

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار- عنابة

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR

Année 2018

Faculté des Sciences  
Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
DOCTORAT

*Thème:*

*Etude de la formation et la stabilité d'un  
catalyseur modèle sur les oxydes*

**Option :** Physique des Surfaces et Interfaces De la Matière Solide-LESIMS

*Par*

**Fatma BAARA**

**Directeur De These:** Abdelbaki CHEMAM Pr. ESTI- Univ. Badji Mokhtar- Annaba

**Président :**

Mokhtar GHERS

Pr. Université Badji Mokhtar-Annaba

**Examineurs :**

Ammar BRAGHTA

Pr. Université 8 Mai 1945-Guelma

Noureddine BENSLIM

Pr. Université Badji Mokhtar-Annaba

## Résumé

La nucléation et la cinétique de croissance de nanoparticules de Pd /mince MgO (100) sont simulées en développant de nombreux programmes utilisant le langage Fortran. Ce calcul est basé sur les paramètres étudiés in situ par microscopie électronique à transmission (MET), liée à la première étude quantitative sur la nucléation et la croissance de Pd / mince de MgO (100). Les nanoparticules de palladium déposées sont testés dans la gamme de température 573-1073 K et le dépôt du temps de 1000 s.

La cinétique de nucléation est interprété en fonction de la théorie de la nucléation aléatoire. Le régime général est constitué de trois étapes à savoir, nucléation, croissance et coalescence. La densité de saturation des pôles diminue lorsque la température du substrat augmente après loi d'Arrhenius.

Ce comportement est en accord avec une étude de l'AFM récente pour Ag / MgO et Au / MgO. Le phénomène de coalescence est expliqué par processus de migration de l'île. Il est montré que la fusion se produit plus rapidement lorsque la température du substrat est élevée.

*Mots-clés: nucleation- croissance-simulation par ordinateur- Pd- MgO (100)*

## **Abstract**

The Nucleation and growth kinetics of Pd nanoparticles on thin MgO (100) are simulated by developing numerous programs using Fortran software. This calculation is based upon parameters studied in situ by transmission electron microscopy (TEM), related to the first quantitative study on the nucleation and the growth of Pd/thin MgO(100). The deposited Palladium nanoparticles are tested in the temperature range 573–1073 K and deposition time of 1000 s.

The nucleation kinetics is interpreted according to the theory of random nucleation. The general scheme is consisting of three stages namely, nucleation, growth and coalescence. The saturation density of clusters decreases when the substrate temperature increases following Arrhenius law. This behavior is in agreement with a recent AFM study for Ag/MgO and Au/MgO. The phenomenon of coalescence is explained via island migration process. It is shown that the coalescence occurs more rapidly when the substrate temperature is high.

*Keywords: Nucleation- growth-Computer simulation- Pd-thin MgO (100)*

## ملخص

محاكاة حركية التنوي و النمو عن Pd / MgO (100) من خلال تطوير العديد من البرامج باستخدام برنامج فورتران. ويستند هذا الحساب على المعايير درست بالميكروسكوب الالكتروني(MET) ، تتعلق بالدراسة الكمية الأولى لتنوي ونمو الجزيئات النانوية Pd / MgO (100). اختبرت الجزيئات النانوية البلاديوم إبداعها في نطاق درجة حرارة 1073-573 K وترسب الوقت 1000 s. يتم تفسير حركية التنوي وفقا لنظرية التنوي عشوائي. يشير المخطط العام الى ثلاث مراحل وهي التنوي والنمو والتحام. كثافة تشبع مجموعات تنخفض عند ارتفاع درجة حرارة وفقا لقانون أرينوس. يعتبر هذا السلوك في اتفاق مع دراسة AFM في Au / MgO و Ag / MgO. يفسر ظاهرة التحام عبر عملية الهجرة. وتبين أن التحام يحدث بسرعة أكبر عند درجة حرارة عالية.

كلمات البحث: التنوي - النمو - محاكاة الحاسوب - Pd - MgO (100).

## **Remerciement**

*Ce travail a été effectué au laboratoire d'étude des Surfaces et Interfaces nano-structurées à l'université Badji Mokhtar-Annaba.*

*Je remercie mon encadreur et Professeur A. Chemam, pour m'avoir dirigé au cours de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le professeur Hafid BELKHIR directeur de recherche dans laboratoire d'étude des Surfaces et Interfaces nano-structurées.*

*Je suis sensible à l'honneur que me font Messieurs Mokhtar GHARS, Ammar BRAGHTA et Nouredine BENSLIM d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à tout le personnel du laboratoire.*

*Je remercie également tous les collègues et personnels administratifs du département de physique de l'université d'Annaba.*

*Enfin, je remercie toute ma famille, particulièrement, ma mère, mon père, mes sœur, mes frères, pour leur aide, leurs encouragements et leur soutien moral ainsi mon mari et mes petits Jumeaux et tous les êtres chers à mon cœur.*

## **SOMMAIRE :**

<b>INTRODUCTION</b>	<b>01</b>
<b>Chapitre I : Généralité Et Revue Bibliographique</b>	
<b>I. 1. Généralité sur les catalyseurs</b>	<b>06</b>
I. 1. 1. Catalyse et catalyseurs	06
I. 1. 2. Importance des catalyseurs	07
I. 1. 3. L'acte catalytique : description et analyse	08
<i>I. 1. 3. 1. Mécanisme d'action d'un catalyseur</i>	08
<i>I. 1. 3. 2. Description qualitative de l'acte catalytique</i>	10
I. 1. 4. La structure du catalyseur	12
<i>I. 1. 4. 1. Sites actifs</i>	12
<i>I. 1. 4. 2. Supports catalytiques</i>	13
<i>I. 1. 4. 3. La structure des pores</i>	13
I. 1. 5. Propriétés physiques des catalyseurs	14
<i>I. 1. 5. 1. L'activité</i>	14
<i>I. 1. 5. 2. La sélectivité</i>	14
<i>I. 1. 5. 3. La stabilité</i>	15
I. 1. 6. préparation et caractérisation des catalyseurs supportés	15
<i>I. 1. 6. 1. Préparation de nanoparticules supportées par voie physique</i>	15
<i>I. 1. 6. 2. Caractérisation des catalyseurs nanométriques</i>	16
I. 1. 7. Mécanismes microscopiques fondamentaux influençant à la cinétique de formation et la stabilité de Catalyseurs: métal /couches minces	18
<i>I. 1. 7. 1. Ad-atomes et diffusion de surface</i>	18
<i>I. 1. 7. 2. Nucléation</i>	19
<i>I. 1. 7. 3. Croissance</i>	19
<i>I. 1. 7. 4. Coalescence</i>	20
<b>I. 2. Travaux antérieurs</b>	<b>21</b>
<b>I. 3. Le choix du système</b>	<b>23</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>25</b>
<b>Chapitre II : Notions Théoriques Et Méthodes De Calcul</b>	
<b>II. 1. Vue d'ensemble des théories de nucléation et de croissance</b>	<b>28</b>
<b>Introduction</b>	<b>28</b>

II. 1. 1. Revue du théorie de la cinétique de nucléation	29
II. 1. 1. 1. <i>La théorie classique</i>	29
II. 1. 1. 2. <i>Les modifications apportées à la théorie classique (Théorie atomistique)</i>	32
II. 1. 2. Théories de croissance	39
II. 1. 2. 1. <i>Cinétique de croissance</i>	39
II. 1. 2. 2. <i>Coefficient de capture et vitesse de croissance</i>	41
II. 1. 2. 3. <i>Mode de croissance</i>	43
II. 1. 2. 4. <i>Densité totale de germes</i>	43
<b>II. 2. Méthode de calcul</b>	<b>47</b>
II. 2. 1. Généralités et Importance	47
II. 2. 2. Description	48
<b>REFERENCES</b>	<b>51</b>

## **Chapitre III : Résultats Et Interprétations.**

<b>III. Résultats Et Interprétations</b>	<b>54</b>
<b>Introduction</b>	<b>54</b>
<b>III. 1. Résultats</b>	<b>55</b>
III.1. 1. Cinétique de formation du Pd/ couche mince de MgO(100)	55
III. 1. 2. Paramètres liés aux mécanismes de nucléation et croissance cristallites	64
III. 1. 3. paramètres lié au mécanisme de coalescence	67
<b>III. 2. Interprétation</b>	<b>70</b>
III. 2. 1. Comparaison avec des travaux similaires	70
III. 2. 2. Densité de germes en fonction du temps	74
III. 2. 3. Densité de germes à saturation	77
III. 2. 4. Croissance de cristallites	77
III. 2. 5. Paramètres lié aux mécanismes de coalescence et migration de germes	79
III. 2. 5. 1. <i>Coalescence de cristallites</i>	79
III. 2. 5. 2. <i>Migration de cristallites</i>	80
<b>REFERENCES</b>	<b>81</b>
<b>Conclusion Générale</b>	<b>84</b>

# **INTRODUCTION**

## **INTRODUCTION**

A la fin du 20<sup>ème</sup> siècle, les nano-objets permettent une recherche prometteuse pour l'identification de nouvelles propriétés fondamentales des matériaux. Beaucoup d'efforts ont été consacrés à comprendre les propriétés physico-chimiques des matériaux, qui peuvent servir aux systèmes catalyseurs. Par conséquent, des études fondamentales ont été réalisées sur une gamme de catalyseurs hétérogènes. La catalyse est dite hétérogène lorsque le catalyseur appartient à une phase distincte de la phase réactionnelle ; dans la majorité des cas, le catalyseur est solide et les réactifs sont gazeux (la réaction ayant lieu à l'interface gaz-solide). La caractéristique principale de ces composés est de présenter une surface très poreuse, ce qui leur confère une importante capacité d'adsorption des molécules de gaz ou de liquide. La catalyse hétérogène intervient dans de nombreux procédés industriels, tels que le raffinage du pétrole brut et la pétrochimie, la synthèse de l'ammoniac, la purification des gaz d'échappement des automobiles, etc. Outre ses applications traditionnelles en chimie et en pétrochimie, la catalyse hétérogène joue un rôle majeur pour la préservation de l'environnement. Elle permet de réduire la demande en énergie par l'optimisation des procédés de conversion des ressources fossiles et renouvelables et de minimiser la formation de déchets non valorisables. Elle est devenue l'outil essentiel pour le traitement des polluants dans l'air et dans l'eau. L'étude de la destruction des polluants par les poussières minérales dans la hot atmosphère révèle le rôle majeur qu'elle joue pour la préservation de l'environnement à l'échelle du globe terrestre.

Pour ces raisons, d'importantes activités de recherche ont été consacrées à une gamme de catalyseurs hétérogène, par exemple, îlots métalliques cultivés sur des films minces [1-11] ou sur des surfaces des monocristaux [12-18]. Le dépôt de palladium sur des surfaces de MgO (100) est devenu l'un des systèmes le plus largement utilisé et a donné lieu à de nombreuses études expérimentales détaillées [19, 20].

