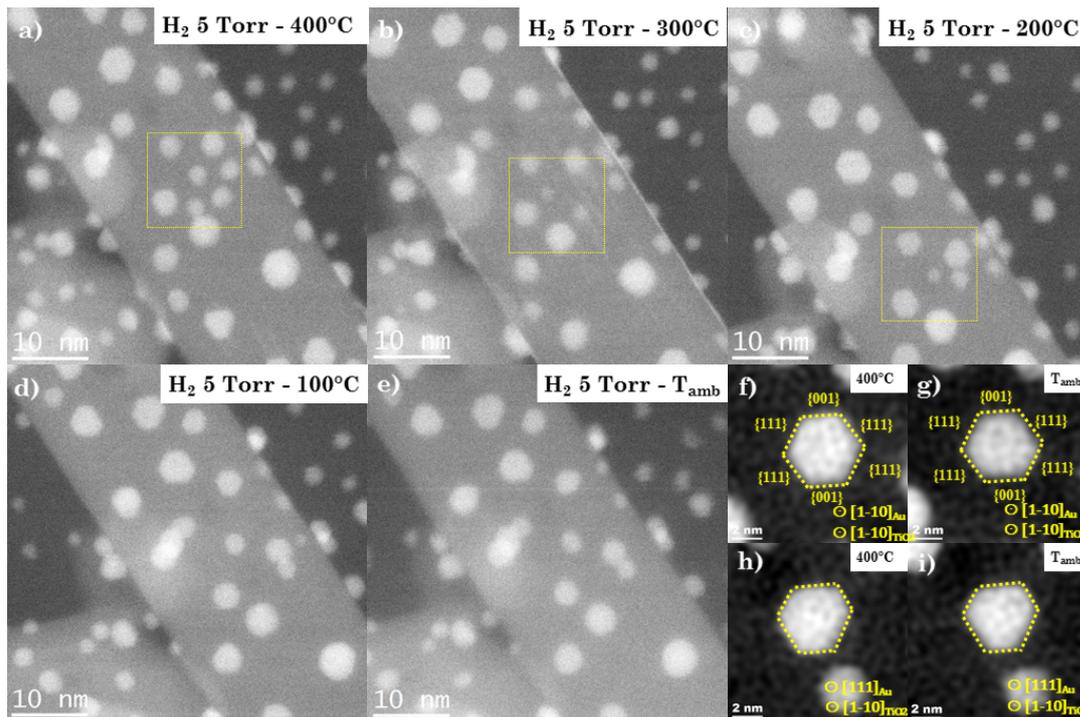


FIGURE 6.31 – NPs de CuAu_3 sous 5 Torr de H_2 à (a) 400°C , (b) 300°C , (c) 200°C , (d) 100°C et à (e) température ambiante, (grandissement $\times 5\text{M}$). Zoom sur deux NPs (deux zones différentes) à (f,h) 400°C et (g,i) température ambiante.

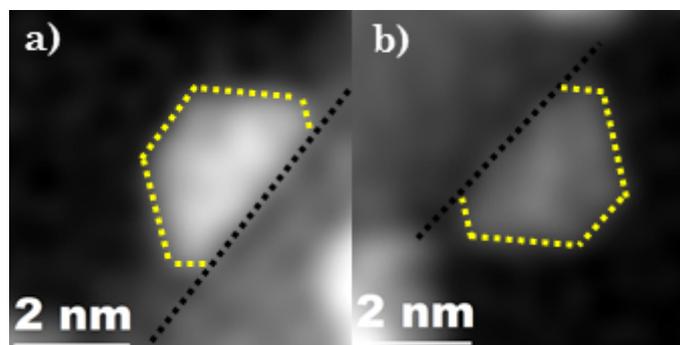


FIGURE 6.32 – NPs de $\text{CuAu}_3(100)$ sur le bord du $\text{r-TiO}_2(110)$ sous 5 Torr de H_2 à 400°C .

En conclusion, cette étude a montré le comportement morphologique de NPs de CuAu_3 supportées sur des nanobâtonnets de r-TiO_2 sous 5 Torr de H_2 . Une fois l'état d'équilibre atteint à 400°C , les NPs restent extrêmement stables en température, conséquence de la faible pression du milieu réactif. À 400°C , le rapport anisotrope moyen des énergies de surface des facettes $\{100\}$ et $\{111\}$ est $\gamma_{100}/\gamma_{111} = 1,08$. Sur le bord des nanobâtonnets de TiO_2 , l'énergie d'adhésion relative moyenne de la facette $\{100\}$ est $E_{adh}/\gamma_{100} = 0,76 \pm 0,2$, calculée sur deux NPs. Dans la conclusion générale de ce chapitre, nous comparerons toutes les énergies d'anisotropie moyennes et énergies d'adhésion relatives moyennes sous différents gaz et à différentes pressions.

6.4.4 Effets d'alliage sur la stabilité d'une NP de CuAu_3 exposée successivement à 380 Torr de O_2 puis 380 Torr de H_2

La Figure 6.33 montre une série d'images STEM-HAADF qui compare le comportement morphologique et structural de NPs de Cu (Figure 6.33.a-b) et de CuAu_3 (Figure 6.33.c-d) placées successivement sous 380 Torr de O_2 puis de H_2 . Le cas du Cu a déjà été discuté dans la section 6.3. D'un point de vue structural, nous avons vu que sous O_2 la NP de Cu s'oxydait instantanément en oxyde de cuivre. La distance inter-plans réticulaires (2,45 Å) correspondait au plan {111} de la cuprite (Cu_2O). Sous H_2 , cette structure oxydée est restée stable. D'un point de vue morphologique, nous avons vu que sous O_2 , la NP présente une forme octaédrique tronquée. Sous H_2 cette NP subit une extension de la facette {111}, synonyme d'une interaction entre cette facette et les molécules de H_2 . Ce changement morphologique implique un changement des énergies de surface liées aux facettes {111}. De plus, la NP semble mouiller davantage le substrat sous H_2 impliquant un changement de l'énergie d'interface particule-substrat.

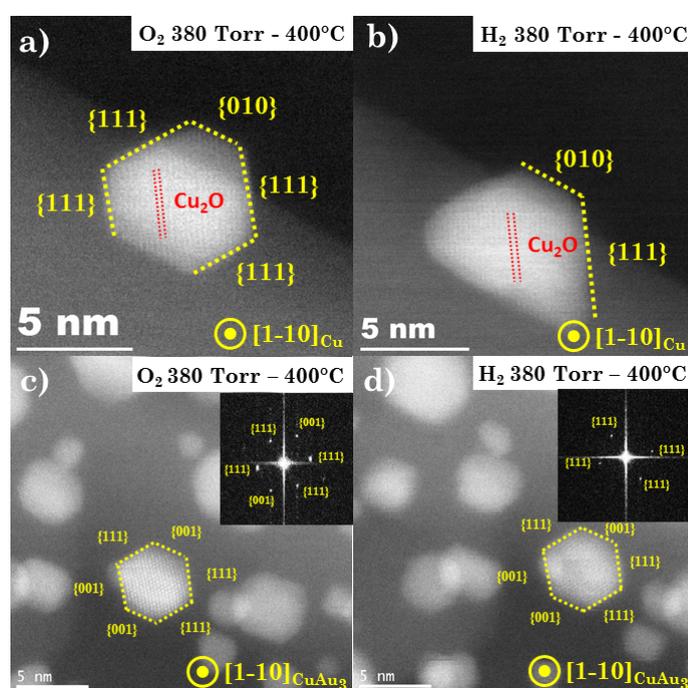


FIGURE 6.33 – Images STEM-HAADF de NP de Cu épitaxiée suivant $\text{Cu}(100)[110]||\text{r-TiO}_2(110)[110]$ à 400 °C sous (a) 380 Torr de O_2 , (b) 380 Torr de H_2 . NPs de CuAu_3 épitaxiée suivant $\text{CuAu}_3(100)[110]||\text{r-TiO}_2(110)[110]$ à 400 °C sous (c) 380 Torr de O_2 , (d) 380 Torr de H_2 .

Pour la NP de CuAu_3 sous 380 Torr de O_2 , le contraste STEM haute résolution (HRSTEM) (dont les FFT sont montrées en insert des Figures 6.33.c-d) nous indique qu'il s'agit bien d'une NP de CuAu_3 (paramètre de maille égal à 3,98 Å). Il est intéressant d'observer que sous H_2 la composition n'a pas changé. Le changement successif de gaz n'a donc eu aucune influence sur la répartition des métaux au sein de l'alliage, montrant ainsi que celui-ci n'interagit pas avec les deux gaz réactifs, à cette température (400 °C). Cette observation est en accord avec ce que nous avons observé, déjà, sous pression atmosphérique de O_2 et de H_2 à la même température. De plus, le contraste suggère qu'il n'y a aucun phénomène de ségrégation. Par ailleurs, la morphologie de la NP (octaédrique tronquée) reste stable, confirmant ainsi que la

NP n'adsorbe aucune molécule de O_2 , ni de H_2 à cette température, contrairement à ce que nous avons vu pour la NP de Cu pur. Les effets d'alliage de l'or au cuivre empêche donc l'oxydation sous O_2 .

Pour conclure, alors que la NP de Cu s'oxyde immédiatement sous O_2 , l'alliage de l'or au cuivre a permis de stabiliser la morphologie ainsi que la structure de la NP. De plus aucun phénomène de ségrégation (Janus, coeur-coquille), suite à l'exposition successive des NPs de $CuAu_3$ aux deux gaz réactifs, n'a été observé.

6.4.5 Conclusion

Cette étude du nanoalliage $CuAu_3$ supporté sur des nanobâtonnets de r- TiO_2 a permis de révéler son comportement en milieu oxydant O_2 et réducteur H_2 , et ce, à différentes pressions et températures. Nous en avons tiré les conclusions suivantes :

- Indépendamment de la nature et de la pression du gaz réactif :
 - Les NPs de $CuAu_3$ atteignent toujours leur état d'équilibre à $400\text{ }^\circ\text{C}$, sous forme d'octaèdre tronqué.
 - Lorsque les NPs coalescent à haute température ($> 200\text{ }^\circ\text{C}$), elles se refacettent en octaèdre tronqué.
 - Le ratio d'anisotropie des énergies liées au surface $\{100\}$ et $\{111\}$ reste constant, $\gamma_{100}/\gamma_{111}$ étant compris entre 1,04 et 1,08.
- Sous 760 Torr de O_2 : les NPs commencent à se défacetter entre $200\text{ }^\circ\text{C}$ et $100\text{ }^\circ\text{C}$ pour aboutir à des formes complètement arrondies à température ambiante.
- Sous 1 Torr de O_2 : le même comportement est observé mais avec un effet plus léger.
- Sous 750 Torr de H_2 : les NPs de $CuAu_3$ sont stables jusqu'à $200\text{ }^\circ\text{C}$ puis se défacettent entre $200\text{ }^\circ\text{C}$ et $100\text{ }^\circ\text{C}$ pour aboutir à une forme complètement arrondie à température ambiante. L'alliage de l'or au cuivre active la NP vis-à-vis de l'adsorption des molécules de H_2 .
- Sous 5 Torr de H_2 : les NPs semblent stables jusqu'à $100\text{ }^\circ\text{C}$ et s'activent vis-à-vis de l'adsorption des molécules de H_2 entre $100\text{ }^\circ\text{C}$ et la température ambiante.
- Sous 380 Torr de O_2 puis 380 Torr de H_2 : Le contraste inchangé des NPs suggère une stabilité de la composition et de l'homogénéité de la particule (aucune démixtion ou formation de coeur-coquille). Les effets d'alliage empêche l'oxydation sous O_2 .

En résumé, les effets d'alliage de l'or au cuivre **active** le nanocatalyseur $CuAu_3$ vis-à-vis de l'adsorption de H_2 et **empêche** son oxydation sous O_2 . Le bilan des énergie sera discuté dans la conclusion générale de ce chapitre.

6.5 Conclusion

Ce travail nous a permis d'avancer dans la compréhension du lien qui existe entre l'activité catalytique et l'évolution morphologique des NPs monométalliques (Au,Cu) et bimétalliques ($CuAu_3$) supportées sur TiO_2 sous gaz réactif. Dans cette conclusion nous allons résumer les principaux résultats obtenus :

- NPs d' Au

Nous avons d'abord étudié les transformations structurales et morphologiques des NPs d' Au sous gaz inerte (argon). Cette expérience a servi de référence aux expériences suivantes sous gaz réactifs. Nous avons vu qu'à température ambiante, le gaz seul, ne permet pas aux NPs d'atteindre leur état d'équilibre. Pour parvenir à cela, il est nécessaire d'apporter de l'énergie aux NPs afin de croître et stabiliser les facettes les plus stables ($\{100\}$ et $\{111\}$). Ainsi, en portant les NPs à 400 °C, celles-ci atteignent toutes leur morphologie d'équilibre qui se matérialise par la forme octaédrique tronquée.

En appliquant une descente en température jusqu'à température ambiante, nous avons pu suivre l'évolution morphologique de la forme d'équilibre de ces NPs sous atmosphère oxydante (O_2) et réductrice (H_2). Sous une atmosphère de O_2 , la forme d'équilibre des NPs d' Au reste stable jusqu'à 145 °C, montrant ainsi qu'il n'y a aucune interaction entre le nanocatalyseur et les molécules de O_2 qui l'entourent. À partir de 145 °C, les coins entre les facettes adjacentes $\{111\}$ ainsi que ceux entre les facettes $\{100\}$ et $\{111\}$ commencent à s'arrondir. Cet arrondissement s'explique par le fait que de nouvelles facettes croissent au détriment des facettes $\{100\}$ et $\{111\}$ initiales. Pour identifier ces facettes, nous avons utilisé un modèle de reconstruction dynamique à multi-échelle. Ce modèle, en plus de prédire l'arrondissement des NPs d' Au, en accord avec nos observations expérimentales, a permis de déduire que cette forme arrondie était principalement régie par la croissance des facettes $\{110\}$ et d'autres facettes de plus hauts indices, au détriment des facettes $\{100\}$ et $\{111\}$. La facette $\{110\}$ est la facette la plus instable énergétiquement à haute température. Cette instabilité est due à la grande densité d'atomes de faible coordinence à sa surface. Elle se stabilise ensuite en absorbant les molécules de O_2 à plus basse température. De plus, l'étude des propriétés d'adsorption de l'oxygène atomique et de molécules de O_2 sur les différentes facettes de l'octaèdre tronqué a permis d'en déduire que l'interaction O_2 /NP est une chimisorption associative. Les mêmes comportements ont été vus à plus basse pression.

Sous une atmosphère de H_2 , la forme d'équilibre des NPs d' Au est stable, et ce, jusqu'à température ambiante. Cette stabilité montre qu'il n'y a aucune interaction entre les NPs d' Au et les molécules de H_2 sur cette gamme de température (ou bien, s'il y en a une, elle est très faible). Les calculs confirment ces observations. En effet, ils montrent que les énergies d'adsorption des molécules d' H_2 par les NPs d' Au sont très faibles. Par conséquent, la morphologie à l'équilibre des NPs reste stable. Les mêmes comportements ont été vus à plus basse pression.

- NPs de Cu

L'étude du cuivre a permis de révéler une forme octaédrique tronquée stable à 400 °C. Sous une 380 Torr de O_2 , la structure métallique (Cu^0) s'est oxydée intégralement pour former de la cuprite Cu_2O . Cette structure oxydée reste stable sous 380 Torr de H_2 . Le changement de milieu réactionnel a induit un changement morphologique avec notamment une extension des facettes $\{111\}$ observée sur les deux NPs que nous avons étudiées. Ce phénomène implique une modification des énergies de surface et d'interface substrat-particule.

