



	<b>Experiment title:</b> Etude <i>in situ</i> par diffusion centrale de rayons X en incidence rasante de l'évolution de forme de nanoparticules durant une réaction catalytique : le cas	<b>Experiment number:</b> 32-03-631
<b>Beamline:</b>	<b>Date of experiment:</b> from: 14/09/05 to: 22/09/05	<b>Date of report:</b> 22/09/2008
<b>Shifts:</b>	<b>Local contact(s):</b> Gilles Renaud	<i>Received at ESRF:</i>
<b>Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists):</b>  <b>Rémi Lazzari, Nihed Chaâbane, Jacques Jupille,</b> Institut des NanoSciences de Paris, Campus Boucicaut, 140 Rue de Lourmel, 75015 Paris  <b>Gilles Renaud, Edmar Soares</b> CEA-Grenoble, INAC/SP2M/NRS, 17 Rue des Martyrs 38084 Grenoble, Cedex 09		

## Report:

Le but initial de la proposition d'expérience était l'étude par GISAXS des changements morphologiques induits par l'adsorption de gaz (CO et O<sub>2</sub>) sur des nanoparticules de Pt supportées sur MgO(001). Deux phénomènes étaient attendus sur ce catalyseur bien connu de la réaction d'oxydation de CO :

- une transition de forme d'équilibre lors de l'adsorption de gaz sur les facettes des nanoparticules suivant les règles de la construction de Wulff ;
- un mûrissement au sein de la collection de nanoobjets induits par une mobilité accrue sous gaz.

## Expériences

Les substrats de MgO(001) avaient été préparés au préalable suivant la procédure de recuit-bombardement à haute température (O. Robach *et al*, Surf. Sci. 401 (1998) 227) ; cette dernière permet l'obtention de cristaux d'excellente qualité pour la diffraction de surface à terrasses microniques ayant une mosaïcité de volume très faible. Ils ont été recouverts d'une couche protectrice d'Ag désorbée *in situ* dans la chambre SUV. Le platine a été évaporé à partir d'un barreau dans une source à bombardement électronique Omicron EFM4 (3 cellules avaient été mises en place en raison des conditions difficiles d'évaporation de ce métal réfractaire). La calibration du flux s'est faite à la balance à quartz et par ajustements GISAXS.

Comme la croissance des films s'est faite dans la même chambre que l'exposition gazeuse (pression jusqu'au millibar) et les mesures de GISAXS, il a été décidé de synthétiser un ensemble de 9 échantillons et de les stocker dans le sas ultra-vide avant de dégrader le vide de la chambre. Le choix a été de balayer la gamme de tailles du nanomètre à la dizaine de nanomètres en particulier dans des conditions de croissance où les particules sont facettées (1100K).

Les conditions d'exposition sont allées, pour la pression, de l'ultravide jusqu'à plusieurs millibars de gaz purs ou même de mélange réactif et de 300K 650K pour la température. La durée minimale d'exposition a été à chaque étape de 15minutes.

Les pressions ont été mesurées à l'aide d'une jauge Bayard-Alpert jusque dans la gamme 10<sup>-4</sup> mbar et à l'aide d'un jauge Pirani dans le régime du millibar.

Les images GISAXS ont été enregistrées pour une distance caméra-échantillon de 920mm à une énergie de 18keV. L'angle d'incidence a été choisi égal à l'angle critique du substrat ( $0.12^\circ$ ) afin de maximiser l'intensité provenant de la couche.

## Résultats

### Echantillon 9

L'échantillon ayant subi les plus profondes modifications morphologiques a été élaboré à température ambiante 300K pour une épaisseur de 0.16nm (Fig. 1) ; il correspond en fait à des particules de taille nanométrique. Qualitativement, le pic de corrélation se rapproche de la tige spéculaire lors de l'exposition au CO seul (Fig.2) . Afin de quantifier les effets, les clichés ont été analysés en ajustant des coupes d'intensité dans la direction parallèle et perpendiculaire en utilisant le logiciel *IsGISAXS* (R. Lazzari, J. Appl. Cryst. 35 (2002) 406) dans le cadre de l'approximation monodisperse locale (LMA). Le facteur de forme des particules est calculé dans l'approximation de l'onde distordue (DWBA) alors que la fonction d'interférence est celle d'un paracristal simple. Les meilleurs ajustements ont été obtenus pour une forme de cylindre en accord avec l'absence de facettage à la température de croissance de 300K (J. Olander, R. Lazzari, J. Jupille et al. Phys. Rev. B 76 (2007) 075409.)