Malgré le nombre important de travaux consacrés à l'étude de la nucléation, la croissance et la coalescence des catalyseurs dans le but de maîtriser parfaitement les conditions de ces processus. La caractérisation détaillée de ces processus s'est avérée difficile. Cette difficulté apparaît insuffisante pour avancer des arguments convaincants.

Le but essentiel de cette thèse est d'étudier les mécanismes microscopiques qui peuvent déterminer différents paramètres liés à l'étude quantitative concernant sur la nucléation, la croissance et la coalescence sur le système Pd / MgO (100). Ce travail s'inscrit dans la continuité de collaboration avec l'équipe de Claude Henry ( CINAM-Marseille) sur le catalyseur modèle dispersé Pd/MgO(100) [1], l'étude in situ, à l'aide de la microscopie électronique à transmission et diffraction d'électrons à haute énergie pour mesurer la densité de germes de palladium en fonction du temps d'exposition à une température du substrat et un flux constant.

Cette thèse est répartie en trois parties. Le chapitre 1 est une introduction qui décrit les généralités sur les catalyseurs et retraçant les principaux travaux antérieurs sur les catalyseurs modèles dispersés et justifiant le choix du système en question. Dans la deuxième partie, nous rappelons les principales théories qui ont été des outils de base pour le développement de notre travail ensuite nous expliquons la méthode de recherche, en particulier dans le but de la compréhension de système étudié. Enfin, dans le chapitre 3, à l'aide de la simulation numérique en utilisant le langage de Fortran, nous avons étudié en détail les mécanismes microscopiques qui peuvent calculer différents paramètres liés à l'étude quantitative en s'intéressant à la nucléation, la croissance et la coalescence du palladium sur des couches mince de MgO(100).

**REFERENCES**

- [1] C. Chapon, C.R. Henry, A. Chemam, Surface Sci. 162 (1985) 747.
- [2] Christian Stiehler, <sup>1</sup> Yi Pan, <sup>1</sup> Wolf-Dieter Schneider, <sup>1,2</sup> Pekka Koskinen, <sup>3</sup> Hannu Hrakkinen, <sup>3,4</sup> Niklas Nilius, <sup>1,5,\*</sup> and Hans-Joachim Freund <sup>1</sup>, Phys Rev B.88. (2013) 115415.
- [03] Xiang Shao, <sup>†</sup> Yi Cui, <sup>†</sup> Wolf-Dieter Schneider, <sup>†,‡</sup> Niklas Nilius, <sup>\*,†</sup> and Hans-Joachim Freund<sup>†</sup>, Phys. Chem. C., 116 (2012), 17980.
- [04] Hui-Feng Wang, Hiroko Ariga<sup>1</sup>, Rhys Dowler, Martin Sterrer\*, Hans-Joachim Freund, Journal of Catalysis 286 (2012) 1.
- [5] Hans-Joachim Freund\*, Markus Heyde, Niklas Nilius, Swetlana Schauer mann, Shamil Shaikhutdinov, Martin Sterrer, jcat, 06 (2013) 007.
- [6] K.H. Hansen, T. Worren, S. Stempel, E. Lægsgaard, M. Bäumer, H.J. Freund, F.Besenbacher, I. Stensgaard, Phys. Rev. Lett., 83 (1999) 4120.
- [7] B. Yang, E. Emmez, W. E. Kaden, X. Yu, J. A. Boscoboinik, M. Sterrer, S. Shaikhutdinov,\* and H.-J. Freund, Phys. Chem. C, 117 (2013) 8336.
- [8] Franziska Ringleb, Martin Sterrer\*, Hans-Joachim Freund, Applied Catalysis, 05 (2013)..031.
- [9] R. Meyer, M. Baumer, Sh.K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, Surf. Sci, 546 (2003) 813.
- [10] J.B. Giorgi, T. Schroeder, M. Baumer, H.-J. Freund, Surf.Sci., 498 (2002) L71.
- [11] K. Wolter, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, J. Phys. Chem., B106 (2002) 6723.
- [12] P. Nolte, A. Stierle, N. Kasper, N.Y. Jin-Phillipp, N. Jeutter, H. Dosch, Nano Lett.11 (2011) 4697.
- [13] P. Nolte, A. Stierle, N. Kasper, N.Y. Jin-Phillipp, H. Reichert, A. Rühm, J. Okasinski, H. Dosch, S. Schöder, Phys. Rev. B 77 (2008).
- [14] M.J.J. Jak, C. Konstapel, A. Van Kreuning en, J. Verho-even, J.W.M. Frenken, Surf. Sci., 457 (2000) 295.
- [15] C.L. Pang, H. Raza, S.A. Haycock, G. Thornton, Surf. Sci., 460 (2000) L510.
- [16] P. Stone, R.A. Bennett, S. Poulston, M. Bowker, Surf. Sci., 433 (1999) 501.
- [17] C. Xu, X. Lai, G.W. Zajac, D.W. Goodman, Phys. Rev., B56 (1997) 13464.
- [18] C.R. Henry, H. Poppa, J. Vac. Sci. Technol., A 6 (1988) 1113.
- [19] C. Xu, W.S. Oh, G. Liu, D.Y. Kim, J.Vac. Sci. Technol, 15 (1997) 1261.
- [20] C.R. Henry, C. Chapon, C. Duriez, S. Giorgio, Surf. Sci., 253 (1991) 177.

**Chapitre I :**

**Généralité Et Revue**

**Bibliographique**

## I. 1. Généralité sur les catalyseurs

### I. 1. 1. Catalyse et catalyseurs

La catalyse est une science pluridisciplinaire née au début du XIX<sup>ème</sup> siècle. La catalyse est introduite par Jöns Jacob Berzelius en 1835 pour décrire un phénomène qui permet de «surmonter les contraintes empêchant des molécules de réagir entre elles ». Mais le mode d'action des catalyseurs n'a été vraiment compris qu'après le développement de la cinétique chimique avec Wilhelm Ostwald (Prix Nobel 1909). La première application industrielle de la catalyse fut la synthèse de l'ammoniac en 1910 par F. Haber, (prix Nobel 1919) par combinaison entre l'hydrogène et l'azote, mais c'est essentiellement pendant la période de l'entre deux guerres que la catalyse a acquis l'impact important qu'on lui connaît aujourd'hui dans l'industrie. D'autres noms associés à la catalyse sont Irving Langmuir (Nobel 1932) ou Cyril Hinshelwood (Nobel 1956). De nos jours, elle intervient dans de très nombreux procédés industriels : on peut citer à titre d'exemples la production d'énergie à partir des matières plastiques, de carburants et de combustibles, témoignant de la maturation de cette discipline en une science rigoureuse et bien établie [1, 2].

La catalyse en globe est la science qui se rapporte au mode d'action des catalyseurs sur une réaction chimique. Un catalyseur est selon Ostwald, un composé qui permet d'accélérer la vitesse à laquelle un système chimique atteint l'équilibre sans figurer dans l'équation stœchiométrique de la réaction.

En premier lieu, il est important de noter que le catalyseur est une espèce qui accélère une réaction et que l'on retrouve non transformée chimiquement à la fin de la réaction. D'autre part, cette définition proposée par Ostwald précise que le catalyseur ne modifie pas les caractéristiques thermodynamiques de l'équilibre qu'il aide à atteindre. Il agit exclusivement sur la cinétique d'une réaction thermodynamiquement possible. Dans le cas où le système a la possibilité d'évoluer selon plusieurs voies thermodynamiquement permises, le catalyseur peut accélérer sélectivement une de ces voies : on dit alors que le catalyseur a un effet d'orientation sur l'évolution du système. Lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs on dit que la catalyse est homogène. C'est généralement le cas des complexes de coordination en milieu organique, ou des acides et bases en milieu aqueux ou aqua-organiques. Si le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs et produits. Le plus souvent, il est

solide alors que les réactifs sont gazeux ou liquides. Il s'agit de catalyse hétérogène, appelée également catalyse de contact [3, 4].

Le point clé est lorsque le catalyseur capable d'effectuer dans des conditions optimales une réaction donnée. Il n'existe qu'un petit nombre des catalyseurs réel adaptés à un procédé particulier sont le plus souvent un solide complexe. On distingue les catalyseurs massiques, uniquement constitués de substances actives, des catalyseurs supportés, composés d'une phase active déposée sur un support préalablement mis en forme des avantages par rapport aux massiques :

- moins de substance active si celle-ci est rare et chère (Pt, Pd)
- meilleure dispersion des substances actives et maintien de celle-ci en cours d'utilisation,
- le support apporte des propriétés de texture et de résistance mécanique dont l'optimisation et le contrôle sont déjà connus.

## **I. 1. 2. Importance des catalyseurs**

Les catalyseurs sont largement utilisés dans l'industrie et en laboratoire, c'est ce qui fait aujourd'hui un des thèmes les plus étudiés dans la recherche. L'industrie chimique n'aurait pu se développer à sa situation actuelle sur la base de la non- catalytiques, seules les réactions stœchiométriques. Environ 85 - 90% des produits de l'industrie sont fabriqués en des procédés catalytiques [5]. La catalyse améliore la vitesse et la sélectivité des réactions chimiques, ou permet la réalisation des réactions dans des conditions optimisées (température, pression, concentration ...). De cette manière, des catalyseurs efficaces en combinaison avec des réacteurs optimisés et la conception totale de l'usine, sont le facteur clé de la réduction d'investissement. La mise au point de procédés de chimie fine est handicapée car elle nécessite des investissements importants pour une moindre production. Néanmoins les catalyseurs ont un rôle important à jouer pour remplacer certains procédés de chimie fine très polluants confrontés à des normes de plus en plus sévères.

L'importance des catalyseurs sur notre société est non seulement basée sur son impact industriel et économique mais aussi sur son impact dans la production d'une très large gamme de produits de nos jours nécessaires et qui améliorent notre qualité

de vie. C'est aussi une question d'un grand intérêt dans la maison que l'utilisation des réactifs et solvants toxiques et dangereux peuvent être évitées tandis que la formation de déchets ou sous-produits indésirables est minimisée. Souvent l'acte catalytique satisfait ces critères. Ainsi que des sources d'énergie alternatives ont vu un développement rapide par des procédés catalytiques, la protection de notre environnement est améliorée par des procédés basés sur la catalyse. Elle est devenue l'outil essentiel d'une chimie durable pour la production avec un minimum de déchets de molécules qui entrent dans tous nos produits de consommation.