- NPs de $CuAu_3$

L'étude du nanoalliage $CuAu_3$ a pu mettre en évidence les effets d'alliage sur l'évolution morphologique des NPs sous gaz réactif. À 400 °C, tout comme les NPs d' Au et de Cu, les NPs de $CuAu_3$ atteignent leur forme d'équilibre qui se matérialise par une forme octaédrique tronquée. Sous une atmosphère de O_2 , tout comme pour

les NPs monométalliques d' Au dans les mêmes conditions, nous avons constaté un début de défacettage des NPs entre 200 °C et 100 °C. L'arrondissement des NPs de CuAu₃ dans cette gamme de température est due à l'adsorption des molécules de O₂ (voir la discussion pour Au).

Sous une atmosphère de H₂, tandis que les NPs d' Au ne montraient aucune interaction avec le gaz, un arrondissement de la morphologie d'équilibre des NPs est observé entre 200 °C et 100 °C. Cet arrondissement s'explique par la croissance de nouvelles facettes ({110} ainsi que des facettes de plus haut indices) au détriment des facettes {100} et {111}. Puisque les NPs d' Au se sont révélées être inerte au gaz réducteur, la transformation morphologique des NPs de CuAu₃ est attribuée aux différentes propriétés d'adsorption induites par l'ajout du Cu.

Par ailleurs, alors que les NPs de Cu formaient immédiatement un oxyde de cuivre sous O₂, l'alliage de l'or au cuivre empêche l'oxydation de l'alliage CuAu₃ sous O₂. À haute température, la forme octaédrique tronquée n'a pas évolué sous les deux gaz, la composition de l'alliage non plus, suggérant que la NP n'a subit aucune ségrégation des atomes d' Au et de Cu.

À partir de la construction de Wulff appliquée aux octaèdres tronqués dont la facette de contact particule/substrat est la facette {110}, nous avons pu déduire le rapport d'anisotropie lié aux énergie de surface des facettes {111} et {100}. Les valeurs ont été rapportées dans le tableau ci-dessous (Table 6.2)³. Nous constatons que ce rapport est constant peu importe la nature ou la pression du gaz. De plus il est en accord avec ce que nous trouvons dans la littérature [52, 253].

Composé	$\gamma_{100}/\gamma_{111}$	E_{adh}/γ_{111} 	E_{adh}/γ_{100} 
Au			
750 Torr O ₂	1,09 ± 0,04 (5)	1,36 (1)	0,57 ± 0,01 (2)
1 Torr O ₂	1,10 ± 0,04 (3)	x	0,79 (1)
760 Torr H ₂	1,07 ± 0,04 (4)	x	x
5 Torr H ₂	1,09 ± 0,02 (3)	1,33 (1)	0,49 ± 0,02 (2)
CuAu₃			
750 Torr O ₂	1,06 ± 0,02 (4)	1,27 (1)	0,43 ± 0,25 (2)
1 Torr O ₂	1,06 ± 0,02 (2)	x	0,65 ± 0,1 (2)
750 Torr H ₂	1,04 ± 0,02 (5)	x	0,45 ± 0,29 (3)
5 Torr H ₂	1,08 ± 0,04 (3)	x	0,76 ± 0,2 (2)

TABLE 6.2 – Tableau récapitulatif des rapports d'anisotropie $\gamma_{100}/\gamma_{111}$ et des énergies d'adhésion relatives E_{adh}/γ_{100} pour Au et CuAu₃, mesurées à 400 °C. Entre parenthèse, le nombre de particules prises pour la détermination de l'énergie d'adhésion.

Les énergies d'adhésion ont été calculées lorsque cela était possible dans deux cas : celui où la surface de contact particule/substrat est la facette {100} et celui où la surface de contact est la facette {111}. En prenant en compte les incertitudes sur la

3. Toutes les mesures ont été faites sur des NPs à 400 °C.

mesure, nous constatons que l'énergie d'adhésion E_{adh}/γ_{111} reste constante suivant la nature du gaz et du composé. En effet, l'énergie d'adhésion de la facette {100}, E_{adh}/γ_{100} , fluctue légèrement mais reste relativement constante lorsque nous prenons en compte les incertitudes liées à la mesure. Ni la nature du gaz ni la pression ne semblent jouer de rôle sur l'énergie d'adhésion des différentes facettes à 400 °C. L'étude a néanmoins montré que cette énergie d'adhésion est susceptible d'évoluer (diminuer) avec la température.

Conclusions et perspectives

La première étape de notre travail a été d'établir un protocole expérimental pour la synthèse des NPs d' Au, de Cu et de Cu-Au, de compositions et de tailles contrôlées, par ablation laser pulsé, et ce sur différents supports tels que le carbone amorphe, le SiN amorphe ainsi que les nanobâtonnets de rutile-TiO₂. Avant de décrire les expériences de microscopie *in situ*, nous avons tout d'abord caractérisé la cellule environnementale en terme de résolution spatiale et de limite de détection des nanoobjets. Pour cette dernière, nous avons simulé des images haute résolution de NPs d' Au de différentes tailles dans la cellule environnementale. Nous avons observé que l'épaisseur des deux membranes en SiN qui servent de fenêtre d'observations dans la cellule environnementale est le principal facteur limitant la détection des NPs d' Au pour une taille de NPs inférieure ou égale à 8 nm. Les mesures de la résolution spatiale ont montré que la limite de résolution du JEOL ARM-200F dans la cellule environnementale est égale à 1,23 Å. Celle-ci est indépendante du gaz à l'intérieur de la cellule. L'étude de la température locale de l'échantillon dans la cellule à haute pression a également été décrite. Pour cela, nous avons utilisé la thermométrie à base de plasmon de volume sur des NPs d' Al et montré que la température locale de l'échantillon était légèrement supérieure à la température nominale de la membrane imposée par le système de chauffage. De plus, jusqu'à une température de 300 °C, la présence de gaz n'a que très peu d'influence sur la température locale de l'échantillon. Au dessus de cette température seuil, plus la pression du gaz augmente, plus la température locale de l'échantillon diminue.

Dans le chapitre 4, nous avons étudié la mobilité ainsi que la stabilité morphologique et structurale de NPs d' Au, de Cu et de Cu-Au dans le vide et sur les différents supports mentionnés précédemment. Cette étude vient en préambule des études *in situ* des NPs Cu-Au sous O₂ et H₂ et nous a permis de déterminer la morphologie d'équilibre des NPs d' Au, de Cu et de Cu-Au ainsi que leurs transitions de phase à haute température. Cette étude a également permis d'établir les meilleures conditions expérimentales pour l'étude morphologique et structurale des nanocatalyseurs en milieu réactif. Ainsi, à température ambiante, nous avons observé qu'indépendamment du substrat et de leur composition, les NPs brutes de synthèse présentent une morphologie quelconque. Lorsque ces NPs sont portées à 400 °C, les NPs atteignent leur morphologie d'équilibre qui est compatible avec la forme octaédrique tronquée. Lorsque les NPs sont portées au-dessus de 700 °C, ces dernières sont passées d'un état solide à un état liquide et/ou gazeux. Concernant la mobilité des NPs, celles-ci se sont révélées être très stables sur les nanobâtonnets de rutile-TiO₂ et ce, même à haute température. D'un point de vue structurale, une démixion a été observée sous illumination continue sur des NPs de Cu-Au déposées sur carbone et SiN amorphe, cependant celles-ci sont restées très stables sous illumination intermittente sur tous les supports. Ce chapitre a donc établi le domaine d'existence de l'état d'équilibre ainsi que le domaine de transition des phases solides et liquides du nanoalliage Cu-Au à haute température. Il a permis également d'établir les conditions expérimentales pour l'étude en condition gazeuse.

Le phénomène d'évaporation des NPs à haute température a été exploité dans le

chapitre 5. Dans ce dernier, nous avons pu, en suivant *in situ* la cinétique d'évaporation des NPs de Cu et d' Au, déterminer leur énergie de surface à l'aide d'un modèle thermodynamique basé sur l'équation de Kelvin. Nous avons ensuite étendu ce modèle thermodynamique aux alliages bimétalliques pour mesurer les énergies de surface des NPs de CuAu et de CuAu₃. De ces mesures, nous avons constaté que l'énergie de surface du nanoalliage Cu-Au varie linéairement avec sa composition selon une loi de type Végard. Afin d'avoir une description plus détaillée des alliages Cu-Au à l'échelle atomique et d'étudier leurs propriétés thermodynamiques sur l'ensemble de la plage de composition du nanoalliage, nous avons effectué des calculs théoriques basés sur des simulations Monte-Carlo. La variation de type loi de Végard de l'énergie de surface dans les alliages Cu-Au a ainsi pu être vérifiée. Ces résultats constituent la première mesure expérimentale de l'énergie de surface de NPs bimétalliques Cu-Au. C'est aussi la première mise en évidence d'une dépendance de type loi de Végard de l'énergie de surface dans les nanoalliages bimétalliques.

Dans le dernier chapitre, nous avons étudié, dans un premier temps, les propriétés d'adsorption des molécules O₂ et H₂ par les NPs d' Au. Dans un second temps, nous avons étudié les effets d'alliage dans les NPs Cu-Au vis-à-vis de l'adsorption de ces mêmes molécules. Comme expérience de référence, nous avons étudié des NPs monométalliques d' Au, sous 100 mTorr de gaz inerte (argon). Dans ces conditions de pression, nous avons observé la stabilité morphologique des NPs d' Au entre 400 °C et la température ambiante. Sous 750 Torr de O₂, la morphologie d'équilibre des NPs d' Au reste stable jusqu'à une température de 145 °C. En dessous de cette température seuil, les coins entre les facettes adjacentes {111} ainsi que ceux entre les facettes {111} et {100} s'arrondissent instantanément lorsque nous abaissons la température. Ceci est dû au fait que dans ces conditions de température et de gaz, de nouvelles facettes croissent et se stabilisent, au détriment des facettes {111} et {100}. Pour identifier les propriétés d'adsorption principales de l'or, nous avons utilisé un modèle de reconstruction multi-échelle incluant des calculs DFT (modèle MSR) sur les trois facettes de l'octaèdre tronqué. Ce modèle a permis de déduire que la forme arrondie des NPs était principalement due à la croissance des facettes {110} au détriment des facettes {111} et {100}. Cette croissance des facettes {110} est due au fait que c'est la moins stable énergétiquement. Celle-ci se stabilise ensuite en adsorbant des molécules de O₂. De plus, le modèle MSR a permis de déduire que l'adsorption était une chimisorption associative (ou non dissociative). Sous une 750 Torr de H₂, la forme d'équilibre des NPs d' Au reste stable jusqu'à la température ambiante. Cette stabilité montre qu'il n'y a aucune interaction entre les NPs d' Au et les molécules de H₂. L'absence d'adsorption des molécules de H₂ par l'or a été confirmée par le modèle MSR où des énergies d'adsorptions similaires ont été calculées sur les trois facettes, par conséquent la forme d'équilibre de la NP d' Au n'évolue pas en température.

Les NPs de Cu se sont également stabilisées à haute température, sous forme d'octaèdres tronqués. Lors de leur exposition à 380 Torr de O₂, les NPs se sont oxydées immédiatement et intégralement pour former un oxyde de cuivre dont la structure est celle de la cuprite (Cu₂O). Cette forme oxydée est ensuite restée stable, même après une exposition de 15 minutes à 380 Torr de H₂. De plus, l'exposition au gaz réducteur a induit un changement morphologique des NPs, avec une extension des facettes {111} montrant ainsi qu'une modification des énergies de surface et d'interface s'est opérée sous ce gaz.

L'étude du nanoalliage CuAu₃ a mis en évidence les effets d'alliage du Cu avec l' Au sur les propriétés d'adsorption des molécules de O₂ et H₂. Sous une 760 Torr de O₂, tout comme les NPs d' Au, les molécules de O₂ s'adsorbent à la surface des

NPs de CuAu_3 , et la croissance de nouvelles facettes, probablement la facette $\{110\}$ et d'autres facettes de plus haut indices donnent une forme arrondie aux NPs. Sous 750 Torr de H_2 , alors que les NPs d'Au étaient complètement inertes aux molécules de H_2 , l'alliage du cuivre à l'or a activé l'adsorption des molécules de H_2 . Par ailleurs, d'un point de vue structural, l'alliage CuAu_3 est très stable vis-à-vis de l' O_2 contrairement au Cu pur qui s'oxydait instantanément sous le gaz oxydant. Les effets d'alliage empêchent donc son oxydation sous O_2 . Pour les trois systèmes, nous avons aussi pu calculer à haute température (400 °C) les rapports d'anisotropie ainsi que les énergies d'adhésion relatives liées aux facettes $\{111\}$ et $\{100\}$. Nous avons ainsi observé un rapport d'anisotropie constant, pour les NPs d'Au et de CuAu_3 montrant qu'il n'y a aucune adsorption des molécules de O_2 et de H_2 à cette température. Nous avons également montré que les énergies d'adhésion relatives liées aux facettes $\{111\}$ et $\{100\}$ ne varient pas suivant le milieu réactif.

En résumé, nous avons donc étudié la stabilité et la réactivité des NPs monométalliques d'Au, de Cu ainsi que des NPs bimétalliques Cu-Au, en température, dans le vide et en condition gazeuse. L'ensemble de ces résultats ouvrent plusieurs perspectives très intéressantes.

Concernant la synthèse des NPs, il serait très intéressant d'effectuer des croissances sur NaCl afin d'obtenir des NPs de morphologie cubique et de mesurer, à titre de comparaison avec ce travail, leur stabilité et leur réactivité en température, dans le vide et sous conditions gazeuses.

Concernant l'étude des énergies de surface au moyen du modèle thermodynamique décrit dans le chapitre 5, il serait intéressant d'appliquer ce modèle sur une plus large gamme de taille afin d'observer des effets de taille éventuels sur l'énergie de surface des NPs monométalliques et bimétalliques. Dans ce contexte, il serait également intéressant de déposer les NPs sur d'autres supports afin d'étudier d'éventuels effets du support sur les énergies de surface des NPs.

Concernant l'étude du nanoalliage Cu-Au pour la catalyse hétérogène, la récente acquisition du nouveau porte-objet environnemental, l'acquisition prochaine d'un spectromètre de masse et l'installation d'un correcteur sonde sur le JEOL ARM-200F promettent de découvrir de nouveaux horizons. En effet, la conception du nouveau porte-objet est compatible avec la spectroscopie EDX et permettra ainsi de réaliser des cartographies chimiques des nanocatalyseurs à l'échelle locale. Le correcteur sonde permettra d'avoir une résolution atomique en mode STEM-HAADF sur toutes les NPs dans la cellule environnementale et permettra, par exemple, d'observer d'éventuels réarrangements atomiques dans la structure des nanocatalyseurs, et aussi d'observer d'éventuelles formations de couche d'oxyde à la surface de ces derniers. De plus, alors que ce travail de thèse a permis d'explorer les propriétés structurales et la réactivité des NPs de Cu-Au dans des milieux réactifs simples, *i.e.* O_2 et H_2 , il sera intéressant de faire les mêmes études dans des conditions *quasi-operando*, c'est à dire proche des conditions réelles de réaction, avec des gaz réactifs tels que le monoxyde de carbone (pour la réaction d'oxydation du CO en CO_2 ou le butadiène (pour la réaction d'hydrogénation du butadiène en butène). Une analyse quantitative des produits de ces deux réactions catalytiques pourra être assurée par le spectromètre de masse ainsi que par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). Ainsi, le nouveau dispositif qui sera installé prochainement au laboratoire MPQ promet d'apporter une quantité d'informations exceptionnelle, nécessaire à la compréhension des relations entre propriétés structurales et catalytiques du nanoalliage Cu-Au dans le but de concevoir des nanocatalyseurs à base de Cu et Au plus efficaces.

