

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

Programme Committee Proposal Number
N° Projet Comité de Programme

32-3-62

PROJECT TITLE : TITRE DU PROJET :

Structure atomique et morphologie d'agrégats d'or au cours de leur croissance sur TiO₂(110), en relation avec leurs propriétés catalytiques
Atomic structure and morphology of gold clusters during their growth on TiO₂(110), in connection with their catalytic activity

LIGNE :	D2AM		I F	
INSTRUMENT :	PETITS ANGLES	<input type="checkbox"/>	EXAFS	<input type="checkbox"/>
	7 CERCLES	<input type="checkbox"/>	G M	<input type="checkbox"/>
	F I P	<input type="checkbox"/>	S U V	x

NUMBER OF RUNS USED

NOMBRE DE SESSIONS EFFECTUEES : 18

STARTING DATE

DATE DE DEMARRAGE : 03-05-2001

AUTHORS : AUTEURS :

Rémi Lazzari, Gilles Renaud, Frédéric Leroy et Marion Noblet

CEA-Grenoble

Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée

Service des Matériaux et Microstructures

Interfaces et Rayonnement Synchrotron

17 Rue des Martyrs

38054 Grenoble, Cedex 09

Jacques Jupille

Laboratoire Mixte CNRS/Saint-Gobain

39 Quai Lucien Lefranc, BP135

93303 Aubervilliers

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

L'or, bien que métal noble, présente, lorsqu'il est sous forme de nanoparticules de taille de l'ordre de 2 à 4 nm et semble-t-il d'épaisseur inférieure à 3 monocouches, des propriétés catalytiques inhabituelles liées à une structure électronique "non métallique" caractérisée par l'ouverture d'une bande interdite. L'objectif de l'étude de l'interface Au/TiO₂(110), couramment utilisée comme catalyseur modèle en science des surfaces, était de caractériser ces nanoparticules, en s'intéressant aux tous premiers stades de la croissance de l'or sur la surface TiO₂(110). Trois techniques ont été combinées: la diffraction de surface en incidence rasante, la diffusion centrale des rayons-X en incidence rasante et une méthode optique de réflectivité différentielle.

Les substrats commerciaux de TiO₂(110) ont été préparés par des cycles de bombardement Ar - recuit sous oxygène (P=5.10⁻⁶mbar) afin notamment d'agrandir la taille des terrasses. La qualité de la surface a été contrôlée par RHEED au plan cristallographique et par spectroscopie d'électrons Auger pour

vérifier l'absence de contaminants. Les réglages de la ligne ont été faits de façon à pratiquer des mesures alternées de GIXS et de GISAXS, qui nécessitent des optimisations notamment des puits et fentes d'antidiffusion entre chaque changement de technique de mesure. Des dépôts séquentiels d'or ont été réalisés pour des épaisseurs équivalentes allant de 0.25Å à 32Å avec une attention toute particulière portée aux très faibles recouvrements. Entre chaque dépôt réalisé à température ambiante, il a été décidé de recuire l'échantillon vers $T=550^{\circ}\text{C}$ afin d'améliorer l'épitaxie des particules et d'atteindre une situation d'équilibre pour la forme des îlots.

Mesures GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering)

Les mesures GISAXS démontrent une classique croissance par îlots suivant un schéma de nucléation-croissance-coalescence. Le rapport signal/bruit a permis d'obtenir des images jusqu'à des épaisseurs massiques de l'ordre de 0.25Å. Le processus de coalescence thermiquement induite a pu être observé dans le cas de l'or comme l'attestent les images des figures 1 et 2 où lors du recuit l'ensemble de l'intensité se concentre près de l'origine du réseau réciproque.