La catalyse intervient dans tous les procédés de conversion des ressources fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel) vers de nouveaux vecteurs d'énergie comme l'hydrogène ou le méthanol utilisables dans des piles à combustible pour la production d'électricité. Elle trouve un nouveau champ d'application pour la production de biocarburants et de bioproduits à partir de ressources renouvelables. Elle est l'outil indispensable pour le traitement des gaz et particules toxiques émis dans l'atmosphère par les activités anthropogéniques. Elle participe de plus en plus à la dépollution et à recyclage des eaux industrielles, contribuant ainsi à la protection des milieux naturels. Enfin, elle s'invite dans des domaines inattendus, allant des appareils à usage domestique aux processus physiques et chimiques dans la haute atmosphère.

### I. 1. 3. L'acte catalytique : description et analyse

#### I. 1. 3. 1. Mécanisme d'action d'un catalyseur

Dans le cadre général, l'action des catalyseurs entre en fait de l'étude des mécanismes réactionnels, c'est-à-dire de la recherche des étapes successives par lesquelles les molécules des corps mis en réaction se transforment pour donner des produits finaux. Une réaction entre un ou plusieurs produits prend un certain temps. Il faut parfois quelques centièmes de seconde ou plusieurs jours. La présence du catalyseur modifie le mécanisme réactionnel et ouvre à la transformation une voie souvent plus complexe mais finalement plus rapide, comportant des étapes à faible énergie d'activation. La vitesse d'une réaction  $V$  dépend de la fréquence des collisions efficaces entre les réactifs (Loi d'Arrhénius) :

$$V = A e^{-E/RT} \quad (I.1)$$

$E$  est l'énergie d'activation de la réaction (énergie cinétique minimale pour que la collision entre les réactifs soit efficace) et  $A$  est un facteur rendant compte de la fréquence des collisions et des exigences quant à l'orientation des molécules les unes par rapport aux autres pour qu'elles réagissent.

Lorsqu'on procède à une réaction via la voie catalysée, la vitesse de la réaction  $V$  augmente car l'énergie d'activation  $E$  diminuée et le facteur pré-exponentiel  $A$  diminué également. En effet, la probabilité de rencontre entre les espèces adsorbées est plus faible que la probabilité de rencontre entre les réactifs au sein du fluide (gaz ou liquide). Aussi, pour compenser cette diminution de  $A$  (divisé environ par  $10^{12}$ ), est-il nécessaire d'abaisser l'énergie d'activation d'au moins  $65 \text{ kJ mol}^{-1}$ . D'une manière générale, une réaction catalysée possède une énergie d'activation environ  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  inférieure à l'énergie d'activation de la réaction non catalysée [1]. En plus, le catalyseur ne modifie pas la différence d'enthalpie libre entre les produits et les réactifs de la réaction considérée mais permet d'opérer la réaction selon un mécanisme différent. Les états initiaux et finaux sont inchangés, mais ce deuxième chemin réactionnel est énergétiquement plus favorable que celui de la réaction non catalysée. Pour ce faire, la réaction évolue via des intermédiaires d'un type différent des complexes activés habituellement rencontrés : ce sont des espèces dites adsorbées, résultant de l'adsorption des réactifs à la surface du catalyseur (Figure. I. 1).

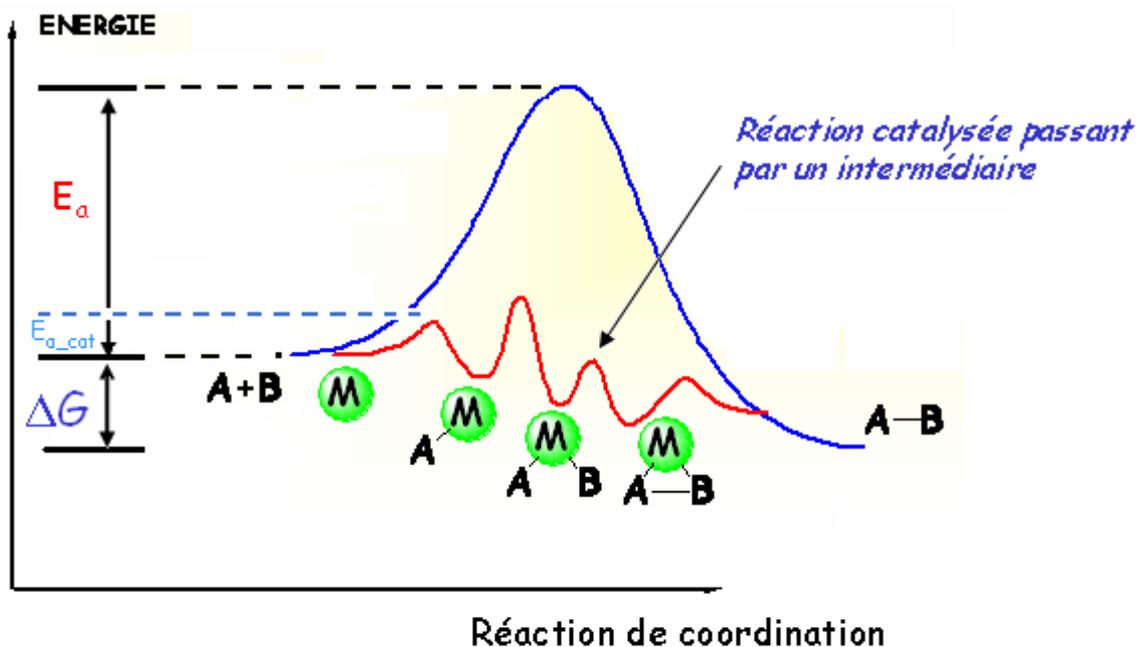


Figure. I. 1. Evolution de l'énergie potentielle d'un système réactionnel.

### *1. 1. 3. 2. Description qualitative de l'acte catalytique*

La réaction catalysée en globe passe par de cinq étapes consécutives (Figure. I. 2) physiques et chimiques, ces étapes sont les suivantes [3, 6]:

1. La diffusion des réactifs vers la surface active du solide.
2. L'adsorption des réactifs sur le catalyseur.
3. La transformation chimique des espèces adsorbées.
4. La désorption des produits de la surface du catalyseur.
5. La diffusion des produits quittant la surface vers le fluide.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transferts de matière vers les grains de catalyseur et à l'intérieur de ces grains pour les grains poreux. Sur laquelle se déroule la réaction, il faut que les réactifs puissent atteindre rapidement la surface active et que les produits puissent également s'en éloigner rapidement pour que cette surface, soit constamment alimentée pour être utilisée au maximum potentialité. Ce déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion (loi de Fick). La loi de Fick permet de calculer le flux des molécules de réactif, c'est-à-dire le nombre de molécules de réactif qui échoueront sur la surface active par centimètre carré et par seconde.

Les étapes 2, 3, et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite.

Le processus d'adsorption et son processus inverse, la désorption, sont à la base des réactions catalysées par les solides prévenus au voisinage de la surface catalytique, les réactifs sont adsorbés, c'est-à-dire qu'ils réagissent avec la surface catalytique pour donner naissance à de nouvelles espèces chimiques plus réactives ; ces espèces adsorbées réagiront entre elles suivant un processus réactionnel énergétiquement plus favorable que celui impliqué dans le cas d'une simple activation thermique. Le processus d'adsorption est lui-même un processus complexe se déroulant en deux étapes : une adsorption physique (ou physisorption), mettant en jeu des liaisons du type de Van Der Waals (quelques  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), ou les forces mises en jeu pour attirer les molécules à la surface des catalyseurs sont des forces de Van der Waals du même type que celles qui assurent la cohésion des liquides, cette adsorption se caractérise

## Les 5 étapes d'une réaction catalytique

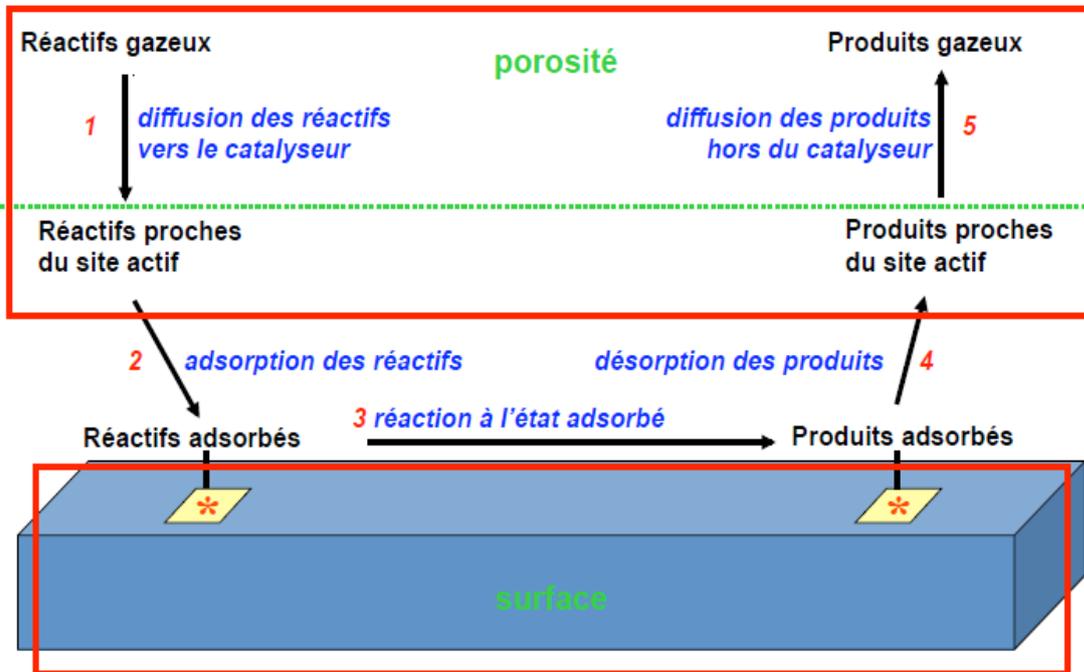


Figure. I. 2. Les Cinq processus d'une réaction catalytique.

également par une chaleur d'adsorption très faible, une réversibilité parfaite, c'est à dire que par simple chauffage ou baisse de pression les molécules adsorbées sont immédiatement libérées. Suivie d'une adsorption chimique (ou chimisorption) qui conduit à la formation de liaisons covalentes ou ioniques entre la molécule de réactif et la surface du solide. Cette chimisorption, comme toutes les réactions chimiques, obéit aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique. La plus part des phénomènes d'adsorption, tout au moins ceux qui se réalisent à basse température, sont réversibles ; il existe cependant certaines adsorptions qui lorsqu'elles sont réalisées à haute température, comme l'adsorption dissociative des hydrocarbures saturés sur métaux ou celle de composés réducteurs sur oxydes. Le processus inverse c'est-à-dire la désorption des produits, répond donc aux mêmes lois que l'adsorption ;

-Les produits de réaction ne doivent pas être trop fortement sur le catalyseur sinon ils peuvent interdire aux réactifs l'accès de la surface active, jouant ainsi le rôle de poisons ;

-dans une transformation par étapes consécutives ou le produit recherché est un produit intermédiaire, il importe que ce produit se désorbe rapidement de façon à minimiser les dégradations ultérieures.