Annexe A

Annexe du chapitre 3

A.1 Calcul de la variation de la densité des électrons de valence $n(T)$

La forme différentielle du coefficient d'expansion volumique α_v , dépendant de la température T , s'exprime par :

$$\alpha_v(T) = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \quad (\text{A.1})$$

En intégrant cette expression entre une température initiale T_0 et une température finale T , nous avons :

$$\begin{aligned} \int_{T_0}^T \alpha_v(T) dT &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ \int_{T_0}^T \alpha_v(T) dT &= \ln \frac{V_2}{V_1} \\ \exp\left(\int_{T_0}^T \alpha_v(T) dT\right) &= \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

Notons $V_2 = V_1 + \Delta V$. Nous avons :

$$n(T) = \frac{N}{V_1 + \Delta V} = \frac{N}{V_2} = \frac{N}{V_1 \exp\left(\int_{T_0}^T \alpha_v(T) dT\right)} = \frac{N}{V_1} \exp\left(-\int_{T_0}^T \alpha_v(T) dT\right) \quad (\text{A.2})$$

En faisant un développement limité de $\exp(-x)$ à l'ordre 1, nous avons :

$$n(T) = n(T_0) \left[1 - \int_{T_0}^T \alpha_v(T) dT\right] \quad (\text{A.3})$$

Le coefficient d'expansion volumique α_v est lié au coefficient d'expansion linéaire α_L par la relation :

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{1}{L^3} \frac{dL^3}{dT} = \frac{3L^2}{L^3} \frac{dL}{dT} = \frac{3}{L} \frac{dL}{dT} = 3\alpha_L \quad (\text{A.4})$$

D'où :

$$n(T) = n(T_0) \left[1 - 3 \int_{T_0}^T \alpha_L(T) dT\right] \quad (\text{A.5})$$

L'énergie nécessaire pour exciter un plasmon de volume, selon le modèle de Drude, est donnée par :

$$E_p(T) = \hbar \sqrt{\frac{n(T)e^2}{m\epsilon_0}} \quad (\text{A.6})$$

En remplaçant l'expression de $n(T)$ trouvée dans A.5, dans l'équation A.6, nous avons :

$$E_p(T) = \hbar \sqrt{\frac{n(T)e^2}{m\epsilon_0}} = \hbar \sqrt{\frac{n(T_0) \left[1 - 3 \int_{T_0}^T \alpha_L(T) dT\right] e^2}{m\epsilon_0}} = E_p(T_0) \sqrt{1 - 3 \int_{T_0}^T \alpha_L(T) dT} \quad (\text{A.7})$$

Nous faisons maintenant un développement limité de \sqrt{x} au premier ordre, nous obtenons :

$$E_p(T) \approx E_p(T_0) \left[1 - \frac{3}{2} \int_{T_0}^T \alpha_L(T) dT\right] \quad (\text{A.8})$$

A.2 Un modèle classique de la conduction dans les métaux : modèle de Drude

Un métal peut être modélisé par un réseau cristallin d'ions positifs fixes dans lequel des électrons de conduction se déplacent librement. La densité d'électrons dans le métal est noté n . L'agitation thermique des électrons et leurs collisions incessantes entre eux, et sur les ions du réseau sont un frein à l'établissement d'un mouvement d'ensemble des électrons.

Nous pouvons modéliser cela en introduisant une force de frottement égale à $-\frac{m}{\tau} \vec{v}$ où τ est une constante de temps et \vec{v} la vitesse moyenne des électrons. Si nous faisons un bilan des forces sur un électron en mouvement, nous avons donc la force de frottement $-\frac{m}{\tau} \vec{v}$ ainsi que la force électrique $q \vec{E} = -e \vec{E}$. Nous négligeons le poids devant ces forces. Ainsi, d'un point de vue dynamique, l'électron obéit à la loi suivante :

$$m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{m_e}{\tau} \vec{v} - e \vec{E} \quad (\text{A.9})$$

Avec m_e la masse de l'électron, \vec{E} son champ électrique.

Si $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, alors les solutions de l'équation A.9 sont : $\vec{v} = \vec{v}_0 e^{-i\omega t}$. Nous avons alors :

$$\begin{aligned} m_e(-i\omega) \vec{v} &= -\frac{m_e}{\tau} \vec{v} - e \vec{E} \\ \vec{v} \left[i\omega m_e - \frac{m_e}{\tau} \right] &= e \vec{E} \\ \vec{v} &= \frac{\tau e \vec{E}}{m_e(i\omega\tau - 1)} \end{aligned}$$

Comme le courant de densité \vec{j} s'exprime comme $\vec{j} = -ne\vec{v} = \sigma\vec{E}$ avec σ la conductivité électrique, nous avons :

$$\vec{j} = -ne\vec{v} = -ne\frac{\tau e\vec{E}}{m_e(i\omega\tau - 1)} = \sigma\vec{E} \quad (\text{A.10})$$

D'où l'expression de la conductivité électrique complexe :

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad (\text{A.11})$$

A.3 Énergie de plasmon due à une onde de densité de charge p

Soit une onde de densité de charge $\vec{\rho} = \rho_0 e^{-i\omega t}$ et \vec{j} la densité de courant. L'équation de continuité s'exprime comme :

$$\frac{\partial \vec{\rho}}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0 \quad (\text{A.12})$$

Connaissant la loi de Gauss, $\text{div}\vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$ et si $\vec{\rho} = \rho_0 e^{-i\omega t}$, alors nous avons :

$$\begin{aligned} \text{div}\vec{j} &= i\omega\vec{\rho} \\ \sigma\text{div}\vec{E} &= -i\omega\vec{\rho} \\ \sigma\vec{\rho} &= -i\epsilon_0\omega\vec{\rho} \end{aligned}$$

D'où :

$$\rho\left(1 + \frac{i\sigma}{\epsilon_0\omega}\right) = 0 \quad (\text{A.13})$$

Or $\rho(\omega) \neq 0$, donc :

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= 1 + \frac{i\sigma}{\epsilon_0\omega} \\ &= -\frac{\sigma_0}{(1 - i\omega\tau)\epsilon_0\omega} + 1 \end{aligned}$$

Si $\omega\tau \gg 1$, alors :

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= -\frac{\sigma_0}{\tau\epsilon_0\omega^2} + 1 \\ &= 1 - \frac{n\tau e^2}{m_e\tau\epsilon_0\omega^2} \\ &= 1 - \frac{ne^2/m_e\epsilon_0}{\omega^2} \end{aligned}$$

Ainsi nous pouvons faire apparaitre la fréquence plasma ω_p qui s'exprime par :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}} \quad (\text{A.14})$$

Annexe B

Annexe du chapitre 5

B.1 Pression dans une goutte sphérique à l'équilibre

Lorsqu'une goutte sphérique est à l'équilibre, son travail est minimal. Nous avons donc :

$$\frac{dW}{dr} = 0 \quad (\text{B.1})$$

Les travaux infinitésimaux volumiques et surfaciques s'expriment par :

$$dW_{\text{volume}} = -(P_i - P_e)dV$$

$$dW_{\text{surface}} = \gamma dA$$

Avec V le volume d'une goutte sphérique, et A sa surface, nous avons alors :

$$dW = dW_{\text{volume}} + dW_{\text{surface}}$$

$$dW = -(P_i - P_e)d\left(\frac{4\pi r^3}{3}\right) + \gamma d(4\pi r^2)$$

À l'équilibre, $dW/dr = 0$, en calculant l'équation précédente nous obtenons :

$$(P_i - P_e) = \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{B.2})$$

C'est la loi de LaPlace. Cette loi traduit le fait que dans une goutte sphérique, la pression interne est plus grande que la pression externe. De plus, $dW/dr = 0$ traduit le fait que la bulle étant à l'équilibre, le travail pour diminuer son volume ou l'accroître est supérieur à 0.

B.2 Calcul du temps d'évaporation $t(r)$

Dans cette partie, nous allons calculer en détail :

$$\left. \frac{dr}{dt} \right|_r = A \exp\left(\frac{B}{r}\right) \quad (\text{B.3})$$

Cela revient donc à résoudre :

$$\exp\left(-\frac{B}{r}\right) dr = A dt \quad (\text{B.4})$$

Nous savons que :

$$\int \exp\left(\frac{-A}{x}\right) dx = AE_i\left(\frac{-A}{x}\right) + x \exp\left(\frac{-A}{x}\right) \quad (\text{B.5})$$

Avec :

$$E_i(x) = - \int_{-x}^{\infty} \frac{\exp(-t)}{t} dt = \int_{-\infty}^x \frac{\exp(t)}{t} dt \quad (\text{B.6})$$

Nous savons aussi que : $E_i(-x) = -E_1(x)$ et $E_0(x) = \frac{\exp(-x)}{x}$

Nous avons donc :

$$\begin{aligned} \int \exp\left(-\frac{B}{r}\right) dr &= B E_i\left(\frac{-B}{r}\right) + r \exp\left(\frac{-B}{r}\right) = \int A dt \\ &= -B E_1\left(\frac{B}{r}\right) + r \exp\left(\frac{-B}{r}\right) = A \left(t(r) - t_0 \right) \\ &= \frac{-B}{A} E_1\left(\frac{B}{r}\right) + \frac{r}{A} \exp\left(\frac{-B}{r}\right) = t(r) - t(r_0) \\ &= \frac{B}{A} \left[\frac{r}{B} \exp\left(\frac{-B}{r}\right) - E_1\left(\frac{B}{r}\right) \right] = t(r) - t(r_0) \\ &= \frac{B}{A} \left[E_0\left(\frac{B}{r}\right) - E_1\left(\frac{B}{r}\right) \right] = t(r) - t(r_0) \end{aligned}$$

Pour faciliter l'ajustement des données expérimentales, nous avons choisi arbitrairement $t(r_0) = 0$ comme instant initial à partir duquel la NP commence à s'évaporer, nous avons alors :

$$t(r) = \frac{B}{A} \left[E_0\left(\frac{B}{r}\right) - E_1\left(\frac{B}{r}\right) \right] \quad (\text{B.7})$$

Annexe C

Annexe du chapitre 6

C.1 Tableau des énergies d'adsorption (en eV) de l'oxygène atomique O sur les surfaces Au(100), Au(110) et Au(111)

	Atomic oxygen on Au		
	(100)	(110)	(111)
E_{ads} (eV)	-0.132	-0.104	-0.121

FIGURE C.1 – Tableau des énergies d'adsorption (en eV) de la molécule de O₂ sur les surfaces Au(100), Au(110) et Au(111).

C.2 Schéma des différents sites et des configurations d'adsorption de l'oxygène atomique sur les surfaces Au(100), Au(110) et Au(111)

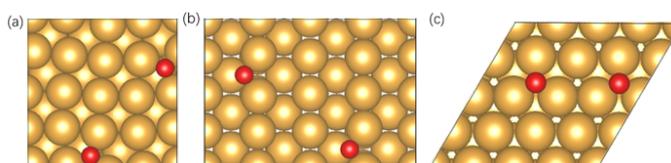


FIGURE C.2 – Schéma des différents sites et des configurations d'adsorption de l'oxygène atomique O sur les surfaces (a) Au(100), (b) Au(111), (c) Au(110).

C.3 Tableau des énergies d'adsorption (en eV) de la molécule de O₂ sur les surfaces Au(100), Au(110) et Au(111)

		O ₂ adsorbed on Au			
(100)	Bridge-Bridge	Top-Top	Hollow		
	-0.22	-0.22	-0.22		
(110)	Long Bridge	Long Bridge-Long Bridge	Short Bridge	Short Bridge-Short Bridge	
	-0.34	-0.14	-0.14	-0.25	
(111)	Top-Top	Top-fcc	Top-hcp		
	No adsorption				

FIGURE C.3 – Tableau des énergies d'adsorption (en eV) de la molécule de O₂ sur les surfaces Au(100), Au(110) et Au(111).

C.4 Schéma des différents sites et des configurations d'adsorption d'une molécule de O₂ sur les surfaces Au(100), Au(110) et Au(111)

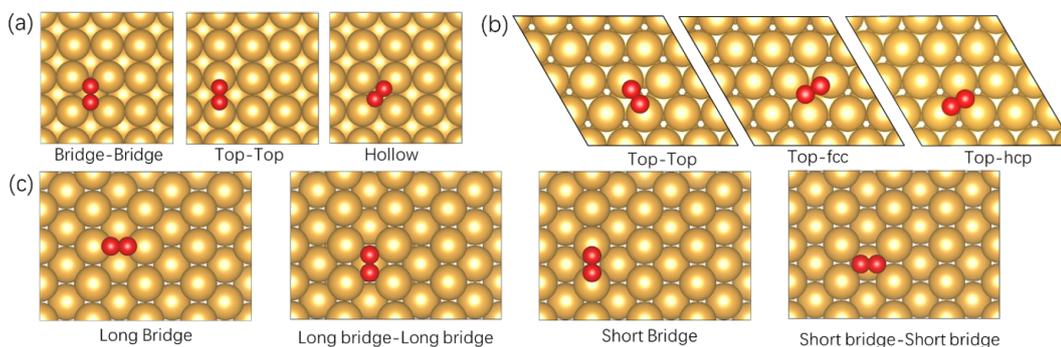


FIGURE C.4 – Schéma des différents sites et des configurations d'adsorption d'une molécule de O₂ sur les surfaces (a) Au(100), (b) Au(110), (c) Au(111).

C.5 Tableau des énergies d'adsorption (en eV) de la molécule de H₂ sur les surfaces Au(100), Au(110) et Au(111)

		H ₂ adsorbed on Au			
(100)	Top	Bridge	Hollow		
	-0.08	-0.09	-0.01		
(110)	Top	Long Bridge	Short Bridge	Hollow	
	-0.07	-0.08	-0.08	-0.08	
(111)	Top	Bridge	Fcc	Hcp	
	-0.08	-0.07	0.53	-0.09	

FIGURE C.5 – Tableau des énergies d'adsorption (en eV) de la molécule de H₂ sur les surfaces Au(100), Au(110) et Au(111).

C.6 Schéma des différents sites et des configurations d'adsorption d'une molécule de H₂ sur les surfaces Au(100), Au(110) et Au(111)

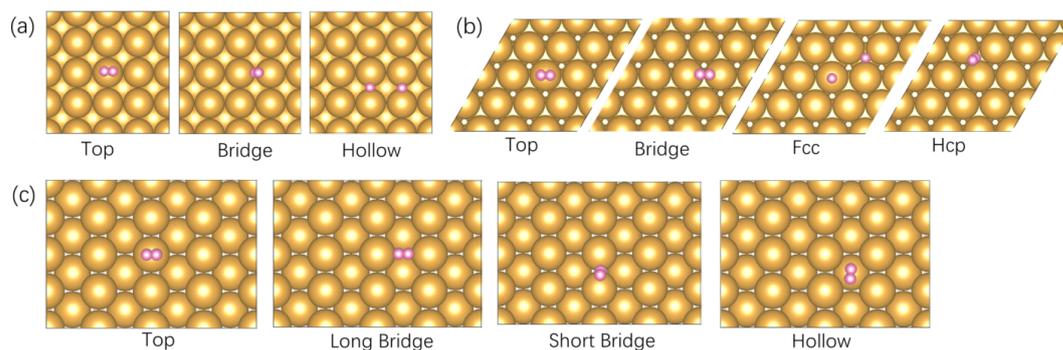


FIGURE C.6 – Schéma des différents sites et des configurations d'adsorption d'une molécule de H₂ sur les surfaces (a) Au(100), (b) Au(111), (c) Au(110).