L'ensemble des résultats obtenus sont consignés en fonction des traitements dans le tableau Tab. 1. Les particules sont de tailles nanométriques ( $d=1.2\text{nm}$ ,  $h=0.85\text{nm}$ ) avec une densité élevée ( $D=2.5\text{nm}$  soit  $1.6 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-2}$ ). L'épaisseur massique obtenue (0.16nm) est en bon accord avec l'estimation à la balance à quartz (1.55nm).

Dans la gamme de pression de CO de  $10^{-8}\text{mbar}$ - $10^{-3}\text{mbar}$ , la morphologie est stable même pour des temps longs d'exposition (plusieurs heures). Les changements les plus marqués se produisent au-delà de  $10^{-3}\text{mbar}$ . La taille apparente des clusters augmente de 22% à densité pratiquement constante. Ce mûrissement est probablement dû à une mobilité accrue sous CO des clusters de tailles bien inférieures au nanomètre. Cette hypothèse est cohérente avec la littérature qui indique une forte mobilité d'espèces complexées de type dicarbonyle de platine  $\text{Pt}(\text{CO})_2$ . Ces clusters mal pris en compte dans l'analyse GISAXS contribuent à l'augmentation de l'épaisseur recalculée du film. C'est seulement un recuit ultérieur qui induit une réduction notable de la densité de particules au travers d'un mécanisme standard de mûrissement d'Ostwald thermique. Les particules deviennent alors inertes (au sens du GISAXS) à toutes expositions ultérieures (Fig. 3).

### Autres échantillons

Pour des épaisseurs massiques plus élevées ou pour des températures d'élaboration plus importantes c'est-à-dire pour des particules facettées en épitaxie (001) (J. Olander, R. Lazzari, J. Jupille et al. Phys. Rev. B 76 (2007) 075409.) ou de taille plus importantes que 2 nanomètres, aucun changement morphologique n'a pu être observé quelque soient les conditions de pression et de durée d'exposition à CO et  $\text{O}_2$  (Fig. 4). Seul un recuit thermique a un effet notable sur certains échantillons. Le transport de masse sous CO semble donc impliquer uniquement des clusters de très petites tailles et fortement sous coordonnés.