La transformation chimique des espèces adsorbées se déroule suivant des mécanismes généralement complexes. En fait, les atomes radicaux et, de façon plus générale, les complexes de surface qui se sont formés au cours de l'adsorption des molécules de départ ne restent pas nécessairement « figés » dans la phase adsorbée, si la température devient suffisante, ils s'activent à leur tour, en acquérant une plus grande mobilité à la surface du solide et la réaction chimique en découle.

#### **I. 1. 4. La structure du catalyseur**

La plupart des catalyseurs utilisés dans l'industrie, mais pas tous, consistent en de petites particules métalliques déposées sur un support. Le fait que la réaction catalytique se déroule à la surface des particules métalliques, exige que le catalyseur soit conçu et préparé de telle sorte qu'il expose la plus grande surface métallique possible (10-100 m<sup>2</sup>/g de catalyseur) (Boudart & Mariadassou, 1984; Hegedus, 1987; Bell, 1990; Hegedus & Pereira, 1990; Ertl et al. 2008). La fonction du support est d'augmenter et de stabiliser la surface des particules métalliques. La taille des particules métalliques peut être exprimée de trois façons :

- L'aire de surface métallique;
- Le diamètre des particules métalliques;
- La dispersion : définie comme étant la fraction de tous les atomes du métal qui sont présents à la surface.

##### ***I. 1. 4. 1. Sites actifs***

Le site actif désigne en catalyse la partie du catalyseur qui va interagir avec le substrat pour former le produit. Pour la plupart des catalyseurs, la surface accessible est non uniforme. Il est alors évident que seulement un petit pourcentage de sites, i.e., les atomes ou groupes d'atomes, possède la capacité de convertir les molécules du réactif adsorbées en produits désirés. La recherche ayant révélé la nature de tels sites pour quelques combinaisons spécifiques de réaction-catalytique, il n'y a aucune description universellement acceptée de ce qui fait un site "actif". Un site actif est un emplacement où les intermédiaires très réactifs

(espèces chimisorbées) sont stabilisés assez longtemps pour subir la transformation chimique (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003).

#### ***I. 1. 4. 2. Supports catalytiques***

Les petites particules du métal sont souvent instables et enclines à fritter, en particulier aux températures typiques des réactions catalytiques. C'est la raison pour laquelle les catalyseurs hétérogènes utilisés dans l'industrie sont préparés sous forme de petites particules. Cette résistance au frittage peut être accomplie en ajoutant des Promoteurs structurels, ou en distribuant les particules à l'intérieur des pores d'un support inerte. Tous les types des matériaux, thermiquement stables et chimiquement relativement inertes, peuvent être utilisés comme supports (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003).

Le choix du support est fait selon certaines conditions:

- La nature chimique : caractère acide ou basique;
- Propriétés mécaniques: résistance à l'attrition et la dureté du matériau;
- Stabilité catalytique: préserver les propriétés du catalyseur après le cycle réaction-régénération du catalyseur;
- Surface spécifique;
- Porosité;
- Diamètre moyen et distribution des tailles des pores;

Le critère le plus important pour la sélection d'un support, reste toutefois, la surface spécifique de celui-ci et son volume poreux. Les supports métalliques permettent de limiter les phénomènes d'agglomération entre les espèces métalliques. Ils assurent une meilleure stabilité aux catalyseurs et permettent leur récupération à la fin de la réaction.

#### ***I. 1. 4. 3. La structure des pores***

La porosité est une propriété des catalyseurs qui contiennent des pores. Ces pores ont une forme irrégulière ayant des diamètres plus au moins larges. On distingue deux types de pores : les macropores ayant un diamètre de 100 nm ou plus; et les micropores de diamètre inférieur ou égale à 1 nm. Les micropores sont la conséquence directe de la rugosité de la surface (Rocheffort & Le Peltier, 1991).

## I. 1. 5. Propriétés physiques des catalyseurs

Lorsqu'on parle de propriétés physiques fondamentales de catalyseur, les mots clés associés à ce terme peuvent être résumés comme suit :

### I. 1. 5. 1. L'activité

La surface catalytique est généralement inactive dans la nature. Lorsqu'un réactif est adsorbé sur la surface du catalyseur, il active ce catalyseur. Ce dernier a la capacité d'augmenter le taux de réaction. Cette capacité est connue comme activité du catalyseur. Mathématiquement, elle est calculée par le rapport entre la vitesse de la réaction (ou la constante cinétique) sur un catalyseur à un instant  $t$ . L'activité d'un catalyseur dépend de plusieurs facteurs : sa méthode de préparation, son état physique de surface, sa température de travail et la composition chimique. L'adsorption est le principal facteur qui régit l'activité des catalyseurs. La liaison formée pendant l'adsorption entre la surface catalytique et les réactifs ne doit pas être trop forte ou trop faible. Il doit être assez fort pour que le catalyseur soit actif alors qu'il n'est pas si fort que les molécules réactives s'immobilisent sur la surface catalytique, ce qui laisse plus d'espace pour que les nouveaux réactifs puissent être adsorbés. En conséquence, plus la température de seuil de travail d'un catalyseur est basse, plus l'activité est élevée. L'utilisation répétée d'un catalyseur diminue son activité jusqu'à l'empoisonnement. Cependant, la désactivation du catalyseur peut être causée par d'autres raisons, telles que la reconstruction de la surface du catalyseur, la lixiviation de la phase active est par forte adsorption des molécules. Les catalyseurs platinoïdes montrent une activité catalytique forte [7].

### I. 1. 5. 2. La sélectivité

Les catalyseurs sont de nature très spécifique, c'est-à-dire ce qui peut être un catalyseur pour l'un peut être un inhibiteur pour un autre. Ils ont la capacité de diriger la réaction pour produire un produit particulier. La réaction avec les mêmes réactifs mais un catalyseur différent peut donner différents produits. C'est ce que l'on appelle la sélectivité du catalyseur. Mathématiquement, elle est calculée par le rapport entre la vitesse de la réaction désirée et la vitesse de la réaction parasite ou secondaire. Lorsque l'on parle de la catalyse hétérogène, elle est considérée comme l'une des plus importants facteurs. Elle va favoriser une orientation préférentielle de la réaction thermodynamiquement possible mais cinétiquement très lente en l'absence du catalyseur. Il est important de noter que l'existence du catalyseur permet d'accélérer la réaction. Par exemple : la décomposition de l'éthanol à 400°C, il peut soit se déshydrater (catalysée par l'alumine) ou soit se déshydrogéner (catalysée

par le cuivre), alors que la réaction de décomposition de l'éthanol en l'absence de catalyseur à 600°C conduit à un mélange contenant de l'eau, de l'aldéhyde, ou bien encore de l'hydrogène. La sélectivité d'un catalyseur peut être améliorée en jouant soit sur la méthode de préparation, ou bien sur la nature et les caractéristiques du support [8], soit sur les conditions de réaction (rapport de concentration des réactifs, température) [9]. Par conséquent, on peut dire qu'une bonne sélectivité permet d'obtenir de bons rendements du produit désiré en réprimant les réactions parasites concurrentes et consécutives.

### ***1. 1. 5. 3. La stabilité***

La stabilité à long terme des catalyseurs est nécessaire pour les applications industrielles. La plupart des transformations industrielles pour préparer des blocs de construction importants sont menées à des températures et des pressions moyennes à élevées. Les catalyseurs qui sont utilisés pour rendre ces processus réalisables doivent être non seulement actifs, mais aussi stables. Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement au cours du temps dans les conditions de mise en œuvre et de régénération. En effet, ce n'est qu'en théorie que le catalyseur reste inaltéré en cours de la réaction. Parmi les paramètres pouvant entraîner la perte en activité, en sélectivité et en stabilité du catalyseur, on peut citer :

- L'attaque des agents actifs ou du support par les réactifs, les produits ou les poisons;
- L'agglomération ou l'agrégation des cristallites d'un métal déposé et le changement structurel cristallin du support peuvent entraîner une perte de solidité;
- L'adsorption progressive de poisons présents dans la charge ou dans les produits.

## **I. 1. 6. Préparation et caractérisation des catalyseurs supportés**

### ***1. 1. 6. 1. Préparation de nanoparticules supportées par voie physique***

La préparation des nanoparticules supportées se fait en suivant deux étapes: synthèse de nanoparticules en solution ou en phase gaz puis dépôt sur substrat. Plusieurs méthodes physiques ont été développées pour synthétiser des catalyseurs nanométriques. Les plus utilisées sont : dépôt en phase vapeur (physical vapor deposition PVD), bombardement par ions, magnétons sputtering et vaporation laser. Dans ce paragraphe nous rappelons seul le principe de la méthode utilisée pour la déposition de catalyseur étudié dans ce travail.

Le dépôt physique en phase vapeur «PVD» est un procédé de recouvrement de surface par des atomes ou molécules d'un matériau à déposer, qui viennent adhérer sur le substrat à recouvrir en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif). Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau à déposer sous une température à laquelle il y a une pression de vapeur appréciable pour son évaporation ou sublimation. La matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur le substrat placé à son voisinage pour former un revêtement. Le dépôt est réalisé sous vide à une pression aux alentours de  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  Pa, de façon à limiter la collision entre les atomes évaporés et celles du gaz résiduel pour limiter la contamination des couches déposées et augmenter la vitesse de dépôt.

Les principaux techniques d'évaporation se différencient par le mode d'évaporation de la cible: chauffage (effet joule, induction), bombardement électronique, faisceau laser, arc électrique. Le chauffage à résistance et à induction permet l'obtention de revêtement à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, leur principal point faible est la nécessité d'utiliser une puissance suffisante pour mettre en vapeur les composés les plus réfractaires. Cette méthode ayant plusieurs avantages, nous rappelons par exemple :

- Pas de contamination de la surface par d'autres espèces.
- Pas de traitement ultérieur nécessaire (décomposition des précurseurs).
- dépôt sur la plus par de substrats.
- distribution en taille de particules relativement étroite.

### ***I. 1. 6. 2. Caractérisation des catalyseurs nanométriques***

La compréhension des phénomènes régissant les processus physiques en catalyse passe par la connaissance, la plus exacte possible, des caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs (aspect, morphologie, texture et structure). Les méthodes d'étude de ces caractéristiques sont multiples (méthodes physiques et chimiques). Parmi les méthodes physiques les plus utilisées pour caractériser des catalyseurs de taille nanométrique : la Microscopie Electronique à Transmission (MET) [Henry, 1998] et les microscopies en champ proche (AFM, Atomic Force Microscope [Barth, 2003] ; STM, Scanning Tunneling Microscope) et les rayons X. Il n'entre pas dans le cadre de ce paragraphe de décrire en détail l'ensemble des équipements et des méthodes, seuls les principes généraux de deux méthodes couramment qui sont la base de développement de notre travail.