Références

- [1] Masatake HARUTA et al. « Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 C ». In : *Chemistry Letters* 16.2 (1987), p. 405-408. DOI : [10.1246/cl.1987.405](https://doi.org/10.1246/cl.1987.405). eprint : <https://doi.org/10.1246/cl.1987.405>. URL : <https://doi.org/10.1246/cl.1987.405>.
- [2] Xiaoyan LIU et al. « Au-Cu alloy nanoparticles supported on silica gel as catalyst for CO oxidation : Effects of Au/Cu ratios ». In : *Catalysis Today* 160.1 (2011). Heterogeneous catalysis by metals : New synthetic methods and characterization techniques for high reactivity, p. 103-108. ISSN : 0920-5861. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.019>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586110003548>.
- [3] Laurent DELANNOY et al. « Selective hydrogenation of butadiene over TiO₂ supported copper, gold and gold-copper catalysts prepared by deposition-precipitation ». In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (48 2014), p. 26514-26527. DOI : [10.1039/C4CP02141J](https://doi.org/10.1039/C4CP02141J). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C4CP02141J>.
- [4] Hélène PRUNIER. « Synthèse et étude des propriétés structurales, thermodynamiques et catalytiques de nanoparticules bimétalliques Au-Cu par microscopie électronique en transmission corrigée d'aberrations. » Thèse de doct. Université Paris Diderot, 2017.
- [5] H. OKAMOTO et al. « The Au-Cu (Gold-Copper) System ». In : *Bull. of Alloy Phase Diagrams* 8 (1987), p. 454.
- [6] Grégory GUISBIERS et al. « Gold-copper nano-alloy, " tumbaga ", in the era of nano : Phase diagram and segregation ». In : *Nano Lett.* 14 (2014), p. 6718-6726. DOI : [10.1021/nl503584q](https://doi.org/10.1021/nl503584q).
- [7] Hélène PRUNIER et al. « New insights into the mixing of gold and copper in a nanoparticle from a structural study of Au₂Cu nanoalloys synthesized via a wet chemistry method and pulsed laser deposition ». In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015), p. 28339-28346.
- [8] G. C. BOND et P. A. SERMON. « Gold catalysts for olefin hydrogenation ». In : *Gold Bulletin* 6.4 (déc. 1973), p. 102-105. ISSN : 2190-7579. DOI : [10.1007/BF03215018](https://doi.org/10.1007/BF03215018). URL : <https://doi.org/10.1007/BF03215018>.
- [9] Geoffrey C. BOND et al. « Hydrogenation over supported gold catalysts ». In : *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (13 1973), 444b-445. DOI : [10.1039/C3973000444B](https://doi.org/10.1039/C3973000444B). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C3973000444B>.
- [10] M. HARUTA et al. « Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄ ». In : *Journal of Catalysis* 144.1 (1993), p. 175-192. ISSN : 0021-9517. DOI : <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1322>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951783713229>.

- [11] N LOPEZ et al. « On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation ». In : *Journal of Catalysis* 223.1 (2004), p. 232-235. ISSN : 0021-9517. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.01.001>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951704000053>.
- [12] M. HARUTA et al. « Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide ». In : *Journal of Catalysis* 115.2 (1989), p. 301-309. ISSN : 0021-9517. DOI : [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90034-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90034-1). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951789900341>.
- [13] Geus John W. et Dillen A. JOS. « Preparation of Supported Catalysts by Deposition-Precipitation ». In : *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. American Cancer Society, 2008. Chap. 2.4.1, p. 428-467. ISBN : 9783527610044. DOI : [10.1002/9783527610044.hetcat0021](https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0021). eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527610044.hetcat0021>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527610044.hetcat0021>.
- [14] S. D. LIN, M. BOLLINGER et M. A. VANNICE. « Low temperature CO oxidation over Au/TiO₂ and Au/SiO₂ catalysts ». In : *Catalysis Letters* 17.3 (sept. 1993), p. 245-262. ISSN : 1572-879X. DOI : [10.1007/BF00766147](https://doi.org/10.1007/BF00766147). URL : <https://doi.org/10.1007/BF00766147>.
- [15] Jose A. RODRIGUEZ et al. « High Water-Gas Shift Activity in TiO₂(110) Supported Cu and Au Nanoparticles : Role of the Oxide and Metal Particle Size ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 113.17 (2009), p. 7364-7370. DOI : [10.1021/jp900483u](https://doi.org/10.1021/jp900483u). eprint : <https://doi.org/10.1021/jp900483u>. URL : <https://doi.org/10.1021/jp900483u>.
- [16] L. M. MOLINA et B. HAMMER. « Active Role of Oxide Support during CO Oxidation at Au/MgO ». In : *Phys. Rev. Lett.* 90 (20 mai 2003), p. 206102. DOI : [10.1103/PhysRevLett.90.206102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.206102). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.206102>.
- [17] Nuria LOPEZ et Jens K. NORSKOV. « Catalytic CO Oxidation by a Gold Nanoparticle A Density Functional Study ». In : *Journal of the American Chemical Society* 124.38 (2002). PMID : 12236728, p. 11262-11263. DOI : [10.1021/ja026998a](https://doi.org/10.1021/ja026998a). eprint : <https://doi.org/10.1021/ja026998a>. URL : <https://doi.org/10.1021/ja026998a>.
- [18] M. BORONAT, P. CONCEPCIÓN et A. CORMA. « Unravelling the Nature of Gold Surface Sites by Combining IR Spectroscopy and DFT Calculations. Implications in Catalysis ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 113.38 (2009), p. 16772-16784. DOI : [10.1021/jp905157r](https://doi.org/10.1021/jp905157r). eprint : <https://doi.org/10.1021/jp905157r>. URL : <https://doi.org/10.1021/jp905157r>.
- [19] Robbie BURCH. « Gold catalysts for pure hydrogen production in the water-gas shift reaction : activity, structure and reaction mechanism ». In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (47 2006), p. 5483-5500. DOI : [10.1039/B607837K](https://doi.org/10.1039/B607837K). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/B607837K>.
- [20] D. ANDREEVA et al. « Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction over Au/a-Fe₂O₃ ». In : *Journal of Catalysis* 158.1 (1996), p. 354-355. ISSN : 0021-9517. DOI : <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0035>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951796900354>.

- [21] Qi FU, Adam WEBER et Maria FLYTZANI-STEPHANOPOULOS. « Nanostructured Au–CeO₂ Catalysts for Low-Temperature Water–Gas Shift ». In : *Catalysis Letters* 77.1 (nov. 2001), p. 87-95. ISSN : 1572-879X. DOI : [10.1023/A:1012666128812](https://doi.org/10.1023/A:1012666128812). URL : <https://doi.org/10.1023/A:1012666128812>.
- [22] Toshio HAYASHI, Koji TANAKA et Masatake HARUTA. « Selective Vapor-Phase Epoxidation of Propylene over Au/TiO₂ Catalysts in the Presence of Oxygen and Hydrogen ». In : *Journal of Catalysis* 178.2 (1998), p. 566-575. ISSN : 0021-9517. DOI : <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2157>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951798921571>.
- [23] Peter CLAUS, Herbert HOFMEISTER et Christian MOHR. « Identification of active sites and influence of real structure of gold catalysts in the selective hydrogenation of acrolein to allyl alcohol ». In : *Gold Bulletin* 37.3 (sept. 2004), p. 181-186. ISSN : 2190-7579. DOI : [10.1007/BF03215211](https://doi.org/10.1007/BF03215211). URL : <https://doi.org/10.1007/BF03215211>.
- [24] Graham J. HUTCHINGS. « Nanocrystalline gold and gold palladium alloy catalysts for chemical synthesis ». In : *Chem. Commun.* (10 2008), p. 1148-1164. DOI : [10.1039/B712305C](https://doi.org/10.1039/B712305C). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/B712305C>.
- [25] Fei WANG et al. « Highly Efficient Dehydrogenation of Primary Aliphatic Alcohols Catalyzed by Cu Nanoparticles Dispersed on Rod-Shaped La₂O₂CO₃ ». In : *ACS Catalysis* 3.5 (2013), p. 890-894. DOI : [10.1021/cs400255r](https://doi.org/10.1021/cs400255r). eprint : <https://doi.org/10.1021/cs400255r>. URL : <https://doi.org/10.1021/cs400255r>.
- [26] DAMODARA, Arundhathi RACHA et Likhar Pravin R. « Copper Nanoparticles from Copper Aluminum Hydrotalcite - An Efficient Catalyst for Acceptor- and Oxidant-Free Dehydrogenation of Amines and Alcohols ». In : *Advanced Synthesis and Catalysis* 356.1 (2014), p. 189-198. DOI : [10.1002/adsc.201300453](https://doi.org/10.1002/adsc.201300453). eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adsc.201300453>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adsc.201300453>.
- [27] Mazaahir KIDWAI et al. « Novel one-pot Cu-nanoparticles-catalyzed Mannich reaction ». In : *Tetrahedron Letters* 50.12 (2009), p. 1355-1358. ISSN : 0040-4039. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.01.031>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004040390900077X>.
- [28] Du JIALEI et al. « Copper as a Robust and Transparent Electrocatalyst for Water Oxidation ». In : *Angewandte Chemie International Edition* 54.7 (2015), p. 2073-2078. DOI : [10.1002/anie.201408854](https://doi.org/10.1002/anie.201408854). eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.201408854>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201408854>.
- [29] Joon Hyun BAIK et al. « Control of NO_x emissions from diesel engine by selective catalytic reduction (SCR) with urea ». In : *Topics in Catalysis* 30.1 (juil. 2004), p. 37-41. ISSN : 1572-9028. DOI : [10.1023/B:T0CA.0000029725.88068.97](https://doi.org/10.1023/B:T0CA.0000029725.88068.97). URL : <https://doi.org/10.1023/B:T0CA.0000029725.88068.97>.
- [30] Nae-Lih WU et Min-Shuei LEE. « Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 29.15 (2004), p. 1601-1605. ISSN : 0360-3199. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.02.013>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319904000916>.

- [31] M. GATTRELL, N. GUPTA et A. CO. « Electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons to store renewable electrical energy and upgrade biogas ». In : *Energy Conversion and Management* 48.4 (2007), p. 1255-1265. ISSN : 0196-8904. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.09.019>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890406003037>.
- [32] Christina W. LI, Jim CISTON et Matthew W. KANAN. « Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper ». In : *Nature* 508 (avr. 2014), p. 504. URL : <http://dx.doi.org/10.1038/nature13249>.
- [33] Xianqin WANG et al. « In Situ Studies of the Active Sites for the Water Gas Shift Reaction over Cu-CeO₂ Catalysts - Complex Interaction between Metallic Copper and Oxygen Vacancies of Ceria ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 110.1 (2006). PMID : 16471552, p. 428-434. DOI : [10.1021/jp055467g](https://doi.org/10.1021/jp055467g). eprint : <https://doi.org/10.1021/jp055467g>. URL : <https://doi.org/10.1021/jp055467g>.
- [34] Lijuan YANG et al. « Superior catalytic performance of non-stoichiometric solid solution Ce_{1-x}Cu_xO_{2-d} supported copper catalysts used for CO preferential oxidation ». In : *Fuel Processing Technology* 124 (2014), p. 155-164. ISSN : 0378-3820. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.002>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382014000988>.
- [35] Ai-Ping JIA et al. « Study of Catalytic Activity at the CuO-CeO₂ Interface for CO Oxidation ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 114.49 (2010), p. 21605-21610. DOI : [10.1021/jp108556u](https://doi.org/10.1021/jp108556u). eprint : <https://doi.org/10.1021/jp108556u>. URL : <https://doi.org/10.1021/jp108556u>.
- [36] Nisha Kant OJHA et al. « Copper nanoparticles as inexpensive and efficient catalyst : A valuable contribution in organic synthesis ». In : *Coordination Chemistry Reviews* 353 (2017), p. 1-57. ISSN : 0010-8545. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.004>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854517303296>.
- [37] Manoj B. GAWANDE et al. « Cu and Cu-Based Nanoparticles : Synthesis and Applications in Catalysis ». In : *Chemical Reviews* 116.6 (2016). PMID : 26935812, p. 3722-3811. DOI : [10.1021/acs.chemrev.5b00482](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00482). eprint : <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00482>. URL : <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00482>.
- [38] Yasuo IIZUKA et al. « Adsorption of CO on gold supported on TiO₂ ». In : *Catalysis Today* 36.1 (1997). Copper, Silver and Gold in Catalysis, p. 115-123. ISSN : 0920-5861. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00204-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00204-0). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586196002040>.
- [39] Licheng LI et al. « An Au-Cu Bimetal Catalyst Supported on Mesoporous TiO₂ with Stable Catalytic Performance in CO Oxidation ». In : *Chinese Journal of Catalysis* 33.11 (2012), p. 1778-1782. ISSN : 1872-2067. DOI : [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60471-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60471-3). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872206711604713>.

- [40] Jordi LLORCA et al. « Propene epoxidation over TiO₂-supported Au–Cu alloy catalysts prepared from thiol-capped nanoparticles ». In : *Journal of Catalysis* 258.1 (2008), p. 187-198. ISSN : 0021-9517. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.06.010>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951708002364>.
- [41] Ti-Cheng OU, Feg-Wen CHANG et L. Selva ROSELIN. « Production of hydrogen via partial oxidation of methanol over bimetallic Au–Cu/TiO₂ catalysts ». In : *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 293.1 (2008), p. 8-16. ISSN : 1381-1169. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.06.017>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116908003014>.
- [42] Wanjun LI et al. « Silica-supported Au–Cu alloy nanoparticles as an efficient catalyst for selective oxidation of alcohols ». In : *Applied Catalysis A : General* 433-434 (2012), p. 146-151. ISSN : 0926-860X. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.014>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X12002815>.
- [43] Qing LI et al. « New Approach to Fully Ordered fct-FePt Nanoparticles for Much Enhanced Electrocatalysis in Acid ». In : *Nano Letters* 15.4 (2015). PMID : 25723811, p. 2468-2473. DOI : [10.1021/acs.nanolett.5b00320](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00320). eprint : <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00320>. URL : <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00320>.
- [44] Zhu HUIYUAN et al. « Core/Shell Au/MnO Nanoparticles Prepared Through Controlled Oxidation of AuMn as an Electrocatalyst for Sensitive H₂O₂ Detection ». In : *Angewandte Chemie* 126.46 (2014), p. 12716-12720. DOI : [10.1002/ange.201406281](https://doi.org/10.1002/ange.201406281). eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ange.201406281>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ange.201406281>.
- [45] Deli WANG et al. « Tuning Oxygen Reduction Reaction Activity via Controllable Dealloying : A Model Study of Ordered Cu₃Pt/C Intermetallic Nanocatalysts ». In : *Nano Letters* 12.10 (2012). PMID : 22954373, p. 5230-5238. DOI : [10.1021/nl302404g](https://doi.org/10.1021/nl302404g). eprint : <https://doi.org/10.1021/nl302404g>. URL : <https://doi.org/10.1021/nl302404g>.
- [46] Rong HE et al. « Facile synthesis of pentacle gold-copper alloy nanocrystals and their plasmonic and catalytic properties ». In : *Nature Communications* 5 (juil. 2014), p. 4327. URL : <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms5327>.
- [47] Wangcheng ZHAN et al. « Crystal Structural Effect of AuCu Alloy Nanoparticles on Catalytic CO Oxidation ». In : *Journal of the American Chemical Society* 139.26 (2017). PMID : 28587462, p. 8846-8854. DOI : [10.1021/jacs.7b01784](https://doi.org/10.1021/jacs.7b01784). eprint : <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01784>. URL : <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01784>.
- [48] Ernst RUSKA. *The development of the electron microscope and of early electron microscopy*. Nobel lecture. URL : http://ernst.ruska.de/daten_e/library/documents/999.nobellecture/lecture.html.
- [49] L. MARTON. « La microscopie électronique des objets biologiques ». In : *Bull. Acad. r. Belg. Cl. Sci* 21,553 (1935).