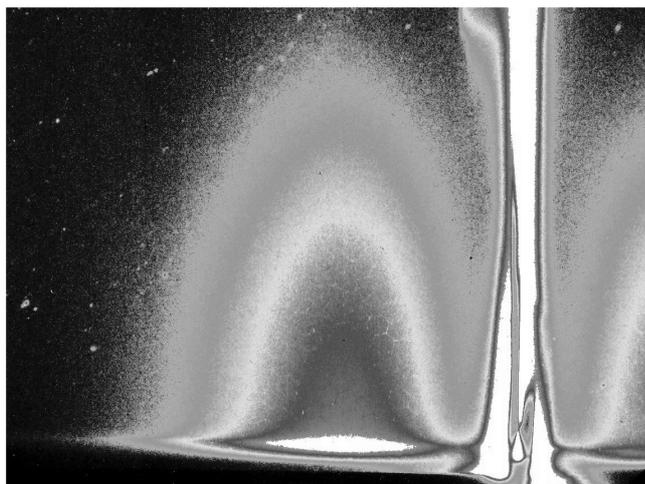


Figure 1 : Image GISAXS d'un dépôt de 2Å d'Or sur $\text{TiO}_2(110)$ réalisé à température ambiante. Le puits correspond à la barre blanche verticale. En vertical, transfert de moment perpendiculaire à la surface et en horizontal transfert de moment parallèle.

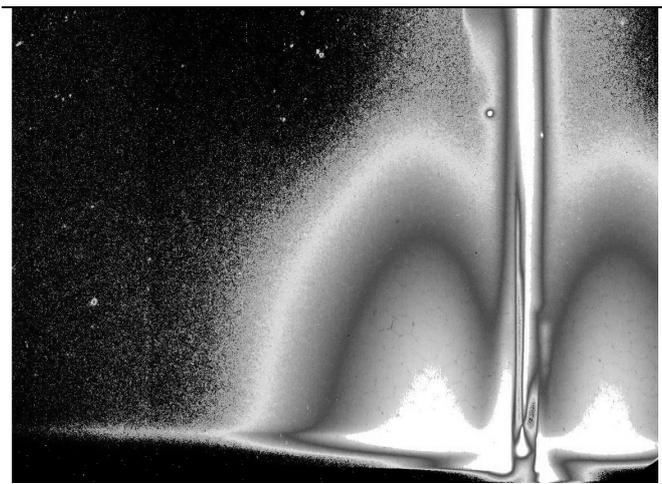


Figure 2 : Dépôt identique à la figure 1 mais recuit à 600°C .

A forte épaisseur (16Å-32Å), des tiges de diffusion par des facettes de type (111) de l'or ont été recherchées dans les azimuts correspondant à l'intersection avec le plan d'épitaxie de l'or (11-2). Aucune anisotropie notable n'a été observée contrairement à des cas tels que $\text{Pb}/\text{MgO}(100)$.

Une analyse plus poussée quant à l'évolution des paramètres morphologiques va être réalisée [1] et va être comparée à une récente étude par microscopie à effet tunnel de la morphologie et de la mobilité d'agrégats d'or [2].

Mesures GIXS (Grazing Incidence X-Ray Scattering) : l'épitaxie de l'or

Des mesures dans le plan suivant les deux directions inéquivalentes (h00) et (0k0) complétées par des mesures azimutales en ω ont permis de déterminer l'épitaxie de l'or. La figure 2 montre des balayages suivant les directions (h00) et (0k0). Les pics associés à l'or à $h=2.78$, $k=1.28$, $k=2.05$ correspondent à des distances interréticulaires de $d=2.34\text{Å}$ et $d=1.44\text{Å}$ ce qui implique une épitaxie de type: $\text{Au}(11-2)//\text{TiO}_2(110)$ avec $\text{Au}[111]//\text{TiO}_2[1-10]$, $\text{Au}[1-10]//\text{TiO}_2[001]$.