***a. Microscopie Electronique à Transmission (MET)***

La Microscopie Electronique à Transmission est la technique la plus largement utilisée pour étudier la cinétique de formation d'un catalyseur et certainement la nucléation et la croissance sur support.

Le principe du microscope électronique en transmission a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska. Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons utilisé en faisceau cohérent, et de visualiser soit l'hologramme obtenu qu'est la figure de diffraction dans le plan focal de l'objectif, soit d'utiliser une autre lentille pour obtenir la figure transformée de Fourier de la figure de diffraction observable par l'impact des électrons sur un écran fluorescent ou de l'enregistrer sur une plaque photo. La microscopie permet de mesurer la taille et la densité de germe en fonction du flux d'atomes incidents, de la température du support et du temps d'exposition. Elle fournit en outre des renseignements sur l'orientation des petites cristallites par rapport au support sur le quel il se forme.

***b. Diffraction des électrons de haute énergie en géométrie de réflexion (RHEED)***

La diffraction d'électrons à haute énergie en réflexion (*reflection high energy electron diffraction*, RHEED) est particulièrement utilisée pour caractériser la surface in-situ pendant la croissance. La géométrie du RHEED est relativement simple, il est constitué d'un faisceau d'électrons, d'une énergie déterminée, est dirigé sur la surface de l'échantillon avec un faible angle d'incidence afin de limiter la profondeur de pénétration des électrons et d'être sensible seulement aux premiers plans atomiques.

Les électrons diffractés par la surface sont détectés par un écran fluorescent perpendiculaire au plan de l'échantillon. L'analyse de la position des taches de diffraction peut se faire dans le cadre d'une théorie cinématique (diffusion élastique des électrons par la surface, pas de diffraction multiple). Pratiquement, les électrons arrivent sous une incidence de quelques degrés (1 à 4°). Les électrons diffractés font fluorescer un écran et le cliché peut ensuite être enregistré. La technique RHEED permet notamment de déterminer la reconstruction de la surface, de mesurer la vitesse de croissance et d'apprécier qualitativement la planéité de la surface.

### I. 1. 7. Mécanismes microscopiques fondamentaux influençant à la cinétique de formation et la stabilité de Catalyseurs: métal /couches minces

La forme définitive d'un dépôt compte généralement sur la nature superficielle, car elle a une influence sensible sur la cinétique de formation des catalyseurs. Par conséquent, lorsque on parle des mécanismes microscopiques fondamentaux influençant à la cinétique de formation des métaux déposés sur des surfaces minces, les principaux processus impliqués sont adatoms et diffusion de surface, nucléation, croissance et coalescence.

#### I. 1. 7. 1. Adatoms et diffusion de surface

En science des matériaux, la diffusion de surface est un phénomène impliquant le déplacement d'adatoms, de molécules, et d'agrégats atomiques sur la surface de matériaux solides. Les mécanismes par lesquels cette diffusion s'effectue ont une certaine importance, car ils conditionnent le développement des matériaux ayant des propriétés intéressantes. Lorsqu'un atome ou un ion frappe une surface, il commence à interagir avec la surface à une distance de quelque Å, il entre en collision avec la surface et perd la majorité d'énergie cinétique et abaisse son énergie potentielle par adsorption à la surface. Les atomes adsorbés appelés adatoms, ou la forme de l'énergie potentielle définie par la structure atomique et la chimie de la surface où des sites d'adsorption de profondeur différente. Les adatoms diffusent entre ces sites d'adsorption dans un processus de marche aléatoire avec le taux de saut  $\Gamma$ , déterminée par les secousses thermiques des adatoms appelées la fréquence tentative. Il peut exprimer par :

$$\Gamma = \nu \exp\left(-\frac{E_d}{KT_s}\right) \quad (\text{I.2})$$

$\nu$  est la barrière de diffusion,  $E_d$  l'énergie de diffusion,  $K$  désigne la constante de Boltzmann et  $T_s$  la température du substrat.

En supposant que la barrière de diffusion est la même dans toutes les directions et que les sites d'adsorption sont séparés par une distance ( $a$ ), on peut calculer le coefficient de diffusion de surface ou la diffusivité par :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{KT_s}\right) \quad (\text{I.3})$$

Où  $D_0$  est un paramètre que l'on trouve habituellement par investigations expérimentaux lors de la mesure de diffusion de surface.

### ***1. 1. 7. 2. La Nucléation***

L'étude de la nucléation fait l'œuvre de nombreuses recherches scientifiques. En effet, la germination tient un rôle crucial dans le contrôle des propriétés microscopiques (taille, pureté, morphologie et stabilité). Les adatoms arrivants sur une surface parfaitement plane se diffuseront aléatoirement jusqu'à ce qu'ils rencontrent un autre adatome et forment un dimère ou se désorbent de la surface. Le dimère peut, à son tour, soit croître par l'addition d'un autre adatome ou se dissoudre en deux adatoms séparés. De plus, grands cristallites se croissent et réduisent de la même façon par attachement et détachement des atomes. Le détachement est peu probable en raison de la sursaturation élevée rencontrée en PVD. Les germes constitués de deux atomes ou plus sont souvent stables [10, 11], c'est-à-dire en moyenne plus susceptible de gagner un adatome que de perdre un atome à partir de détachement. La taille critique de cristallite  $i^*$  est donc souvent 1. La densité de nucléation dépend la probabilité que deux adatoms se rencontrent et s'élèvent si la densité de nombre d'adatoms augmente. D'autre part, la probabilité d'adatoms incorporant dans un large cristallite au lieu de former un dimère augmente si les adatoms peuvent se diffuser sur une distance plus longue, c'est-à-dire si la diffusion est importante. Une expression décrivant cela peut être dérivée de la théorie de nucléation atomistique. Nous exposerons les détails de cette théorie dans le chapitre suivant.

### ***1. 1. 7. 3. La Croissance***

Plusieurs processus se déroulent simultanément lorsque les germes se croissent à des cristallites. Les atomes s'attachent continuellement soit directement à la vapeur, soit en adatoms diffusant, et se détacher des grains avec un taux de croissance net positif pour la plupart des grains. Pour comprendre les processus en cours, il est utile de considérer d'abord ce qui arrive à un certain nombre de grains de différentes tailles sur une surface sans tout dépôt ayant lieu. Les atomes se détachent constamment d'une attache aux grains sans changement de taille pour un grain isolé. Donc, tout grain donné sera être entouré par un nuage d'adatoms bidimensionnel à n'importe quel moment. Le détachement d'un atome à partir d'un grain est plus probable que le grain est plus petit lorsque l'énergie de liaison pour les atomes de surface dépend de la courbure du grain, ce qui est inversement proportionnelle à la taille du grain. La densité d'adatoms autour les petits grains sera donc supérieure à celle des larges grains. Si deux grains de différentes tailles sont situés l'un près de l'autre, il y aura

un gradient dans la densité d'adotome entre les grains créant une force motrice pour la diffusion à partir de plus hautes régions de densité d'adotome autour du petit grain aux régions de densité inférieures autour du large grain. Il en résulte une perte nette d'atomes pour le petit grain et un gain net d'atomes pour le gros grain qui sera accélérer à mesure que la différence de taille se développe dans un processus connu sous le nom d'Ostwald Mûrissement [12-14]. L'orientation cristallographique des grains est plus ou moins aléatoire aux premiers stades de croissance, à moins que le substrat n'agisse comme un model cristallographique. L'orientation initiale du grain pourrait être énergiquement défavorable en ce qui concerne la structure d'équilibre du grain. Le grain sera dans ce cas restructuré à mesure qu'il grossit, sauf si la configuration est gelée cinétiquement. Les surfaces à haute énergie se restructureront à moins qu'il y ait des restrictions cinétiques auquel cas ils peuvent croître d'une manière qui change la surface à une structure plus favorable.

#### ***1. 1. 7. 4. La Coalescence***

Les îles en croissance se rencontreront finalement. Immédiatement que deux îles sont proches suffisamment pour interagir, ils vont commencer la restructuration pour minimiser l'énergie dans le système. Les îlots qui s'affrontent se déforment élastiquement, touchent et forment un grain limite échangeant ainsi l'énergie de surface pour l'énergie d'interface et l'énergie de déformation [15]. Les atomes diffusent principalement le long de la surface du grain, car la diffusion en masse est plusieurs ordres de grandeur plus lents, dans le cou entre les grains pour minimiser leur potentiel chimique en passant des régions avec une courbure positive à le cou qui a une courbure négative. La diffusion de surface continue de changer la forme du grain jusqu'à ce que le nouveau grain atteigne sa forme d'équilibre. Les différences en taille entre les grains coalescents conduiront à la croissance du large grain au dépend du plus petit en raison de la plus grande courbure du grain plus petit. Une des conséquences de la coalescence des îles est que la fraction de la surface recouverte par le matériau déposé diminue. Ces surfaces nouvellement libérées sont souvent assez grandes pour permettre la nucléation d'une nouvelle génération d'îles.

## 1. 2. Travaux antérieurs

La compréhension des mécanismes fondamentaux de la catalyse hétérogène nécessite une étude des réactions élémentaires qui ont lieu à la surface des catalyseurs. Ce type d'étude ne peut se faire que si le catalyseur est caractérisé à l'échelle atomique. Il est alors très nécessaire de définir de nouveaux types de catalyseurs qui sont les catalyseurs modèles dispersés. Un catalyseur modèle se présente sous forme de petites particules de métal dispersées sur une grande surface d'un oxyde monocristallin propre. Le support est soit un monocristal poli ou clivé soit une couche mince déposée.

Les catalyseurs à base de métaux nobles (groupe VIII) dispersés sur des oxydes de grande surface représentent la majeure partie des catalyseurs dans l'industrie. Les propriétés de tels systèmes sont liées à la nature du métal et à son degré de dispersion sur le support. De tous les métaux de transition, le palladium avait été jusqu'à une date récente essentiellement utilisé pour l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés. De nos jours il peut prendre une place importante dans la catalyse des hydrocarbures saturés, notamment dans les réactions d'isomérisation, d'aromatization et d'hydrogénolyse du fait de son coût plus faible que celui des autres métaux.