- [50] Jakob B. WAGNER et al. « Exploring the environmental transmission electron microscope ». In : *Micron* 43.11 (2012). In situ TEM, p. 1169-1175. ISSN : 0968-4328. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.micron.2012.02.008>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0968432812000510>.
- [51] Alfons M. MOLENBROEK et al. « Nano-Particles in Heterogeneous Catalysis ». In : *Topics in Catalysis* 52.10 (sept. 2009), p. 1303-1311. ISSN : 1572-9028. DOI : [10.1007/s11244-009-9314-1](https://doi.org/10.1007/s11244-009-9314-1). URL : <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9314-1>.
- [52] S. GIORGIO, M. CABIÉ et C. R. HENRY. « Dynamic observations of Au catalysts by environmental electron microscopy ». In : *Gold Bulletin* 41.2 (juin 2008), p. 167-173. ISSN : 2190-7579. DOI : [10.1007/BF03216594](https://doi.org/10.1007/BF03216594). URL : <https://doi.org/10.1007/BF03216594>.
- [53] Hideto YOSHIDA et al. « Visualizing Gas Molecules Interacting with Supported Nanoparticulate Catalysts at Reaction Conditions ». In : *Science* 335.6066 (2012), p. 317-319. ISSN : 0036-8075. DOI : [10.1126/science.1213194](https://doi.org/10.1126/science.1213194). eprint : <http://science.sciencemag.org/content/335/6066/317.full.pdf>. URL : <http://science.sciencemag.org/content/335/6066/317>.
- [54] KUWAUCHI et al. « Intrinsic Catalytic Structure of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂ ». In : *Angewandte Chemie International Edition* 51.31 (2012), p. 7729-7733. DOI : [10.1002/anie.201201283](https://doi.org/10.1002/anie.201201283). eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.201201283>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201201283>.
- [55] UCHIYAMA et al. « Systematic Morphology Changes of Gold Nanoparticles Supported on CeO₂ during CO Oxidation ». In : *Angewandte Chemie International Edition* 50.43 (2011), p. 10157-10160. DOI : [10.1002/anie.201102487](https://doi.org/10.1002/anie.201102487). eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.201102487>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201102487>.
- [56] Hongqing SHI et Catherine STAMPFL. « Shape and surface structure of gold nanoparticles under oxidizing conditions ». In : *Phys. Rev. B* 77 (9 mar. 2008), p. 094127. DOI : [10.1103/PhysRevB.77.094127](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.094127). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.094127>.
- [57] Poul L. HANSEN et al. « Atom-Resolved Imaging of Dynamic Shape Changes in Supported Copper Nanocrystals ». In : *Science* 295.5562 (2002), p. 2053-2055. ISSN : 0036-8075. DOI : [10.1126/science.1069325](https://doi.org/10.1126/science.1069325). eprint : <http://science.sciencemag.org/content/295/5562/2053.full.pdf>. URL : <http://science.sciencemag.org/content/295/5562/2053>.
- [58] Peter C.K. VESBORG et al. « Transient behavior of Cu/ZnO-based methanol synthesis catalysts ». In : *Journal of Catalysis* 262.1 (2009), p. 65-72. ISSN : 0021-9517. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.11.028>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951708004442>.
- [59] C.V. OVESEN et al. « Kinetic Implications of Dynamical Changes in Catalyst Morphology during Methanol Synthesis over Cu/ZnO Catalysts ». In : *Journal of Catalysis* 168.2 (1997), p. 133-142. ISSN : 0021-9517. DOI : <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1629>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951797916298>.

- [60] Alec P. LAGROW et al. « Visualizing the Cu/Cu₂O Interface Transition in Nanoparticles with Environmental Scanning Transmission Electron Microscopy ». In : *Journal of the American Chemical Society* 139.1 (2017). PMID : 27936677, p. 179-185. DOI : [10.1021/jacs.6b08842](https://doi.org/10.1021/jacs.6b08842). eprint : <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08842>. URL : <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08842>.
- [61] Sharif NAJAFISHIRTARI et al. « Nanoscale Transformations of Alumina-Supported AuCu Ordered Phase Nanocrystals and Their Activity in CO Oxidation ». In : *ACS Catalysis* 5.4 (2015), p. 2154-2163. DOI : [10.1021/cs501923x](https://doi.org/10.1021/cs501923x). eprint : <https://doi.org/10.1021/cs501923x>. URL : <https://doi.org/10.1021/cs501923x>.
- [62] Sharif NAJAFISHIRTARI et al. « Dumbbell-like Au_{0.5}Cu_{0.5}@Fe₃O₄ Nanocrystals : Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in CO Oxidation ». In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 8.42 (2016). PMID : 27723286, p. 28624-28632. DOI : [10.1021/acsami.6b09813](https://doi.org/10.1021/acsami.6b09813). eprint : <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09813>. URL : <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09813>.
- [63] Wenpei GAO et al. « In situ Study of Dynamics of CuAu Alloy Nanoparticles on Oxide Supports ». In : 23.S1 (2017), p. 954-955-. ISSN : 1431-9276. URL : <https://www.cambridge.org/core/article/in-situ-study-of-dynamics-of-cuau-alloy-nanoparticles-on-oxide-supports/D8F31E54FFAB732BA69667DDD8C6CA32>.
- [64] Jun YIN et al. « Gold–Copper Nanoparticles : Nanostructural Evolution and Bifunctional Catalytic Sites ». In : *Chemistry of Materials* 24.24 (2012), p. 4662-4674. DOI : [10.1021/cm302097c](https://doi.org/10.1021/cm302097c). eprint : <https://doi.org/10.1021/cm302097c>. URL : <https://doi.org/10.1021/cm302097c>.
- [65] T. H. MAIMAN. « Stimulated Optical Radiation in Ruby ». In : *Nature* 187 (août 1960), p. 493-. URL : <http://dx.doi.org/10.1038/187493a0>.
- [66] D. DIJKKAMP et al. « Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material ». In : *Applied Physics Letters* 51.8 (1987), p. 619-621. DOI : [10.1063/1.98366](https://doi.org/10.1063/1.98366). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.98366>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.98366>.
- [67] C.D. SCOTT et al. « Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process ». In : *Applied Physics A* 72.5 (mai 2001), p. 573-580. ISSN : 1432-0630. DOI : [10.1007/s003390100761](https://doi.org/10.1007/s003390100761). URL : <https://doi.org/10.1007/s003390100761>.
- [68] A.A. PURETZKY et al. « Dynamics of single-wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization ». In : *Applied Physics A* 70.2 (fév. 2000), p. 153-160. ISSN : 1432-0630. DOI : [10.1007/s003390050027](https://doi.org/10.1007/s003390050027). URL : <https://doi.org/10.1007/s003390050027>.
- [69] Rodríguez J.A. et al. « Silicon Oxide Layers Obtained by Pulsed Laser Deposition ». In : *physica status solidi (b)* 232.1 (2002), p. 121-124. DOI : [10.1002/1521-3951\(200207\)232:1<121::AID-PSSB121>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200207)232:1<121::AID-PSSB121>3.0.CO;2-H). eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/1521-3951%28200207%29232%3A1%3C121%3A%3AAID-PSSB121%3E3.0.CO%3B2-H>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1521-3951%28200207%29232%3A1%3C121%3A%3AAID-PSSB121%3E3.0.CO%3B2-H>.

- [70] Kotlyarchuk B., Savchuk V. et Oszwaldowski M. « Preparation of undoped and indium doped ZnO thin films by pulsed laser deposition method ». In : *Crystal Research and Technology* 40.12 (2005), p. 1118-1123. DOI : [10.1002/crat.200410502](https://doi.org/10.1002/crat.200410502). eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/crat.200410502>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/crat.200410502>.
- [71] Nhat Tai NGUYEN et al. « Thermodynamics of faceted palladium(-gold) nanoparticles supported on rutile titania nanorods studied using transmission electron microscopy ». In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20.18 (2018), p. 13030-13037. ISSN : 1463-9076. URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C8CP00737C>.
- [72] Geoffroy PRÉVOT et al. « Ostwald-Driven Phase Separation in Bimetallic Nanoparticle Assemblies ». In : *ACS Nano* 10.4 (2016). PMID : 26989906, p. 4127-4133. DOI : [10.1021/acsnano.5b07377](https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07377). eprint : <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07377>. URL : <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07377>.
- [73] D. ALLOYEAU et al. « Ostwald Ripening in Nanoalloys : When Thermodynamics Drives a Size-Dependent Particle Composition ». In : *Phys. Rev. Lett.* 105 (25 déc. 2010), p. 255901. DOI : [10.1103/PhysRevLett.105.255901](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.255901). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.255901>.
- [74] Adrian CHMIELEWSKI et al. « Direct Measurement of the Surface Energy of Bimetallic Nanoparticles : Evidence of Vegard's Rule-like Dependence ». In : *Phys. Rev. Lett.* 120 (2 jan. 2018), p. 025901. DOI : [10.1103/PhysRevLett.120.025901](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.025901). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.025901>.
- [75] Takeyoshi NAKAYAMA, Mitsuru OKIGAWA et Noriaki ITOH. « Laser-induced sputtering of oxides and compound semiconductors ». In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 1.2 (1984), p. 301-306. ISSN : 0168-583X. DOI : [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(84\)90084-3](https://doi.org/10.1016/0168-583X(84)90084-3). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168583X84900843>.
- [76] P. R. WILLMOTT et J. R. HUBER. « Pulsed laser vaporization and deposition ». In : *Rev. Mod. Phys.* 72 (1 jan. 2000), p. 315-328. DOI : [10.1103/RevModPhys.72.315](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.72.315). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.72.315>.
- [77] Samira BAGHERI, Nurhidayatullaili MUHD JULKAPLI et Sharifah BEE ABD HAMID. *Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis*. 2014. DOI : [10.1155/2014/727496](https://doi.org/10.1155/2014/727496). URL : <http://dx.doi.org/10.1155/2014/727496>.
- [78] Haoguang LI et Pavel AFANASIEV. « On the selective growth of titania polymorphs in acidic aqueous medium ». In : *Materials Research Bulletin* 46.12 (2011), p. 2506-2514. ISSN : 0025-5408. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.08.023>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540811004004>.
- [79] Ulrike DIEBOLD. « The surface science of titanium dioxide ». In : *Surface Science Reports* 48.5 (2003), p. 53-229. ISSN : 0167-5729. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572902001000>.
- [80] Goodfellow, « Copper Sputtering Target CU009300 - Goodfellow Catalogue ».

- [81] G. SAUERBREY. « Use of a quartz vibrator from weighing thin films on a microbalance ». In : *Z. Phys.* 155 (1959), p. 206. URL : <https://ci.nii.ac.jp/naid/10011946760/en/>.
- [82] E. ABBE. « Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung ». In : *Archiv für mikroskopische Anatomie* 9.1 (déc. 1873), p. 413-418. ISSN : 0176-7364. DOI : [10.1007/BF02956173](https://doi.org/10.1007/BF02956173). URL : <https://doi.org/10.1007/BF02956173>.
- [83] Louis D. BROGLIE. *The wave nature of the electron*. Nobel Lecture. Déc. 1929.
- [84] M. KNOLL et E. RUSKA. « Das Elektronenmikroskop ». In : *Zeitschrift für Physik* 78.5 (mai 1932), p. 318-339. ISSN : 0044-3328. DOI : [10.1007/BF01342199](https://doi.org/10.1007/BF01342199). URL : <https://doi.org/10.1007/BF01342199>.
- [85] Christian RICOLLEAU et al. « Performances of an 80-200 kV microscope employing a cold-FEG and an aberration-corrected objective lens ». In : *Microscopy* 62.2 (2013), p. 283-293. DOI : [10.1093/jmicro/dfs072](https://doi.org/10.1093/jmicro/dfs072). eprint : [/oup/backfile/content_public/journal/jmicro/62/2/10.1093_jmicro_dfs072/1/dfs072.pdf](http://oup/backfile/content_public/journal/jmicro/62/2/10.1093_jmicro_dfs072/1/dfs072.pdf). URL : <http://dx.doi.org/10.1093/jmicro/dfs072>.
- [86] David B. WILLIAMS et C. Barry CARTER. *Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science*. Springer US, 2009.
- [87] D.A Muller M. WEYLAND. « Tuning The convergence angle for optimum STEM performance ». In : *Nanosolutions* 1, 24-35 (2005).
- [88] G. CLIFF et G. W. LORIMER. « The quantitative analysis of thin specimens ». In : *Journal of Microscopy* 103.2 (), p. 203-207. DOI : [10.1111/j.1365-2818.1975.tb03895.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1975.tb03895.x). eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1365-2818.1975.tb03895.x>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1365-2818.1975.tb03895.x>.
- [89] E. Van CAPPELLEN. « A parameterless method to correct for X-ray absorption and fluorescence in thin film microanalysis ». In : *Journal de Physique Colloques*, 45, pp. C2-411-C2-414 (1984).
- [90] Niels de JONGE et Frances M. ROSS. « Electron microscopy of specimens in liquid ». In : *Nature Nanotechnology* 6 (oct. 2011), p. 695-. URL : <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2011.161>.
- [91] Makoto SUZUKI, Toshie YAGUCHI et Xiao Feng ZHANG. « High-resolution environmental transmission electron microscopy : modeling and experimental verification ». In : *Microscopy* 62.4 (2013), p. 437-450. DOI : [10.1093/jmicro/dft001](https://doi.org/10.1093/jmicro/dft001). eprint : [/oup/backfile/content_public/journal/jmicro/62/4/10.1093_jmicro_dft001/1/dft001.pdf](http://oup/backfile/content_public/journal/jmicro/62/4/10.1093_jmicro_dft001/1/dft001.pdf). URL : <http://dx.doi.org/10.1093/jmicro/dft001>.
- [92] H. YOSHIDA et S. TAKEDA. « Image formation in a transmission electron microscope equipped with an environmental cell : Single-walled carbon nanotubes in source gases ». In : *Phys. Rev. B* 72 (19 nov. 2005), p. 195428. DOI : [10.1103/PhysRevB.72.195428](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.195428). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.195428>.
- [93] David A. WELCH et al. « Simulating realistic imaging conditions for in situ liquid microscopy ». In : *Ultramicroscopy* 135 (2013), p. 36-42. ISSN : 0304-3991. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2013.05.010>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399113001290>.