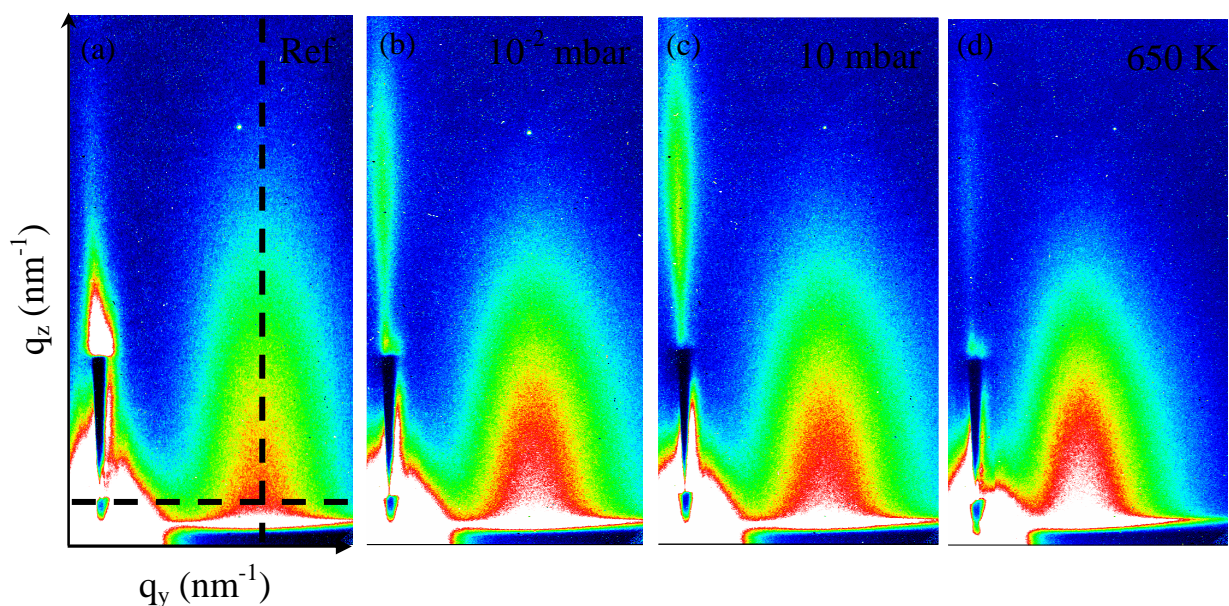


Figure 1: Effets de l'exposition au CO sur la figures GISAXS pour un dépôt de Pt(0.16 nm)/MgO(001) (a) morphologie initiale sous ultravide (b) après exposition à  $10^{-2}$  mabr de CO à 300K (c) 10 mbar de CO à 300K (d) recuit sous ultra-vide à 650K.