Les principaux catalyseurs modèles réalisés jusqu'à présent sont à base de platine, de nickel, de lithium et surtout de palladium. Le métal est en général condensé sur des surfaces de MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>,....etc. La première étude sur un catalyseur modèle supporté a été menée en 1978 par Thomas *et al.* sur le système CO/Pd/mica [16]. Avant de s'intéresser à des réactions entre molécules adsorbées, beaucoup d'équipes ont d'abord considéré l'étape d'adsorption elle-même. Plupart des études de chimisorption ont été réalisées par désorption thermique programmée (TPD) de molécules simples. Ainsi, il faut mentionner certains des nombreux travaux concernant l'adsorption du monoxyde de carbone (CO/ Pd/mica [16, 17], Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [18], Pd/MgO [19], Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [20], Pt/ZnO [20], Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [21]), du monoxyde d'azote (NO/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22], Pd/SiO<sub>2</sub> [23], Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [20]) et (CH<sub>3</sub>OH/Cu/ZnO [24]). Plus près de la catalyse, les réactions proprement dites ont fait l'objet de nombreuses investigations sur des catalyseurs modèles supportés. Parmi les réactions étudiées, citons l'oxydation du monoxyde de carbone ((CO+O<sub>2</sub>)/ Pd/mica [25], Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [26, 27], Pd/SiO<sub>2</sub> [28, 29], Pd/MgO

[30, 31], Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [32], Pt/MgO [33], Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[34], Au/MgO [35], Au/TiO<sub>2</sub> [36]), la réduction du monoxyde d'azote par le monoxyde de carbone ((NO+CO)/ Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [37], la méthanation ((CO+H<sub>2</sub>)/Ni/SiO<sub>2</sub> [38]), l'hydrogénation des hydrocarbures (hydrogénation de l'éthylène/Ni/SiO<sub>2</sub> [39], du 1,3-butadiène/Pd/SiO<sub>2</sub> [40], du 1,3-butadiène/Pd/support carboné [41]) et les hydrogénolyses(hydrogénolyse du méthylcyclopentane/Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [42], du n-butane/Ni/SiO<sub>2</sub> [39]. Parmi les métaux nobles étudiés en oxydation du phénol (Ir, Pd, Pt, Rh, Ru), le platine, le ruthénium et le palladium sont les plus efficaces [43, 45]. Leurs performances surpassent même celles des sels de cuivre [44]. Dans les conditions classiques d'OVHC (l'Oxydation Voie Humide Catalysée), ils permettent la conversion totale du phénol et des minéralisations atteignant les 85-98%. Il s'avère difficile d'effectuer un classement de ces métaux : leur activité dépend grandement du support sur lequel ils sont dispersés et de la méthode de préparation du catalyseur. Ainsi, Imamura et coll. ont noté que le métal Ru était le plus performant [44]. De leur côté, Trawczynski et coll ont observé que, sur support CBC (Carbon Black Composite), l'efficacité du platine surpassait grandement celles du palladium et du ruthénium [45]. Quant à Barbier Jr. et coll., ils ont constaté que, sur support cérine, le métal Pd présentait une activité initiale supérieure à celles des deux autres métaux [47] - ce catalyseur est, hélas, fortement enclin à la désactivation. Les catalyseurs à base de carbone présentent l'avantage considérable d'être résistants aux conditions acides rencontrées en OVHC. En outre, ils sont actifs même en l'absence d'espèces métalliques. Les plus étudiés d'entre eux sont les catalyseurs à base de charbon actif [48, 49], très prometteurs en raison de leurs fortes propriétés d'adsorption. Hélas, les conditions oxydantes de l'OVHC peuvent entraîner une dégradation des supports carbone par combustion [49] et une altération de leurs propriétés de surface (modification de la surface spécifique, de la porosité, des groupements de surfaces, etc.) [46, 50]. Ces phénomènes peuvent être observés à des températures basses que 120 °C [46]. Il en découle généralement une diminution de l'activité catalytique. Ce mode de désactivation, s'il peut être réduit par l'emploi de conditions opératoires plus douces, ne peut être totalement éliminé et l'utilisation de catalyseurs à base de carbone en OVHC semble compromise en raison de cette instabilité.

Dans le processus de la validation d'un catalyseur modèle dispersé à l'échelle industrielle, plusieurs études laboratoires sont réalisées pour obtenir des informations sur les performances du nouveau catalyseur (cinétique, rendements, sélectivité), et sur son comportement vis-à-vis de la diversité des charges à traiter (désactivation, sensibilité aux

polluants). Plusieurs paramètres peuvent influencer les performances des catalyseurs métalliques supportés, et notamment ceux à base de palladium faisant l'objet de cette étude .

Les effets de taille peuvent avoir différentes origines. Dans la plupart des études précédentes observent une bonne orientation épi-taxique pour des germes de palladium déposés sur des couches minces orientées de MgO [51] et sur des surfaces de clivage de mica [52, 53]. Les auteurs [53, 54] observent que le réseau des petites particules de palladium de taille inférieure à 10 nm subit une dilatation de quelque pourcent par rapport au cristal massif. En d'autres termes, la coordinence moyenne des atomes de surface diminue fortement lorsque la taille des particules devient inférieure à quelques nanomètres. Les études d'adsorption de monoxyde de carbone montrent qu'une partie des molécules de CO se dissocie entraînant une contamination de la surface des particules par le carbone. La probabilité de dissociation croît quand la taille des particules diminue. Concernant les études d'oxydation de CO [51], il est intéressant de noter que le rendement de la réaction augmente quand la taille diminue pour des particules de diamètre inférieur à 5 nm. Les mesures de la densité de germes sur les différents systèmes donnent des valeurs allant de  $10^{11}$  cm<sup>-2</sup> à  $10^{13}$  cm<sup>-2</sup>. Pour les grandes valeurs on observe la coalescence statique des grains.

### **1. 3. Le choix du système**

Le meilleur choix de catalyseur est l'utilisation d'un catalyseur mieux défini et plus homogène à l'échelle nanométrique. Notamment, un catalyseur de plus en plus efficace en terme d'activité, de sélectivité et de durée de vie. L'activité des catalyseurs est souvent liée à la morphologie des supports utilisés. Les interactions du métal avec le support permettent au métal d'acquiescer une certaine stabilité à l'état dispersé [53] et d'augmenter ainsi sa surface active. Le choix de palladium se base par le fait qu'il est dans 75% des cas le catalyseur utilisé commercialement pour la destruction des composés organiques volatils (COV) comporte un métal noble. Généralement, les catalyseurs avec métaux nobles sont utilisés plutôt pour la destruction COV non-halogénés. Les métaux nobles considérés sont : Pt, Pd, Au et Ag. Ils sont souvent alliés avec Ru, Rh, Ir et sont normalement déposés sur un oxyde support :  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub>. En principe, tous les métaux indiqués peuvent être utilisés comme catalyseurs d'oxydation, mais dans les systèmes commerciaux, on rencontre presque seulement Pd et quelques alliages. Leur utilisation plus fréquente est due aux températures généralement

élevées qui sont caractéristiques à la plupart des applications d'oxydation catalytique. Dans le cas des autres métaux, ces températures élevées peuvent produire l'agglomération, pertes par volatilisation et oxydations irréversibles. Des ressources réduites et par conséquent des prix élevés sont aussi des facteurs qui limitent l'utilisation des métaux nobles autres que Pt et Pd.

Nous avons choisi un substrat d'une couche mince de MgO(100) car c'est un cristal fortement ionique. Les effets électrostatiques impliquent, aussi bien dans la structure des surfaces d'oxyde elles-mêmes, que dans leur interaction avec l'adsorbat, sont mis en évidence d'autant plus fortement. En plus, la forte ionicité de MgO est liée à une certaine rigidité de sa structure. Cela concerne aussi bien la stœchiométrie, dont les défauts sont rares et énergétiquement coûteux, que la structure atomique, caractérisée par des relaxations relativement faibles. Ces deux aspects résultent en une faible réactivité à l'interface et, en particulier, en une faible interdiffusion et oxydation du métal déposé. Malgré ces avantages de ce substrat, le clivage sous vides est très difficile à cause de la grande énergie de cohésion du cristal et le clivage à l'air pose des problèmes de contamination bien que celle-ci puisse être éliminée en partie par chauffage. Pour pallier à ces difficultés, les expérimentateurs ont été réalisés des couches épitaxiales de MgO. Un facteur très important dans le choix du substrat d'une couche mince de MgO(100) est la disponibilité des résultats expérimentaux de A. Chemam avec C. Henry *et al* [51].

## REFERENCES

- [1] G.C. BOND, Elsevier (1991) 32.
- [2] A. COMTE, Catalysis letters, 67 (2000) 1.
- [3] D. CORNET, Techniques de l'Ingénieur, 1250 (1992) 1.
- [4] G. MARTINO, Techniques de l'Ingénieur, 1200 (1994), 1.
- [5] HEISENBERG, Catalysis Letters, 67 (2000) 65.
- [6] J. F. LE PAGE, "Catalyse de contact, IFP : Recherches et Témoignages, Ed . Technip (1978) Paris .
- [7] D. K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Appl. Catal., B 43 (2003) 345.
- [8] Bo-Qing Xu., Jun-Mei Wei, Hai-Yan Wang, Ke -Qiang Sun, Qi-Ming Zhu, Catalysis Today, 68 (2001) 217.
- [9] J. Comas, F. Mariño, M. Laborde, N. Amadeo, Chem. Engineering Journal, 98 (2004).
- [10] T. Michely et J. Krug, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2003).
- [11] Z. Zhang and M. G. Lagally. Science , 276 (1997) 377.
- [12] W. Ostwald. Zeitschrift für Phys. Chemie, 37 (1901) 385.
- [13] P. W. Voorhees. J. Stat. Phys, 38 (1985) 231.
- [14] C. Ratsch and J. A. Venables. J. Vac. Sci. Technol, 21 (2003) S96.
- [15] C. V. Thompson. Annu. Rev. Mater. Sci, 30 (2000) 159.
- [16] M. Che, C.O. Bennett, Adv. Catal, 36 (1989) 55.
- [17] C.R. Henry, C. Chapon, S. Giorgio, C. Goyhenex et G. Pacchioni, NATO ASI Series E, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1997) 117.
- [18] C. Mottet, thèse, Université d'Aix-Marseille II (1997).
- [19] C. Goyhenex, M. Croci, C. Claeys, C.R. Henry, Surf. Sci, 475 (1996) 352.
- [20] C.R. Henry, C. Chapon, C. Goyhenex, R. Monot, Surf. Sci, 283 (1992) 272.
- [21] B. Hammer, Y. Morikawa, J.K. Norskov, Phys. Rev. Lett, 2141 (1996) 76.
- [22] C. Mottet, G. Tréglià, B. Legrand, Surf. Sci, 675 (1996) 352.
- [23] J. C. Bertolini, P. Delichère, J. Massardier, B. Tardy, Catal. Lett, 6 (1990) 215.
- [24] L. Porte, M. Phaner, C. Noupa, B. Tardy, J. C. Bertolini, Ultramicroscopy, 1355 (1992) 42.
- [25] U. Heiz, Recent research developments in physical chemistry, TRN, Trivandrum (1998).