- [94] Alexander SURREY, Ludwig SCHULTZ et Bernd RELLINGHAUS. « Multislice simulations for in-situ HRTEM studies of nanostructured magnesium hydride at ambient hydrogen pressure ». In : *Ultramicroscopy* 175 (2017), p. 111-115. ISSN : 0304-3991. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.01.017>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399117300529>.
- [95] Earl J. KIRKLAND. « Theory of Calculation of Images of Thick Specimens ». In : *Advanced Computing in Electron Microscopy*. Boston, MA : Springer US, 2010, p. 115-161. ISBN : 978-1-4419-6533-2. DOI : [10.1007/978-1-4419-6533-2_6](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6533-2_6). URL : https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6533-2_6.
- [96] R. KILAAS. *Total resolution LLC, software for high resolution electron microscopy*. 2011. URL : <http://www.totalresolution.com>.
- [97] R.W. GERCHBERG et W.O. SAXTON. « Practical algorithm for the determination of phase from image and diffraction plane pictures. » In : *Optik (Stuttgart)* 35.2 (1972). cited By 3240, p. 237-250. URL : <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0015327061&partnerID=40&md5=c7b7da308297fa4e4808c6670031bb33>.
- [98] Yann LÉBOUAR. *NanoFabric*. 2014. URL : http://zig.onera.fr/~lebouar/?page_id=35.
- [99] C.B BOOTHROYD. « Quantification of high-resolution electron microscope images of amorphous carbon ». In : *Ultramicroscopy* 83.3 (2000), p. 159-168. ISSN : 0304-3991. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(00\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(00)00012-7). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399100000127>.
- [100] J. FRANK. « Determination of source size and energy spread from electron micrographs using the method of Young's fringes ». In : *Optik* 44 (1976), p. 379. URL : <https://ci.nii.ac.jp/naid/10008812196/en/>.
- [101] Hiroyasu SAKA et al. « In situ heating transmission electron microscopy ». In : *Mrs Bulletin* 33.2 (fév. 2008), p. 93-100. DOI : [10.1557/mrs2008.21](https://doi.org/10.1557/mrs2008.21).
- [102] J. F. CREEMER et al. « Atomic-scale electron microscopy at ambient pressure ». In : *Ultramicroscopy* 108.9 (août 2008), p. 993-998. DOI : [10.1016/j.ultramic.2008.04.014](https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2008.04.014).
- [103] L. F. ALLARD et al. « A New MEMS-Based System for Ultra-High-Resolution Imaging at Elevated Temperatures ». In : *Microscopy Research and Technique* (2009).
- [104] R. G. SPRUIT et al. « A Review on Development and Optimization of Microheaters for High-Temperature In Situ Studies ». In : *Journal of Microelectromechanical Systems* 26.6 (déc. 2017), p. 1165-1182. DOI : [10.1109/JMEMS.2017.2757402](https://doi.org/10.1109/JMEMS.2017.2757402).
- [105] L. F. ALLARD et al. « Novel MEMS-Based Gas-Cell/Heating Specimen Holder Provides Advanced Imaging Capabilities for In Situ Reaction Studies ». In : *Microscopy and Microanalysis* (2012).
- [106] F. WU et N. YAO. « Advances in sealed liquid cells for in-situ TEM electrochemical investigation of lithium-ion battery ». In : *Nano Energy* 11 (jan. 2015), p. 196-210. DOI : [10.1016/j.nanoen.2014.11.004](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.004).
- [107] J. B. WU et al. « In Situ Environmental TEM in Imaging Gas and Liquid Phase Chemical Reactions for Materials Research ». In : *Advanced Materials* 28.44 (nov. 2016), p. 9686-9712. DOI : [10.1002/adma.201602519](https://doi.org/10.1002/adma.201602519).

- [108] J. E. WITTIG, J. BENTLEY et L. F. ALLARD. « In situ investigation of ordering phase transformations in FePt magnetic nanoparticles ». In : *Ultramicroscopy* (2017).
- [109] Xun ZHANG et al. « In situ TEM studies of the shape evolution of Pd nanocrystals under oxygen and hydrogen environments at atmospheric pressure ». In : *Chem. Commun.* 53 (99 2017), p. 13213-13216. DOI : [10.1039/C7CC07649E](https://doi.org/10.1039/C7CC07649E). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C7CC07649E>.
- [110] Y. JIANG et al. « Recent advances in gas-involved in situ studies via transmission electron microscopy ». In : *Nano Research* 11.1 (jan. 2018), p. 42-67. DOI : [10.1007/s12274-017-1645-9](https://doi.org/10.1007/s12274-017-1645-9).
- [111] C. D. S. BRITES et al. « Thermometry at the nanoscale ». In : *Nanoscale* (2012).
- [112] B. B. LAHIRI et al. « Medical applications of infrared thermography : A review ». In : *Infrared Physics & Technology* 55.4 (juil. 2012), p. 221-235. DOI : [10.1016/j.infrared.2012.03.007](https://doi.org/10.1016/j.infrared.2012.03.007).
- [113] G. E. BEGTRUP et al. « Probing nanoscale solids at thermal extremes ». In : *Physical Review Letters* 99.15 (2007), p. 155901.
- [114] T. BRINTLINGER et al. « Electron thermal microscopy ». In : *Nano Letters* 8.2 (2008), p. 582-585.
- [115] Jonathan P. WINTERSTEIN, Pin Ann LIN et Renu SHARMA. « Temperature Calibration for In Situ Environmental Transmission Electron Microscopy Experiments ». In : *Microscopy and Microanalysis* 21.6 (déc. 2015), p. 1622-1628. DOI : [10.1017/S1431927615015196](https://doi.org/10.1017/S1431927615015196).
- [116] F. NIEKIEL et al. « Local temperature measurement in TEM by parallel beam electron diffraction ». In : *Ultramicroscopy* 176 (2017), p. 161-169. DOI : [10.1016/j.ultramicro.2016.11.028](https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2016.11.028).
- [117] Misa HAYASHIDA, Kai CUI et Marek MALAC. « Temperature Measurement in a TEM using Electron Diffraction of Amorphous Films ». In : *Microscopy and Microanalysis* 23.S1 (2017), p. 950-951. DOI : [10.1017/S1431927617005414](https://doi.org/10.1017/S1431927617005414).
- [118] S. B. VENDELBO et al. « Method for local temperature measurement in a nano-reactor for in situ high-resolution electron microscopy ». In : *Ultramicroscopy* (2013).
- [119] Juan Carlos IDROBO et al. « Temperature Measurement by a Nanoscale Electron Probe Using Energy Gain and Loss Spectroscopy ». In : *Phys. Rev. Lett.* 120 (9 mar. 2018), p. 095901. DOI : [10.1103/PhysRevLett.120.095901](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.095901). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.095901>.
- [120] Matthew MECKLENBURG et al. « Nanoscale temperature mapping in operating microelectronic devices ». In : *Science* 347.6222 (2015), p. 629-632. ISSN : 0036-8075. DOI : [10.1126/science.aaa2433](https://doi.org/10.1126/science.aaa2433). eprint : <http://science.sciencemag.org/content/347/6222/629.full.pdf>. URL : <http://science.sciencemag.org/content/347/6222/629>.
- [121] M. PICHER et al. « Vibrational and optical spectroscopies integrated with environmental transmission electron microscopy ». In : *Ultramicroscopy* 150 (mar. 2015), p. 10-15. DOI : [10.1016/j.ultramicro.2014.11.023](https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2014.11.023).
- [122] A. J. C. WILSON. « The thermal expansion of aluminium : Further experiments ». In : *Proceedings of the Physical Society* 54 (jan. 1942), p. 487-491. DOI : [10.1088/0959-5309/54/6/302](https://doi.org/10.1088/0959-5309/54/6/302).

- [123] Hiroyuki ABE et al. « Temperature Dependence of the Volume-Plasmon Energy in Aluminum ». In : *Journal of Electron Microscopy* 41.6 (1992), p. 465-468. DOI : [10.1093/oxfordjournals.jmicro.a050994](https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.jmicro.a050994). eprint : http://oup/backfile/content_public/journal/jmicro/41/6/10.1093/oxfordjournals.jmicro.a050994/2/41-6-465.pdf. URL : <http://dx.doi.org/10.1093/oxfordjournals.jmicro.a050994>.
- [124] PROTOCHIPS. *Atmosphere user manual*. 2015.
- [125] Y. DIRIX et al. « Preparation, structure and properties of uniaxially oriented polyethylene-silver nanocomposites ». In : *Journal of Materials Science* 34.16 (août 1999), p. 3859-3866. ISSN : 1573-4803. DOI : [10.1023/A:1004614604641](https://doi.org/10.1023/A:1004614604641). URL : <https://doi.org/10.1023/A:1004614604641>.
- [126] Robert ELGHANIAN et al. « Selective Colorimetric Detection of Polynucleotides Based on the Distance-Dependent Optical Properties of Gold Nanoparticles ». In : *Science* 277.5329 (1997), p. 1078-1081. ISSN : 0036-8075. DOI : [10.1126/science.277.5329.1078](https://doi.org/10.1126/science.277.5329.1078). eprint : <http://science.sciencemag.org/content/277/5329/1078.full.pdf>. URL : <http://science.sciencemag.org/content/277/5329/1078>.
- [127] Eveline BUS, Jeffrey T. MILLER et Jeroen A. van BOKHOVEN. « Hydrogen Chemisorption on Al₂O₃-Supported Gold Catalysts ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 109.30 (2005). PMID : 16852838, p. 14581-14587. DOI : [10.1021/jp051660z](https://doi.org/10.1021/jp051660z). eprint : <https://doi.org/10.1021/jp051660z>. URL : <https://doi.org/10.1021/jp051660z>.
- [128] Tadahiro FUJITANI et al. « Hydrogen Dissociation by Gold Clusters ». In : *Angewandte Chemie International Edition* 48.50 (2009), p. 9515-9518. DOI : [10.1002/anie.200905380](https://doi.org/10.1002/anie.200905380). eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.200905380>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200905380>.
- [129] I. NAKAMURA et al. « Active Sites for Hydrogen Dissociation over TiO_x/Au(111) Surfaces ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 115.32 (2011), p. 16074-16080. DOI : [10.1021/jp2042087](https://doi.org/10.1021/jp2042087). eprint : <https://doi.org/10.1021/jp2042087>. URL : <https://doi.org/10.1021/jp2042087>.
- [130] R.F. EGERTON, P. LI et M. MALAC. « Radiation damage in the TEM and SEM ». In : *Micron* 35.6 (2004). International Wuhan Symposium on Advanced Electron Microscopy, p. 399-409. ISSN : 0968-4328. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.micron.2004.02.003>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0968432804000381>.
- [131] Alberto PIMPINELLI et Jacques VILLAIN. *Physics of Crystal Growth*. Cambridge : Cambridge University Press, 1998, p. -. URL : <https://www.cambridge.org/core/books/physics-of-crystal-growth/226DAEF925D87135F1BF8CE8AB96896>.
- [132] G. WULFF. In : *Zeitschrift fur Kristallographie* (1901), p. 449-530.
- [133] R. KAISHEW. In : *Arbeitstagung Festkörperphysik* (Dresden 1952), p. 81.
- [134] K. Højrup HANSEN et al. « Palladium Nanocrystals on Al₂O₃ : Structure and Adhesion Energy ». In : *Phys. Rev. Lett.* 83 (20 nov. 1999), p. 4120-4123. DOI : [10.1103/PhysRevLett.83.4120](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.4120). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.83.4120>.

- [135] A. S. BARNARD, X. M. LIN et L. A. CURTISS. « Equilibrium Morphology of Face-Centered Cubic Gold Nanoparticles >3 nm and the Shape Changes Induced by Temperature ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 109.51 (2005). PMID : 16375449, p. 24465-24472. DOI : [10.1021/jp054279n](https://doi.org/10.1021/jp054279n). eprint : <https://doi.org/10.1021/jp054279n>. URL : <https://doi.org/10.1021/jp054279n>.
- [136] M. NAKA, M. KUBO et I. OKAMOTO. « Wettability of silicon nitride by aluminium, copper and silver ». In : *Journal of Materials Science Letters* 6.8 (août 1987), p. 965-966. ISSN : 1573-4811. DOI : [10.1007/BF01729884](https://doi.org/10.1007/BF01729884). URL : <https://doi.org/10.1007/BF01729884>.
- [137] Ph. BUFFAT et J-P. BOREL. « Size effect on the melting temperature of gold particles ». In : *Phys. Rev. A* 13 (6 juin 1976), p. 2287-2298. DOI : [10.1103/PhysRevA.13.2287](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.13.2287). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.13.2287>.
- [138] J.R. SAMBLES. « An Electron Microscope Study of Evaporating Gold Particles : The Kelvin Equation for Liquid Gold and the Lowering of the Melting Point of Solid Gold Particles ». In : *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 324 (1971), p. 339-351.
- [139] L. VITOS et al. « The surface energy of metals ». In : *Surface Science* 411.1 (1998), p. 186-202. ISSN : 0039-6028. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00363-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00363-X). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003960289800363X>.
- [140] Robert C WEAST, 1928- LIDE David R. et University of RHODE ISLAND. COASTAL RESOURCES CENTER. *CRC handbook of chemistry and physics*. English. Periodical; Periodical/Journal, magazine, other. "A ready-reference book of chemical and physical data." 1978. URL : <http://bibpurl.oclc.org/web/11915>.
- [141] C. B. ALCOCK, V. P. ITKIN et M. K. HERRIGAN. « Vapour Pressure Equations for the Metallic Elements : 298–2500K ». In : *Canadian Metallurgical Quarterly* 23.3 (1984), p. 309-313. DOI : [10.1179/cmq.1984.23.3.309](https://doi.org/10.1179/cmq.1984.23.3.309). eprint : <https://doi.org/10.1179/cmq.1984.23.3.309>. URL : <https://doi.org/10.1179/cmq.1984.23.3.309>.
- [142] Damien ALLOYEAU. « Etude quantitative par microscopie électronique des nanoparticules de CoPt : croissance et effets de taille sur les phénomènes ordre-désordre ». Thèse de doct. Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- [143] Nhat Tai NGUYEN. « Synthèse et étude des propriétés structurales, thermodynamiques et catalytiques de nanocatalyseurs bimétalliques Au-Pd par microscopie électronique en transmission corrigée des aberrations ». Thèse de doct. Université Paris Diderot, 2015.
- [144] C. MOTTET et J. GONIAKOWSKI. « Melting and freezing of Pd nanoclusters : effect of the MgO(100) substrate ». In : *Surface Science* 566-568 (2004). Proceedings of the 22nd European Conference on Surface Science, p. 443-450. ISSN : 0039-6028. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.05.083>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602804005941>.
- [145] C. MOTTET et al. « Modeling free and supported metallic nanoclusters : structure and dynamics ». In : *Phase Transitions* 77.1-2 (2004), p. 101-113. DOI : [10.1080/1411590310001622473](https://doi.org/10.1080/1411590310001622473). eprint : <https://doi.org/10.1080/1411590310001622473>. URL : <https://doi.org/10.1080/1411590310001622473>.