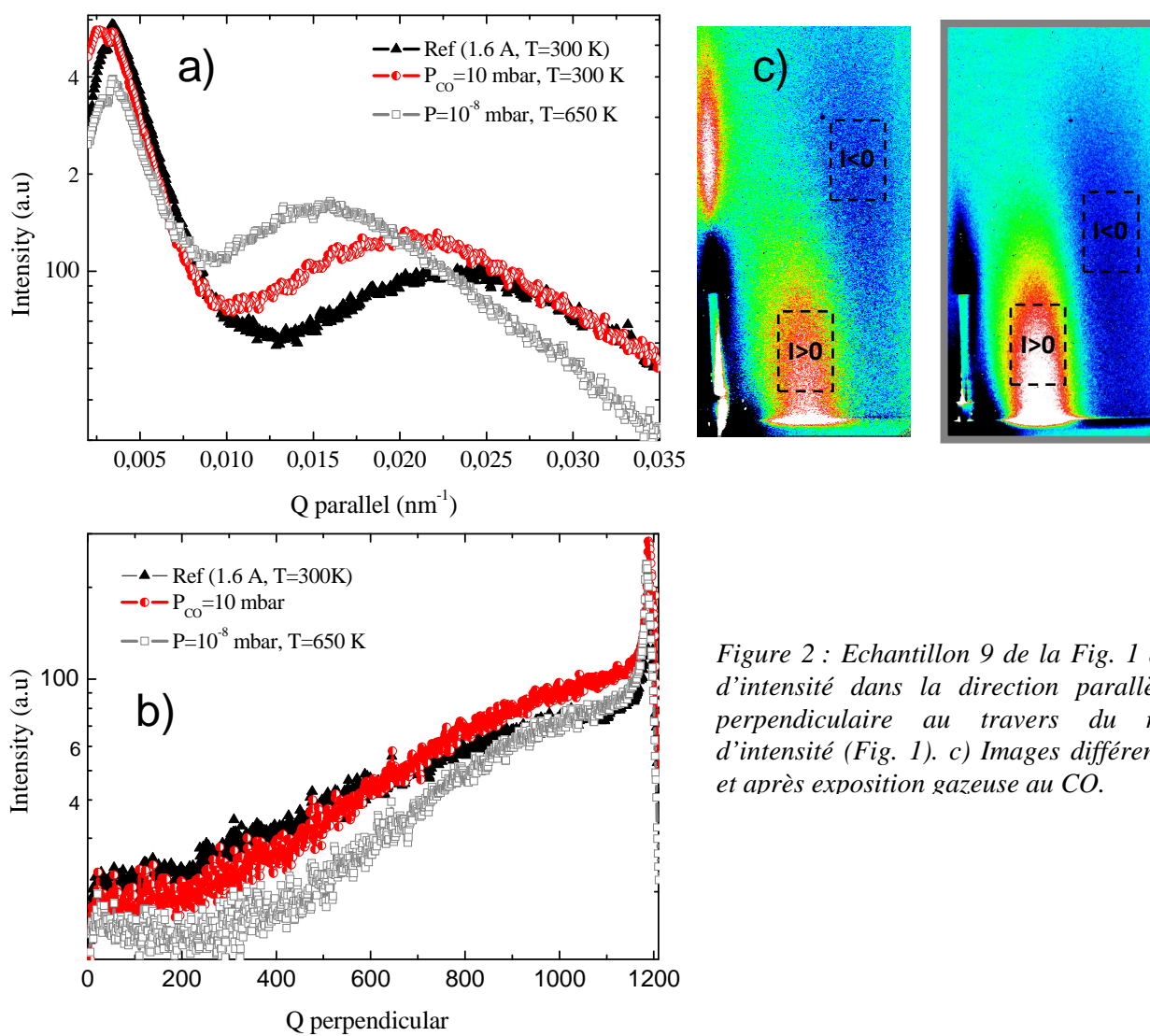


Figure 2 : Echantillon 9 de la Fig. 1 a) Coupe d'intensité dans la direction parallèle b) et perpendiculaire au travers du maximum d'intensité (Fig. 1). c) Images différence avant et après exposition gazeuse au CO.

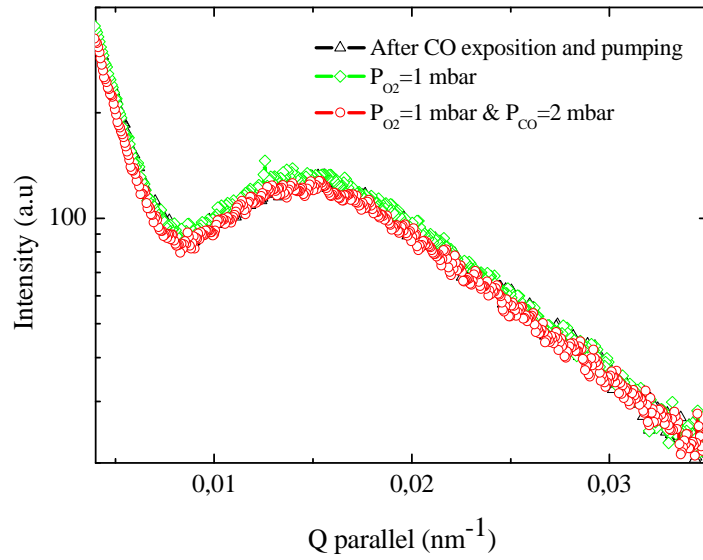


Figure 3: Absence d'évolution morphologique de l'échantillon 9 Pt(0.16nm)/MgO(001) après exposition au CO et recuit thermique.