- [26] M. Meunier, thèse, Université d'Aix-Marseille III (1995).
- [27] M. Meunier, C.R. Henry, Surf. Sci, 514 (1994) 307.
- [28] C.R. Henry, M. Meunier, Vacuum 50 (1998) 157.
- [29] H. Graoui, thèse, Université d'Aix-Marseille II (1998).
- [30] H. Graoui, S. Giorgio, C.R. Henry, Surf. Sci, 417 (1998) 350.
- [31] C. Duriez, thèse, Université d'Aix-Marseille III (1989).
- [32] C.R. Henry, C. Chapon, C. Duriez, S. Giorgio, Surf. Sci. 253 (1991) 177.
- [33] S. Giorgio, C.R. Henry, C. Chapon, J.-M. Pénisson, J. Cryst. Growth, 100 (1990) 254.
- [34] C. Becker, C.R. Henry, Catal. Lett, 43 (1997) 55.
- [35] J. Oudar, La chimie des surfaces, Presses Universitaires de France (1973).
- [36] G. Comsa, R. David, Surf. Sci. Rep, 5 (1985) 145.
- [37] D. David, R. Caplain, Eyrolles (1988).
- [38] C. Duriez, C. Chapon, C.R. Henry, J.M. Rickard, Surf. Sci, 230 (1990) 123.
- [39] M. J. Yacaman, T. Ocaña Z., Phys. Status. Sol. A, 42 (1977) 571.
- [40] L. Piccolo, C.R. Henry, soumis à Surf. Sci, 452 (2000) 198.
- [41] G. Blyholder, J. Phys. Chem, 68 (1964) 2772.
- [42] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.E. Latta, Surf. Sci, 65 (1977) 235.
- [43] Q. Zhang et K.T. Chuang, Environ. Sci. Technol, 33(1999) 3641.
- [44] J. Wang, W. Zhu, S. Yang, W. Wang et Y. Zhou, 78 ( 2008) 30.
- [45] A. Fortuny, C. Bengoa, J. Font et A. Fabregat, J. Hazard. Mater. B, 64 (1999) 181.
- [46] N. Grosjean, C. Descorme et M. Besson, Appl. Catal. B: Environ, 97 (2010) 276.
- [47] J.A. Moulijn, A.E. Van Diepen et F. Kapteijn, 212 (2001) 3.
- [48] M. Besson, A. Kallel, P. Gallezot, R. Zanella et C. Louis, Catal. Commun, 4 (2003) 471.
- [49] A. Sadana et J.R. Katzer, Ind. Eng. Chem. Fundam, 13 (1974) 127.
- [50] P. Massa, F. Ivorra, P. Haure, F. M. Cabello et R. Fenoglio, Catal. Commun, 8 (2007) 424.
- [51] C. Chapon, C.R. Henry, et A. Chemam, Surf. Sci, 162 (1985) 747.
- [52] D. L. Doring, H. Poppa et J. T. Dickinson, J. Catal, 73 (1982) 104.
- [53] L. B. Garmon et D. L. Doring, Thin Solid Films, 102 (1983).
- [54] K. Heinemann, T. Osaka, H. Poppa et M. Avalos Borja, J.Catal, 83 (1983) 61.

# **Chapitre II : Notions Théoriques Et Méthodes De Calcul**

## II. 1. Vue d'ensemble des théories de nucléation et de croissance

### Introduction

La transformation d'une phase I en une phase II se fait spontanément quand, à la suite de la variation des conditions extérieures (pression, concentration, température...), le potentiel chimique de la première devient supérieur à celui de la seconde. On dit alors que la phase I est sursaturée et la différence des potentiels chimiques  $\Delta \mu = \mu_I - \mu_{II}$  représente la force motrice du processus. Si, au moment de l'installation de la sursaturation, les deux phases coexistent le passage des molécules de I vers II se produira sans difficulté tout comme celui d'un courant électrique entre deux corps à potentiels différents ; si par contre la phase II est absente elle doit naître de la phase I. Cette naissance commence par la formation des germes de dimensions microscopiques. Dans certains cas les germes sont plus riches en énergie que la phase II et de ce fait leur apparition est rare. Dans d'autres cas la difficulté de leur formation se situe au niveau du transport de la matière de la phase I vers les germes.

Le phénomène peut se produire aussi bien au sein de la phase I, appelée phase mère, c'est la nucléation homogène, qu'au contact d'une surface, c'est la nucléation hétérogène.

La thermodynamique classique étudie les conditions qui régissent la formation des germes en considérant que la nouvel édifice qui se forme, à partir de la phase diluée, possède toutes les qualités d'une phase et qu'il peut donc être caractérisé par des grandeurs macroscopiques propres à cette phase. Elle montre que la nucléation nécessite le franchissement d'une barrière énergétique  $\Delta G^*$  qui correspond à la formation d'un germe critique. La taille du germe critique, ainsi que la barrière de nucléation  $\Delta G^*$ , sont fonctions de la sursaturation.

A une sursaturation donnée la formation d'un germe critique, qui dépend de fluctuations énergétiques spontanées correspond à un équilibre métastable. Les germes d'une taille inférieure à la taille du germe critique (germes sous-critiques) se dissocient et disparaissent tandis que les germes d'une taille supérieure à celle du germe critique (germes sur-critiques) croissent.

## II. 1. 1. Revue du théorie de la cinétique de nucléation

### II. 1. 1. 1. La théorie classique

L'étude du nombre de germes formés, en fonction du temps, qui est un paramètre facilement accessible lors des expériences de nucléation, a donné lieu, vers la première de 19<sup>ème</sup> siècle, à la formulation de plusieurs théories de cinétique de nucléation.

Volmer et Weber [1] considérant que la probabilité thermodynamique de formation d'un germe est proportionnelle à  $\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{KT}\right)$  établirent une expression semi-quantitative de la vitesse de nucléation.

Plus tard Kaichew et Stranski [2] et Becker et Doring [3] traitèrent le problème de façon cinétique on utilisant un schéma de calcul proposé par Farkas [4]. Ils considèrent, qu'après une période pendant laquelle s'instaure une distribution de tailles d'agrégats sous-critiques, la fréquence de nucléation devient stationnaire : le nombre de germes de différentes tailles reste constant. Ils supposent en outre que :

- toutes les réactions autres que bimoléculaires sont peu probables,
- toutes les réactions qui se font entre deux complexes polyatomique peuvent être négligées.

Il en découle que la fréquence de passage  $J$  d'une classe de germes à la classe immédiatement supérieure est la même quelle que soit la taille de la classe considérée. Soit :

$$J = a_{K-1} n_{K-1} - b_K n_K = a_K n_K - b_{K+1} n_{K+1} = \dots \quad (\text{II-1})$$

Avec  $n_K$  : nombre de germes contenant  $k$  atomes,

$a_K$  : fréquence avec laquelle un germe de  $K$  atomes se transforme en un germe de  $k + 1$  atomes,

$b_k$  : fréquence avec laquelle un germe de  $K$  atomes se transforme en un germe de  $k - 1$  atomes.

Ils obtiennent une expression de la fréquence de nucléation qui est de la forme :

$$J = A \exp \left( - \frac{\Delta G^*}{kT} \right) \quad (\text{II-2})$$

ou  $\Delta G^*$  est l'augmentation du potentiel de Gibbs lors de la formation du germe critique et  $A$  un terme préexponentiel qui dépend faiblement de  $\Delta G^*$ .

Dans cette formulation de la fréquence de nucléation seule la barrière énergétique  $\Delta G^*$  qu'il est nécessaire de franchir impose une limite, la concentration de la phase diluée étant supposée toujours suffisante pour que l'alimentation des germes en atomes ne freine pas le processus.

Si la nucléation a lieu sur un support la théorie classique prévoit que le germe critique a la même forme et la même dimension qu'un germe formé dans la phase homogène à la même sursaturation. Il se trouve cependant tronqué, comme si une partie avait disparu sous la surface du support.

Une formule simple établie par Kaischew [5] relie, pour une même sursaturation, les énergies d'activation de nucléation sur support ( $\Delta G_{sup}^*$ ) et dans la phase homogène ( $\Delta G_{hom}^*$ ) aux volumes qu'ont les germes correspondants :

$$\frac{\Delta G_{sup}^*}{\Delta G_{hom}^*} = \frac{V_{sup}^*}{V_{hom}^*} \quad (\text{II-3})$$

Les théories classiques de la nucléation ont été partiellement vérifiées par des études expérimentales effectuées sur des systèmes tels que la formation de « gouttelettes » d'un liquide volatil [6, 7], la précipitation de solutions [8, 9] et la cristallisation de gouttes métalliques [10].

Dans le cas de la nucléation sur support, pour un très grand nombre de systèmes, il n'est pas possible de supposer que la surface est parfaitement homogène. Elle présente des sites énergétiquement différents et ceux caractérisés par un excès d'énergie de surface seront le centre d'une nucléation préférentielle. De nombreux travaux expérimentaux font appel à cette notion de centres actifs pour interpréter certaines particularités de la nucléation sur support [11, 12] tandis que d'autres l'utilisent afin de révéler l'état de surface [13, 14].

Cependant certains résultats donnèrent lieu à de nombreuses controverses du fait que les valeurs expérimentales trouvées n'étaient pas en accord avec ce que prévoyait la théorie [7,15]. Diverses tentatives, tant du côté des expérimentateurs [10,15] que du côté des théoriciens furent [16,17] faites pour ajuster les différents paramètres expérimentaux et les différentes grandeurs physiques considérées par la théorie.

Les expériences de condensation par projection sous vide d'un flux de vapeur métallique sur un support froid représentent un cas très particulier de la nucléation sur support.

En 1958 Basset [18], en condensant de l'or sur une face de clivage d'un halogénure alcalin, a montré qu'avant l'obtention de la couche mince il y avait formation de germes discrets qui se répartissaient au hasard sur les surfaces lisses, tandis que les gradins semblaient être le siège d'une nucléation préférentielle. Il prouva expérimentalement que cette méthode de décoration permettait de révéler des gradins monoatomiques [19].

Durant les années qui suivirent on vit se développer un grand nombre de travaux utilisant cette technique pour des études qualitatives de topographie de surface. Ainsi furent principalement étudiés sur le chlorure de sodium les figures de croissance [20, 21] et décroissance [22-24], les interactions entre ces figures [25, 26], le mouvement des dislocations [27]. Cette méthode fut également appliquée à d'autres cristaux ioniques [28] ou covalents [29] ainsi que sur quelque métaux [30, 31].

Pound et Chakraverty [32] formulèrent une théorie basée sur les concepts classiques pour expliquer la nucléation préférentielle sur les défauts linéaires que représentent les gradins monoatomiques.