- [146] J. A. CAHILL et A. D. KIRSHENBAUM. « The density of liquid copper at its melting point (1356 K.) TO 2500 K. and an estimate of its critical constants. » In : *The Journal of Physical Chemistry* 66.6 (1962), p. 1080-1082. DOI : [10.1021/j100812a027](https://doi.org/10.1021/j100812a027). eprint : <https://doi.org/10.1021/j100812a027>. URL : <https://doi.org/10.1021/j100812a027>.
- [147] « Metals - Latent Heat of Fusion ». In : 2008.
- [148] P. Darrell OWNBY et Jenq LIU. « Surface energy of liquid copper and single-crystal sapphire and the wetting behavior of copper on sapphire ». In : *Journal of Adhesion Science and Technology* 2.1 (1988), p. 255-269. DOI : [10.1163/156856188X00264](https://doi.org/10.1163/156856188X00264). eprint : <https://doi.org/10.1163/156856188X00264>. URL : <https://doi.org/10.1163/156856188X00264>.
- [149] F. COSANDEY et T. E. MADEY. « GROWTH, MORPHOLOGY, INTERFACIAL EFFECTS AND CATALYTIC PROPERTIES OF Au ON TiO₂ ». In : *Surface Review and Letters* 08.01n02 (2001), p. 73-93. DOI : [10.1142/S0218625X01000884](https://doi.org/10.1142/S0218625X01000884). eprint : <https://www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/S0218625X01000884>. URL : <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0218625X01000884>.
- [150] G. WULFF. « » In : *Z. Kristallogr.* 34 (1901), p. 449.
- [151] R. KAISHEW. In : *Comm. Bulg. Acad. Sci.* 1 (1950), p. 100.
- [152] J. C. HEYRAUD et J. J. MÉTOIS. « Shape of Gold Graphite Cleavage on a Surface Energies ». In : *Acta Metallurgica* 28 (1980), p. 1789-1797.
- [153] J.C. HEYRAUD et J.J. MÉTOIS. « Equilibrium shape and temperature; Lead on graphite ». In : *Surface Science* 128.2 (1983), p. 334-342. ISSN : 0039-6028. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(83\)80036-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(83)80036-3). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602883800363>.
- [154] H. P. BONZEL et A. EMUNDT. « Absolute Values of Surface and Step Free Energies from Equilibrium Crystal Shapes ». In : *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), p. 5804-5807. DOI : [10.1103/PhysRevLett.84.5804](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5804). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.5804>.
- [155] H.P. BONZEL. « Equilibrium crystal shapes : towards absolute energies ». In : *Prog. Surf. Sci.* 67 (2001), p. 45-58.
- [156] H.P. BONZEL. « Surface Morphologies : Transient and Equilibrium Shapes ». In : *Interf. Sci.* 9 (2001), p. 21-34.
- [157] H.P. BONZEL. « 3D equilibrium crystal shapes in the new light of STM and AFM ». In : *Phys. Rep.* 385 (2003), p. 1-67.
- [158] N. C. BARTELT, R. M. TROMP et Ellen D. WILLIAMS. « Step Capillary Waves and Equilibrium Island Shapes on Si(001) ». In : *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994), p. 1656-1659. DOI : [10.1103/PhysRevLett.73.1656](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.1656). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.73.1656>.
- [159] Dietmar C. SCHLÖSSER et al. « Determination of Step Free Energies from Island Shape Fluctuations on Metal Surfaces ». In : *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), p. 3843-3846. DOI : [10.1103/PhysRevLett.82.3843](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.3843). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.3843>.
- [160] G. SCHULZE ICKING-KONERT, M. GIESEN et H. IBACH. « Novel Method for the Experimental Determination of Step Energies ». In : *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), p. 3880-3883. DOI : [10.1103/PhysRevLett.83.3880](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.3880). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.83.3880>.

- [161] M. GIESEN, C. STEIMER et H. IBACH. « What does one learn from equilibrium shapes of two-dimensional islands on surfaces? » In : *Surf. Sci.* 471 (2001), p. 80-100.
- [162] S. KODAMBAKA et al. « Absolute TiN(111) Step Energies from Analysis of Anisotropic Island Shape Fluctuations ». In : *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), p. 146101. DOI : [10.1103/PhysRevLett.88.146101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.146101). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.146101>.
- [163] S. KODAMBAKA et al. « Absolute orientation-dependent anisotropic TiN(111) island step energies and stiffnesses from shape fluctuation analyses ». In : *Phys. Rev. B* 67 (2003), p. 035409. DOI : [10.1103/PhysRevB.67.035409](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.035409). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.035409>.
- [164] J. J. MÉTOIS et P. MÜLLER. « Absolute surface energy determination ». In : *Surf. Sci.* 548 (2004), p. 13-21.
- [165] J. S. VERMAAK, C. W. MAYS et D. KUHLMANN-WILSDORF. « On surface stress and surface tension I. Theoretical considerations ». In : *Surf. Sci.* 12 (1968), p. 128-133.
- [166] C. W. MAYS, J. S. VERMAAK et D. KUHLMANN-WILSDORF. « On surface stress and surface tension II. Determination of the surface stress of gold ». In : *Surf. Sci.* 12 (1968), p. 133-140.
- [167] H. J. WASSERMAN et J. S. VERMAAK. « On the determination of a lattice contraction in very small silver particles ». In : *Surf. Sci.* 22 (1970), p. 164-172.
- [168] P. A. MONTANO et al. « Extended x-ray-absorption fine-structure study of Ag particles isolated in solid argon ». In : *Phys. Rev. B* 30 (2 juil. 1984), p. 672-677. DOI : [10.1103/PhysRevB.30.672](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.672). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.30.672>.
- [169] C. SOLLIARD et M. FLUELI. In : *Surf. Sci.* 156 (1985), p. 487-494.
- [170] H. HOFMEISTER et al. « Synthesis of nanosized silver particles in ion-exchanged glass by electron beam irradiation ». In : *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997), p. 1694. DOI : [10.1063/1.118672](https://doi.org/10.1063/1.118672). URL : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/70/13/10.1063/1.118672>.
- [171] Bharat MEDASANI, Young Ho PARK et Igor VASILIEV. « Theoretical study of the surface energy, stress, and lattice contraction of silver nanoparticles ». In : *Phys. Rev. B* 75 (2007), p. 235436. DOI : [10.1103/PhysRevB.75.235436](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.235436). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.235436>.
- [172] L. M. SKINNER et J. R. SAMBLES. « The Kelvin equation-a review ». In : *Aerosol Science* 3 (1972), p. 199-210.
- [173] M. BLACKMAN, N.D. LISGARTEN et L.M. SKINNER. « Surface energy and evaporation rate of spherical particles of radii less than 500 Å ». In : *Nature* 217 (1968), p. 1245-1246.
- [174] J. R. SAMBLES, L. M. SKINNER et N. D. LISGARTEN. « An Electron Microscope Study of Evaporating Small Particles : The Kelvin Equation for Liquid Lead and the Mean Surface Energy of Solid Silver ». In : *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 318 (1970), p. 507-522.
- [175] J.R. SAMBLES. « An Electron Microscope Study of Evaporating Gold Particles : The Kelvin Equation for Liquid Gold and the Lowering of the Melting Point of Solid Gold Particles ». In : *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 324 (1971), p. 339-351.

- [176] K. K. NANDA et al. « Higher Surface Energy of Free Nanoparticles ». In : *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), p. 106102. DOI : [10.1103/PhysRevLett.91.106102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.106102). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.106102>.
- [177] K. K. NANDA, F. E. KRUIS et H. FISSAN. « Evaporation of Free PbS Nanoparticles : Evidence of the Kelvin Effect ». In : *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002), p. 256103. DOI : [10.1103/PhysRevLett.89.256103](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.256103). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.89.256103>.
- [178] M. METHFESSEL, D. HENNIG et M. SCHEFFLER. « Trends of the surface relaxations, surface energies, and work functions of the 4d transition metals ». In : *Phys. Rev. B* 46 (1992), p. 4816-4829. DOI : [10.1103/PhysRevB.46.4816](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.4816). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.4816>.
- [179] H. L. SKRIVER et N. M. ROSENGAARD. « Surface energy and work function of elemental metals ». In : *Phys. Rev. B* 46 (1992), p. 7157-7168. DOI : [10.1103/PhysRevB.46.7157](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.7157). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.7157>.
- [180] J. KOLLÁR, L. VITOS et H. L. SKRIVER. « Surface energy and work function of the light actinides ». In : *Phys. Rev. B* 49 (1994), p. 11288-11292. DOI : [10.1103/PhysRevB.49.11288](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.11288). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.11288>.
- [181] Murray S. DAW et M. I. BASKES. « Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals ». In : *Phys. Rev. B* 29 (1984), p. 6443-6453. DOI : [10.1103/PhysRevB.29.6443](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.6443). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.29.6443>.
- [182] A. M. RODRIGUEZ, G. BOZZOLO et J. FERRANTE. « Multilayer relaxation and surface energies of fcc and bcc metals using equivalent crystal theory ». In : *Surf. Sci.* 289 (1993), p. 100-126.
- [183] Fahed M. TAKRORI et Ahmed AYYAD. « Surface energy of metal alloy nanoparticles ». In : *Applied Surface Science* 401 (2017), p. 65-68. ISSN : 0169-4332. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.208>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433216329397>.
- [184] M. A. ASORO, D. KOVAR et P.J. FERREIRA. « In situ Transmission Electron Microscopy Observations of Sublimation in Silver Nanoparticles ». In : *ACS Nano* 7.9 (2013), p. 7844-7852.
- [185] Pierre-Gilles de GENNES, Françoise BROCHARD-WYART et David QUÉRÉ. « Capillarity : Deformable Interfaces ». In : *Capillarity and Wetting Phenomena : Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. New York, NY : Springer New York, 2004, p. 1-31. ISBN : 978-0-387-21656-0. DOI : [10.1007/978-0-387-21656-0_1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-21656-0_1). URL : https://doi.org/10.1007/978-0-387-21656-0_1.
- [186] David R. LIDE. *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. Boca Raton, Fla. : CRC Press, 2009, p. –.
- [187] Fathi AQRA et Ahmed AYYAD. « Surface energies of metals in both liquid and solid states ». In : *Applied Surface Science* 257.15 (2011), p. 6372-6379. ISSN : 0169-4332. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.123>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211001590>.
- [188] DEFAY, R. et PRIGOGINE, I. « Théorie thermodynamique de la tension superficielle dynamique ». In : *J. Chim. Phys.* 43 (1946), p. 217-234. DOI : [10.1051/jcp/1946430217](https://doi.org/10.1051/jcp/1946430217). URL : <https://doi.org/10.1051/jcp/1946430217>.

- [189] R. NOVAKOVIC et al. « Surface and transport properties of Ag–Cu liquid alloys ». In : *Surface Science* 576.1 (2005), p. 175-187. ISSN : 0039-6028. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.12.009>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602804015560>.
- [190] B. J. KEENE. « Review of data for the surface tension of pure metals ». In : *International Materials Reviews* 38.4 (1993), p. 157-192. DOI : [10.1179/imr.1993.38.4.157](https://doi.org/10.1179/imr.1993.38.4.157). eprint : <https://doi.org/10.1179/imr.1993.38.4.157>. URL : <https://doi.org/10.1179/imr.1993.38.4.157>.
- [191] B. GALLOIS et C. H. P. LUPIS. « Effect of oxygen on the surface tension of liquid copper ». In : *Metallurgical Transactions B* 12.3 (sept. 1981), p. 549-557. ISSN : 1543-1916. DOI : [10.1007/BF02654326](https://doi.org/10.1007/BF02654326). URL : <https://doi.org/10.1007/BF02654326>.
- [192] György KAPTAY, Gabor CSICSOVSZKI et Maziar Sahba YAGHMAEE. « An Absolute Scale for the Cohesion Energy of Pure Metals ». In : *Materials Science, Testing and Informatics I*. T. 414. Materials Science Forum. Trans Tech Publications, déc. 2002, p. 235-240. DOI : [10.4028/www.scientific.net/MSF.414-415.235](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.414-415.235).
- [193] V. OZOLIŃ Š, C. WOLVERTON et Alex ZUNGER. « Cu-Au, Ag-Au, Cu-Ag, and Ni-Au intermetallics : First-principles study of temperature-composition phase diagrams and structures ». In : *Phys. Rev. B* 57 (11 mar. 1998), p. 6427-6443. DOI : [10.1103/PhysRevB.57.6427](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.6427). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.6427>.
- [194] F. DUCASTELLE. « Module élastique des métaux de transition ». In : *J. Phys. (Paris)* 31 (1970), p. 1055.
- [195] V. ROSATO, M. GUILLOPÉ et B. LEGRAND. « Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model ». In : *Philos. Mag. A* 59 (1989), p. 321.
- [196] J. CREUZE et al. « Model of surface segregation driving forces and their coupling ». In : *Phys. Rev. B* 78.7 (2008), p. 075413. DOI : [10.1103/PhysRevB.78.075413](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.075413).
- [197] M. S. S. BROOKS et B. JOHANSSON. « Exchange integral matrices and cohesive energies of transition metal atoms ». In : *J. Phys. F : Met. Phys.* 13 (1983), p. L197.
- [198] Yongsheng ZHANG, Georg KRESSE et C. WOLVERTON. « Nonlocal First-Principles Calculations in Cu-Au and Other Intermetallic Alloys ». In : *Phys. Rev. Lett.* 112 (7 2014), p. 075502. DOI : [10.1103/PhysRevLett.112.075502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.075502). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.112.075502>.
- [199] D FRENKEL et B. SMITH. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press : London, 2002.
- [200] Charles KITTEL. *Introduction to Solid State Physics*. 6th. New York : John Wiley & Sons, Inc., 1995.
- [201] SIMMONS et GENE. *Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties : a handbook*. Sous la dir. d'Herbert. WANG. 2d ed. Cambridge, Mass., M.I.T. Press, 1971.

- [202] A.R. MIEDEMA et A.K. NIESSEN. « The enthalpy of solution for solid binary alloys of two 4d-transition metals ». In : *Calphad* 7.1 (1983), p. 27-36. ISSN : 0364-5916. DOI : [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(83\)90027-5](https://doi.org/10.1016/0364-5916(83)90027-5). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0364591683900275>.
- [203] Ralph HULTGREN, Ralph HULTGREN et American Society for METALS. *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*. Metals Park, Ohio : American Society for Metals, 1973, p. –.
- [204] B. HAMMER et J. K. NORSKOV. « Why gold is the noblest of all the metals ». In : *Nature* 376 (juil. 1995), p. 238-. URL : <http://dx.doi.org/10.1038/376238a0>.
- [205] M. S. CHEN et D. W. GOODMAN. « The Structure of Catalytically Active Gold on Titania ». In : *Science* 306.5694 (2004), p. 252-255. ISSN : 0036-8075. DOI : [10.1126/science.1102420](https://doi.org/10.1126/science.1102420). eprint : <http://science.sciencemag.org/content/306/5694/252.full.pdf>. URL : <http://science.sciencemag.org/content/306/5694/252>.
- [206] Graham J. HUTCHINGS. « Catalysis by gold ». In : *Catalysis Today* 100.1 (2005). 100th Anniversary Issue, p. 55-61. ISSN : 0920-5861. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.016>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586104008053>.
- [207] J. G. WANG et B. HAMMER. « Role of Au⁺ in Supporting and Activating Au₇ on TiO₂(110) ». In : *Phys. Rev. Lett.* 97 (13 sept. 2006), p. 136107. DOI : [10.1103/PhysRevLett.97.136107](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.136107). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.136107>.
- [208] Javier GUZMAN, Silvio CARRETTIN et Avelino CORMA. « Spectroscopic Evidence for the Supply of Reactive Oxygen during CO Oxidation Catalyzed by Gold Supported on Nanocrystalline CeO₂ ». In : *Journal of the American Chemical Society* 127.10 (2005). PMID : 15755139, p. 3286-3287. DOI : [10.1021/ja043752s](https://doi.org/10.1021/ja043752s). eprint : <https://doi.org/10.1021/ja043752s>. URL : <https://doi.org/10.1021/ja043752s>.
- [209] Massimiliano COMOTTI et al. « The Catalytic Activity of “Naked” Gold Particles ». In : *Angewandte Chemie International Edition* 43.43 (2004), p. 5812-5815. DOI : [10.1002/anie.200460446](https://doi.org/10.1002/anie.200460446). eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.200460446>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200460446>.
- [210] Dan I. ENACHE et al. « Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO₂ Catalysts ». In : *Science* 311.5759 (2006), p. 362-365. ISSN : 0036-8075. DOI : [10.1126/science.1120560](https://doi.org/10.1126/science.1120560). eprint : <http://science.sciencemag.org/content/311/5759/362.full.pdf>. URL : <http://science.sciencemag.org/content/311/5759/362>.
- [211] T. Alexander NIJHUIS, Tom VISSER et Bert M. WECKHUYSEN. « The Role of Gold in Gold–Titania Epoxidation Catalysts ». In : *Angewandte Chemie International Edition* 44.7 (2005), p. 1115-1118. DOI : [10.1002/anie.200462043](https://doi.org/10.1002/anie.200462043). eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.200462043>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200462043>.