	Experimental conditions	Mean radius R(nm)	Mean height H (nm)	First neighbour distance D (nm)	Width distribution W (nm)	Layer thickness (Å)	Particle density (nm <sup>-2</sup> )	$\chi^2$
1	Ref (UHV: 10 <sup>-10</sup> mbar)	0.62	0.85	2.52	1.05	1.63	0.16	2.9 10 <sup>-2</sup>
2	P <sub>CO</sub> = 10 <sup>-3</sup> mbar	0.68	0.96	2.65	1.12	1.97	0.14	1.7 10 <sup>-2</sup>
3	Pumping	0.70	0.98	2.75	1.15	1.97	0.14	2.7 10 <sup>-2</sup>
4	P <sub>CO</sub> = 10 <sup>-2</sup> mbar	0.72	0.99	2.74	1.16	2.14	0.13	2.6 10 <sup>-2</sup>
5	P <sub>CO</sub> = 10 mbar	0.73	1.02	2.66	1.24	2.41	0.14	4.2 10 <sup>-2</sup>
6	10 <sup>-6</sup> mbar T = 300K	0.76	1.01	2.81	1.22	2.34	0.13	2.4 10 <sup>-2</sup>
7	10 <sup>-6</sup> mbar T = 500K	0.98	1.05	3.09	1.36	2.76	0.10	2.5 10 <sup>-2</sup>
8	10 <sup>-8</sup> mbar T = 650K	0.95	1.11	3.54	1.51	2.51	0.075	5.3 10 <sup>-2</sup>
9	10 <sup>-8</sup> mbar Cooling	0.98	1.14	3.53	1.48	2.76	0.080	8.5 10 <sup>-2</sup>
10	P <sub>CO</sub> = 1 mbar T = 300K	0.95	1.15	3.50	1.54	2.66	0.081	1.2 10 <sup>-1</sup>
11	P <sub>CO</sub> = 1 mbar T = 600K	0.97	1.17	3.55	1.62	2.74	0.079	1.3 10 <sup>-1</sup>
12	P <sub>O₂</sub> = 1 mbar T = 300K	0.99	1.20	3.59	1.84	2.89	0.077	1.7 10 <sup>-1</sup>
13	P <sub>O₂</sub> = 1 mbar & P <sub>CO</sub> = 2 mbar T = 300K	0.99	1.22	3.69	1.87	2.78	0.074	1.9 10 <sup>-1</sup>

Tableau 1 : Evolution des paramètres morphologiques pour l'échantillon 9 Pt(0.16nm)/MgO(001) élaboré à 300K et soumis à différents traitements. Les paramètres résultent d'une analyse quantitative des clichés GISAXS à l'aide d'une forme simple de cylindre.

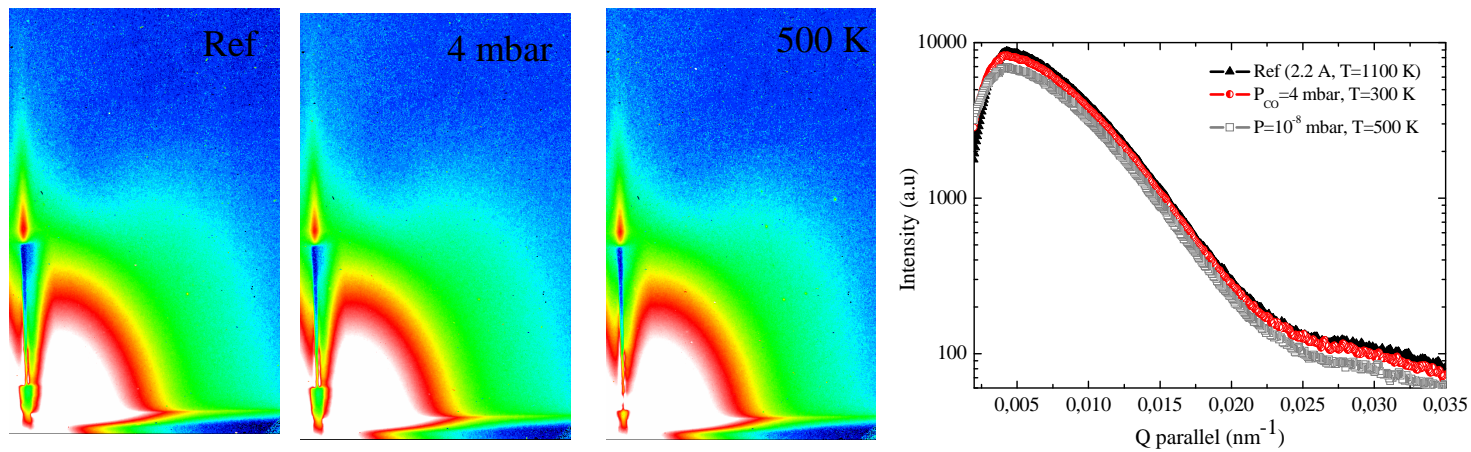


Figure 4: Clichés GISAXS expérimentaux pour un dépôt de 0.22nm de Pt/MgO(001) élaboré à 1100K (a) sous ultra-vide, (b) après exposition à 4mbar de CO et (c) après un recuit à 500K sous vide.