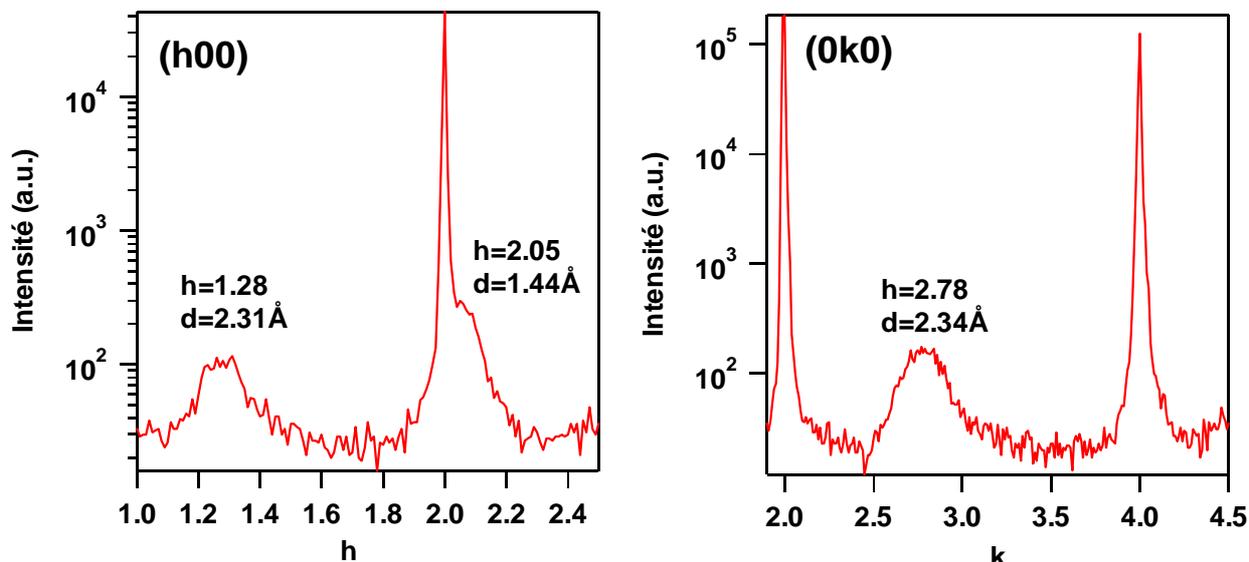


Figure 3 : Diffraction dans le plan suivant les directions (h00) et (0k0) sur un dépôt de 4Å d'or sur TiO₂(110) recuit à T=500°C

Les largeurs en scan azimutal des réflexions (111) et (220) de l'or sont de plusieurs degrés et proviennent essentiellement de la taille finie des cristallites d'or. Une analyse plus fine de ces données dans le plan est prévue notamment en ce qui concerne la comparaison des tailles déduites du GISAXS et celles des domaines diffractants. Cette épitaxie est étonnante au regard des résultats publiés précédemment dans la littérature et obtenus essentiellement par diffraction d'électrons lents : Au(111)//TiO₂(110). Un début d'explication semble être fourni par l'étude récente de Cosandey [3] qui a observé les deux types de relations cristallographiques dépôt-substrat en fonction de la température. Cependant, le mécanisme qui permet de basculer d'une relation à l'autre n'est pas clair d'autant plus que la différence de paramètre de maille est beaucoup plus défavorable dans le cas de l'épitaxie Au(111)//TiO₂(110).

Malheureusement, la qualité cristallographique de volume du substrat était insuffisante pour réaliser des mesures sur l'évolution des tiges de troncature du substrat (CTR) lors du dépôt d'or. En effet, des scans azimutaux ont montré la présence de plusieurs grains sur une largeur de 0.04° (210) et 0.15° (111). Les tiges mesurées (11 ℓ) et (21 ℓ) correspondent donc à différentes zones et sont difficilement exploitables sur le plan quantitatif pour pouvoir espérer tirer des informations structurales sur le site d'épitaxie et la distance à l'interface. La réception tardive des cristaux n'avait pas permis de vérifier cette qualité cristalline par diffraction conventionnelle *ex situ*. Une demande de temps de faisceau pour compléter ces données aux niveaux des CTR sur des cristaux ayant été préalablement recuits longuement à l'air et testé *ex situ* va être déposée pour l'année 2002.

[1] R. Lazzari, "GISAXSIsland : a program for Grazing Incidence Small-Angle X-Ray Scattering for supported islands", à soumettre à Journal of Applied Crystallography

[2] F. Cosandey, L. Zhang et T.E. Madey, "Effect of the substrate temperature on the epitaxial growth of Au on TiO₂(110)", Surf. Sci. 474, 1-13 (2001)

[3] C.E.J. Mitchell, A. Howard, M. Carney et R.G. Egdell, "Direct observation of behaviour of Au nanoclusters on TiO₂(110) at elevated temperatures", Surf. Sci. 490 (2001) 196-210