- [212] Alberto ABAD, Avelino CORMA et Hermenegildo GARCÍA. « Catalyst Parameters Determining Activity and Selectivity of Supported Gold Nanoparticles for the Aerobic Oxidation of Alcohols : The Molecular Reaction Mechanism ». In : *Chemistry – A European Journal* 14.1 (2007), p. 212-222. DOI : [10.1002/chem.200701263](https://doi.org/10.1002/chem.200701263). eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/chem.200701263>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.200701263>.
- [213] Mathew D. HUGHES et al. « Tunable gold catalysts for selective hydrocarbon oxidation under mild conditions ». In : *Nature* 437 (oct. 2005), p. 1132-. URL : <http://dx.doi.org/10.1038/nature04190>.
- [214] Qi FU, Howard SALTSBURG et Maria FLYTZANI-STEPHANOPOULOS. « Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts ». In : *Science* 301.5635 (2003), p. 935-938. ISSN : 0036-8075. DOI : [10.1126/science.1085721](https://doi.org/10.1126/science.1085721). eprint : <http://science.sciencemag.org/content/301/5635/935.full.pdf>. URL : <http://science.sciencemag.org/content/301/5635/935>.
- [215] Jennifer K. EDWARDS et al. « Switching Off Hydrogen Peroxide Hydrogenation in the Direct Synthesis Process ». In : *Science* 323.5917 (2009), p. 1037-1041. ISSN : 0036-8075. DOI : [10.1126/science.1168980](https://doi.org/10.1126/science.1168980). eprint : <http://science.sciencemag.org/content/323/5917/1037.full.pdf>. URL : <http://science.sciencemag.org/content/323/5917/1037>.
- [216] Jifei JIA et al. « Selective Hydrogenation of Acetylene over Au/Al₂O₃ Catalyst ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 104.47 (2000), p. 11153-11156. DOI : [10.1021/jp001213d](https://doi.org/10.1021/jp001213d). eprint : <https://doi.org/10.1021/jp001213d>. URL : <https://doi.org/10.1021/jp001213d>.
- [217] Sabine SCHIMPF et al. « Supported gold nanoparticles : in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions ». In : *Catalysis Today* 72.1 (2002). Catalytic Gold 2002, p. 63-78. ISSN : 0920-5861. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00479-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00479-5). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586101004795>.
- [218] Avelino CORMA et Pedro SERNA. « Chemoselective Hydrogenation of Nitro Compounds with Supported Gold Catalysts ». In : *Science* 313.5785 (2006), p. 332-334. ISSN : 0036-8075. DOI : [10.1126/science.1128383](https://doi.org/10.1126/science.1128383). eprint : <http://science.sciencemag.org/content/313/5785/332.full.pdf>. URL : <http://science.sciencemag.org/content/313/5785/332>.
- [219] Christian MOHR et al. « Identification of Active Sites in Gold-Catalyzed Hydrogenation of Acrolein ». In : *Journal of the American Chemical Society* 125.7 (2003). PMID : 12580618, p. 1905-1911. DOI : [10.1021/ja027321q](https://doi.org/10.1021/ja027321q). eprint : <https://doi.org/10.1021/ja027321q>. URL : <https://doi.org/10.1021/ja027321q>.
- [220] S. ARRII et al. « Oxidation of CO on Gold Supported Catalysts Prepared by Laser Vaporization : Direct Evidence of Support Contribution ». In : *Journal of the American Chemical Society* 126.4 (2004). PMID : 14746491, p. 1199-1205. DOI : [10.1021/ja036352y](https://doi.org/10.1021/ja036352y). eprint : <https://doi.org/10.1021/ja036352y>. URL : <https://doi.org/10.1021/ja036352y>.
- [221] M. MAVRIKAKIS, P. STOLTZE et J.K. NØRSKOV. « Making gold less noble ». In : *Catalysis Letters* 64.2 (fév. 2000), p. 101-106. ISSN : 1572-879X. DOI : [10.1023/A:1019028229377](https://doi.org/10.1023/A:1019028229377). URL : <https://doi.org/10.1023/A:1019028229377>.

- [222] Rodolfo ZANELLA et al. « Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea ». In : *Journal of Catalysis* 222.2 (2004), p. 357-367. ISSN : 0021-9517. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.11.005>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951703004482>.
- [223] Zhi-Pan LIU et al. « Catalytic Role of Metal Oxides in Gold-Based Catalysts : A First Principles Study of CO Oxidation on TiO₂ Supported Au ». In : *Phys. Rev. Lett.* 91 (26 déc. 2003), p. 266102. DOI : [10.1103/PhysRevLett.91.266102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.266102). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.266102>.
- [224] Mercedes BORONAT et Avelino CORMA. « Oxygen activation on gold nanoparticles : separating the influence of particle size, particle shape and support interaction ». In : *Dalton Trans.* 39 (36 2010), p. 8538-8546. DOI : [10.1039/C002280B](https://doi.org/10.1039/C002280B). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C002280B>.
- [225] L. M. MOLINA, M. D. RASMUSSEN et B. HAMMER. « Adsorption of O₂ and oxidation of CO at Au nanoparticles supported by TiO₂(110) ». In : *The Journal of Chemical Physics* 120.16 (2004), p. 7673-7680. DOI : [10.1063/1.1687337](https://doi.org/10.1063/1.1687337). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.1687337>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.1687337>.
- [226] Siris LAURSEN et Suljo LINIC. « Strong Chemical Interactions Between Au and Off-Stoichiometric Defects on TiO₂ as a Possible Source of Chemical Activity of Nanosized Au Supported on the Oxide ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 113.16 (2009), p. 6689-6693. DOI : [10.1021/jp810603u](https://doi.org/10.1021/jp810603u). eprint : <https://doi.org/10.1021/jp810603u>. URL : <https://doi.org/10.1021/jp810603u>.
- [227] Jose L. C. FAJIN, M. Natalia D. S. CORDEIRO et Jose R. B. GOMES. « Adsorption of Atomic and Molecular Oxygen on the Au(321) Surface - DFT Study ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 111.46 (2007), p. 17311-17321. DOI : [10.1021/jp073796y](https://doi.org/10.1021/jp073796y). eprint : <https://doi.org/10.1021/jp073796y>. URL : <https://doi.org/10.1021/jp073796y>.
- [228] Greg MILLS, Mark S. GORDON et Horia METIU. « Oxygen adsorption on Au clusters and a rough Au(111) surface: The role of surface flatness, electron confinement, excess electrons, and band gap ». In : *The Journal of Chemical Physics* 118.9 (2003), p. 4198-4205. DOI : [10.1063/1.1542879](https://doi.org/10.1063/1.1542879). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.1542879>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.1542879>.
- [229] Alberto ROLDAN et al. « Critical Size for O₂ Dissociation by Au Nanoparticles ». In : *ChemPhysChem* 10.2 (2009), p. 348-351. DOI : [10.1002/cphc.200800702](https://doi.org/10.1002/cphc.200800702). eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cphc.200800702>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cphc.200800702>.
- [230] Avelino CORMA et al. « On the activation of molecular hydrogen by gold : a theoretical approximation to the nature of potential active sites ». In : *Chem. Commun.* (32 2007), p. 3371-3373. DOI : [10.1039/B708468D](https://doi.org/10.1039/B708468D). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/B708468D>.
- [231] Keju SUN et al. « A Study on the Mechanism for H₂ Dissociation on Au/TiO₂ Catalysts ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 118.3 (2014), p. 1611-1617. DOI : [10.1021/jp4099254](https://doi.org/10.1021/jp4099254). eprint : <https://doi.org/10.1021/jp4099254>. URL : <https://doi.org/10.1021/jp4099254>.

- [232] Min GAO, Andrey LYALIN et Tetsuya TAKETSUGU. « Role of the Support Effects on the Catalytic Activity of Gold Clusters: A Density Functional Theory Study ». In : *Catalysts* 1.1 (2011), p. 18-39. ISSN : 2073-4344. DOI : [10.3390/catal1010018](https://doi.org/10.3390/catal1010018). URL : <http://www.mdpi.com/2073-4344/1/1/18>.
- [233] Hongqing SHI et Catherine STAMPFL. « First-principles investigations of the structure and stability of oxygen adsorption and surface oxide formation at Au(111) ». In : *Phys. Rev. B* 76 (7 août 2007), p. 075327. DOI : [10.1103/PhysRevB.76.075327](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075327). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.075327>.
- [234] Beien ZHU et al. « Shape Evolution of Metal Nanoparticles in Water Vapor Environment ». In : *Nano Letters* 16.4 (2016). PMID : 26985595, p. 2628-2632. DOI : [10.1021/acs.nanolett.6b00254](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00254). eprint : <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00254>. URL : <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00254>.
- [235] Beien ZHU, Jun MENG et Yi GAO. « Equilibrium Shape of Metal Nanoparticles under Reactive Gas Conditions ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 121.10 (2017), p. 5629-5634. DOI : [10.1021/acs.jpcc.6b13021](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b13021). eprint : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b13021>. URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b13021>.
- [236] A. WILSON et al. « Critical Au Concentration for the Stabilization of Au-Cu Nanoparticles on Rutile against Dissociation under Oxygen ». In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6.11 (2015). PMID : 26266501, p. 2050-2055. DOI : [10.1021/acs.jpcllett.5b00791](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00791). eprint : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00791>. URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00791>.
- [237] Abhaya K. DATYE. « Electron microscopy of catalysts: recent achievements and future prospects ». In : *Journal of Catalysis* 216.1 (2003). 40th Anniversary Commemorative Issue, p. 144-154. ISSN : 0021-9517. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00113-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00113-6). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951702001136>.
- [238] S. GIORGIO et al. « Environmental electron microscopy (ETEM) for catalysts with a closed E-cell with carbon windows ». In : *Ultramicroscopy* 106.6 (2006), p. 503-507. ISSN : 0304-3991. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2006.01.006>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399106000064>.
- [239] Judith C. YANG et al. « Recent developments and applications of electron microscopy to heterogeneous catalysis ». In : *Chem. Soc. Rev.* 41 (24 2012), p. 8179-8194. DOI : [10.1039/C2CS35371G](https://doi.org/10.1039/C2CS35371G). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C2CS35371G>.
- [240] N. Tai NGUYEN et al. « Structural Properties of Catalytically Active Bimetallic Gold-Palladium Nanoparticles Synthesized on Rutile Titania Nanorods by Pulsed Laser Deposition ». In : *Crystal Growth & Design* 18.1 (jan. 2018), p. 68-76. ISSN : 1528-7483. DOI : [10.1021/acs.cgd.7b00708](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00708). URL : <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00708>.
- [241] Irving LANGMUIR. « THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. » In : *J. Am. Chem. Soc.* 40.9 (sept. 1918), p. 1361-1403. ISSN : 0002-7863. DOI : [10.1021/ja02242a004](https://doi.org/10.1021/ja02242a004). URL : <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- [242] <http://janaf.nist.gov>.

- [243] Sarah BRITTMAN et al. « Epitaxially Aligned Cuprous Oxide Nanowires for All-Oxide, Single-Wire Solar Cells ». In : *Nano Letters* 14.8 (2014). PMID : 25014113, p. 4665-4670. DOI : [10.1021/nl501750h](https://doi.org/10.1021/nl501750h). eprint : <https://doi.org/10.1021/nl501750h>. URL : <https://doi.org/10.1021/nl501750h>.
- [244] Wei CHEN et al. « Peroxidase-like activity of water-soluble cupric oxide nanoparticles and its analytical application for detection of hydrogen peroxide and glucose ». In : *Analyst* 137 (7 2012), p. 1706-1712. DOI : [10.1039/C2AN35072F](https://doi.org/10.1039/C2AN35072F). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C2AN35072F>.
- [245] Chiara GATTINONI et Angelos MICHAELIDES. « Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation : the example of copper and its oxides ». In : *Surface Science Reports* 70.3 (2015), p. 424-447. ISSN : 0167-5729. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2015.07.001>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572915000217>.
- [246] Malte BEHRENS et al. « The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalysts ». In : *Science* 336.6083 (2012), p. 893-897. ISSN : 0036-8075. DOI : [10.1126/science.1219831](https://doi.org/10.1126/science.1219831). eprint : <http://science.sciencemag.org/content/336/6083/893.full.pdf>. URL : <http://science.sciencemag.org/content/336/6083/893>.
- [247] Guangwen ZHOU et al. « In situ atomic-scale visualization of oxide islanding during oxidation of Cu surfaces ». In : *Chem. Commun.* 49 (92 2013), p. 10862-10864. DOI : [10.1039/C3CC46684A](https://doi.org/10.1039/C3CC46684A). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C3CC46684A>.
- [248] Langli LUO et al. « Effect of oxygen gas pressure on orientations of Cu₂O nuclei during the initial oxidation of Cu(100), (110) and (111) ». In : *Surface Science* 606.23 (2012), p. 1790-1797. ISSN : 0039-6028. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.07.042>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602812003111>.
- [249] Mariano D. SUSMAN, Alexander VASKEVICH et Israel RUBINSTEIN. « A General Kinetic-Optical Model for Solid-State Reactions Involving the Nano Kirkendall Effect. The Case of Copper Nanoparticle Oxidation ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 120.29 (2016), p. 16140-16152. DOI : [10.1021/acs.jpcc.6b00137](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00137). eprint : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00137>. URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00137>.
- [250] R. NAKAMURA et al. « Shrinking of hollow Cu₂O and NiO nanoparticles at high temperatures ». In : *Acta Materialia* 56.18 (2008), p. 5276-5284. ISSN : 1359-6454. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.07.004>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645408004874>.
- [251] G.W. ZHOU. « TEM investigation of interfaces during cuprous island growth ». In : *Acta Materialia* 57.15 (2009), p. 4432-4439. ISSN : 1359-6454. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.06.005>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645409003450>.
- [252] J. Chris BAUER et al. « Silica-Supported Au-CuO_x Hybrid Nanocrystals as Active and Selective Catalysts for the Formation of Acetaldehyde from the Oxidation of Ethanol ». In : *ACS Catalysis* 2.12 (2012), p. 2537-2546. DOI : [10.1021/cs300551r](https://doi.org/10.1021/cs300551r). eprint : <https://doi.org/10.1021/cs300551r>. URL : <https://doi.org/10.1021/cs300551r>.

- [253] Georgios D. BARMONIS et Ioannis N. REMEDIAKIS. « Dependence on CO adsorption of the shapes of multifaceted gold nanoparticles : A density functional theory ». In : *Phys. Rev. B* 86 (8 août 2012), p. 085457. DOI : [10.1103/PhysRevB.86.085457](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.085457). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.085457>.