Cependant, dans le cas très spécial d'une vapeur métallique, provenant d'une source à très haute température et ayant une faible énergie d'interaction avec le support étranger froid sur lequel elle se condense, aussi bien en ce qui concerne la nucléation sur les parties lisses de la surface que sur les gradins, la théorie classique semble difficilement applicable du fait des très fortes sursaturations qui doivent régner. En effet Yang et ses collaborateurs [33] ont mesuré que les sursaturations critiques, dans le cas de la condensation d'une vapeur de sodium sur des supports de Ag, Pt, Cu et Ni, étaient de l'ordre de  $10^{19}$  à  $159 \times 10^3$  à  $10^{11}$  à  $213 \times 10^3$ . Or la

théorie classique prévoit que la taille du germe critique et l'énergie d'activation sont d'autant plus petites que la sursaturation est grande.

Yang et ses collaborateurs [33] ont calculé que la taille du germe critique lors de la condensation du sodium sur différents supports était de neuf atomes. Il est alors peu réaliste d'appliquer à de tels germes des grandeurs macroscopiques comme l'énergie de surface. De plus l'abaissement très important de la barrière de nucléation rend prédominants les phénomènes de diffusion des atomes dans la couche absorbée.

Toutefois, dans le cas de la condensation d'une vapeur de métal sur un substrat isolant la sursaturation peut être très élevée. En prenant comme exemple la condensation de Pd sur un cristal de MgO à 700 K la sursaturation est vers  $10^{12}$  et le rayon critique est de 0,17 nm. Ainsi, dans ce cas, le noyau est seulement un atome, ce qui signifie que le dimère est déjà stable. Dans ce cas, la théorie classique de nucléation n'est plus disponible. Le processus de croissance se produit par accumulation d'adatoms (comme un procédé de polymérisation). Il est décrit par la soi-disant «la théorie atomistique de la nucléation» qui a été développé par Zinsmeister [34] qui considère que le plus petit germe stable est constitué de deux atomes, que les germes surcritiques ne se dissocient pas, que la probabilité d'adsorption est égale à un et que, seuls, les atomes simples peuvent retourner dans la phase vapeur. La fréquence de nucléation est alors déterminée par la fréquence de rencontre des atomes adsorbés.

### *II. 1. 1. 2. Les modifications apportées à la théorie classique (Théorie atomistique)*

La première théorie moderne de la nucléation a été formulée par Walton en 1962 [35]. Il établit la densité de germes en équilibre avec les atomes adsorbés. Pour cela il assimile la couche contenant les atomes isolés et les germes de différentes tailles à un gaz bidimensionnel adsorbé sur le support et constitué de molécules différentes, chaque molécule correspondant à un germe d'une taille et d'une structure donnée. La fonction de partition d'un tel gaz est ensuite calculée et de là il peut déduire la fonction de distribution la plus probable. En posant comme condition que le nombre d'atomes contenus dans les germes est négligeable par rapport au nombre total d'atomes, Walton obtient :

$$\frac{n_j}{N_0} = \beta_j \left( \frac{n_1}{n_0} \right)^j \exp\left( \frac{E_j}{kT} \right) \quad (\text{II- 4})$$

$N_0$  : nombre de sites d'adsorption par centimètre carré,

$n_1$  : nombre d'atomes simples par centimètre carré,

$n_j$  : nombre de germes formés de  $j$  atomes par centimètre carré,

$\beta_j$  : nombre d'orientations possibles d'un germe de  $j$  atomes sur le support,

$E_j$  : gain d'énergie potentielle lors de la formation d'un germe de  $j$  atomes.

Dans la suite de son développement Walton prend  $\beta_j = 1$ , c'est -à-dire une seule orientation des germes sur le support ce qui est le plus souvent le cas dans les expériences surtout pour les températures élevées du substrat .

Pour déterminer la vitesse de nucléation  $J$ , il définit le germe critique comme « le germe dont la probabilité de croissance est plus petite ou égale à  $\frac{1}{2}$  qui par addition d'un atome dans une position appropriée acquiert une probabilité de croissance supérieure ou égale à  $\frac{1}{2}$  ». Le germe ainsi formé est le plus petit germe stable . En négligeant la décroissance des germes sur-critiques la vitesse de nucléation est définie comme la vitesse de formation de ce plus petit germe stable. Elle s'écrit sous la forme :

$$J = n_i \Gamma_i \quad (\text{II-5})$$

avec ;

$i$  : nombre d'atomes contenus dans le germe critique,

$n_i$  : concentration des germes critiques,

$\Gamma_i$  : vitesse à laquelle un atome simple arrive sur le germe critique par diffusion sur la surface du support,

soit ;

$$\Gamma_i = \sigma_i n_1 V \quad (\text{II-6})$$

$\sigma_i$  : coefficient de capture du germe critique pour un atome isolé tel que la configuration résultante soit un germe stable.

$$V = a v \exp\left(\frac{-Q_{\Delta}}{KT}\right) \quad (\text{II-7})$$

est la vitesse de diffusion des atomes sur le support si  $a$  est la distance qui sépare deux sites d'adsorption voisins,  $v$  la fréquence propre de vibration et  $Q_{\Delta}$  l'énergie d'activation pour la diffusion des atomes sur le support.

En combinant les équations (II-4), (II-5), (II-6) et (II-7) la vitesse de nucléation s'écrit sous la forme :

$$J = \sigma_i N_0 \left(\frac{n_1}{N_0}\right)^i n_1 a v \exp\left(\frac{E_i - Q_{\Delta}}{KT}\right) \quad (\text{II-8})$$

Le nombre de germes étant supposé très faible par rapport au nombre d'atomes  $n_1$  il considère que la concentration reste stationnaire soit :

$$\Phi = n_1 v \exp\left(\frac{-Q_{ad}}{KT}\right) \quad (\text{II-9})$$

$\Phi$  : flux incident d'atomes venant la phase vapeur,

$Q_{ad}$  : énergie d'adsorption d'un atome.

Si deux plus  $N_0 = 1/a_0$  ( $a^2$  surface d'un site) l'équation (II-8) s'écrit sous la forme :

$$J = (\sigma_i / a) \Phi \left(\Phi a^2 / v\right)^i \exp\left\{\frac{[(i+1) Q_{ad} + E_i - Q_{\Delta}]}{KT}\right\} \quad (\text{II-10})$$

La vitesse de nucléation  $J$  est constante avec le temps mais dépend du flux incident  $\Phi$ , de la température  $T$  et de la taille du germe critique.

Dans l'hypothèse de Walton le germe critique contient moins de 7 atomes. De ce fait la nature discontinue de  $E_i$  devient un facteur important et il n'est pas possible d'obtenir une expression analytique donnant le nombre d'atomes du germe critique. Les diverses structures possibles du germe critique doivent également être envisagées afin de déterminer celle énergétiquement la plus probable.

Ce modèle, outre le fait qu'il ne nécessite pas l'emploi de grandeurs thermodynamiques classiques, présente l'avantage de suggérer des explications pour certains problèmes d'épitaxie, mais il ne traite que du cas de la nucléation stationnaire.

Plus récemment, Zinsmeister [34] a établi les équations générales donnant l'évolution de la concentration des atomes simples adsorbés et des germes de toutes tailles, en fonction du temps, en n'utilisant que des grandeurs microscopiques.

Le mécanisme envisagé est alors le suivant : les atomes arrivent de la phase de vapeur sur le support avec une vitesse incidente  $\phi$  ( $\text{cm}^{-2}.\text{sec}^{-1}$ ), ils s'adsorbent et migrent sur la surface. Au cours de leur migration ils peuvent soit rencontrer d'autres atomes isolés et former des doublets, soit rencontrer des germes contenant  $j$  atomes et former des germes de  $(j + i)$  atomes, soit encore s'évaporer au bout d'un temps  $\tau_a$  (temps de séjour des atomes sur le support). Les germes, résultant des différentes réactions biomoléculaires dans la phase adsorbée, ont également la possibilité de croître par apport direct des atomes du flux incident ou de se dissocier. Comme les adatoms, les germes peuvent eux-mêmes migrer et coalescer.

La formulation mathématique de ce mécanisme aboutit à des équations difficilement exploitables. Une expression simplifiée est donnée en négligeant la croissance directe à partir du flux incident ainsi que la migration et la coalescence et en supposant qu'un germe constitué de deux atomes est un germe surcritique (ce qui revient à négliger la dissociation des germes) :

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= \phi - \frac{n_1}{\tau_a} - w_{11}n_1^2 - n_1 \sum_{j=2}^{\infty} w_{1j}n_j; \\ \frac{dn_2}{dt} &= \frac{w_{11}n_1^2}{2} - w_{12}n_1n_2; \\ \frac{dn_3}{dt} &= w_{12}n_1n_2 - w_{13}n_1n_3; \\ &\dots\dots\dots; \\ \frac{dn_j}{dt} &= w_{1\ j-1}n_1n_{j-1} - w_{1\ j}n_1n_j \end{aligned} \tag{II-11}$$

$\frac{n_1}{\tau_a}$  : flux des atomes simples désorbés,

$w_{11} n_1^2$  : nombre total d'adatoms par centimètre carré et par seconde se combinant entre eux pour former des doublets,

$w_{1 j-1} n_1 n_{j-1}$  : nombre d'atomes simples consommés par les germes de  $(j-1)$  atomes pour former autant de germes de  $(j)$  atomes,  $(w_{1j})$  étant le facteur de collision d'un adatome autour d'un germe de  $(j-1)$  atomes et  $(n_{j-1})$  la densité de ces germes.

Les équations (II-11) sont résolues dans le cas où  $n_1 = N_1 = \text{constante}$  et  $\sum_{j=1}^{\infty} w_{1j} n_1 n_j = 0$  c'est-à-dire quand le nombre de germes est faible et que les atomes simples qui disparaissent par collisions avec ces germes est négligeable par rapport à la désorption  $\frac{n_1}{\tau_a}$ , ce qui correspond au début de la condensation.

Pour décrire la nucléation sur tout l'intervalle de temps, Zinsmeister [34] introduit une simplification supplémentaire : il considère que le coefficient de collision peut être supposé constant soit  $w_{1j} = w$ .

En additionnant toutes les équations (II-11), à l'exception de la première, il vient :

$$\sum_{j=2}^{\infty} \frac{dn_j}{dt} = \frac{w n_1^2}{2} - w n_1 n_{\infty} \quad (\text{II-12})$$

Le dernier terme est égal à zéro car  $n_{\infty} = 0$  d'où

$$\sum_{j=2}^{\infty} n_j = \frac{w}{2} \int_0^t n_1^2 dt = G(t) \quad (\text{II-13})$$

soit en introduisant (II-13) dans la première équation de (II-11)

$$\frac{dn}{dt} = \Phi - \frac{n_1}{\tau_a} - w n_1^2 - \left(\frac{n_1 w^2}{2}\right) \int_0^t n_1^2 dt \quad (\text{II-14})$$

Cette équation intégrale-différentielle non linéaire n'a pas de solution analytique évidente, elle est résolue par une méthode numérique. Cependant la variation de la concentration des atomes simples adsorbés, en fonction du temps, peut être divisée en trois domaines distincts pour lesquels des approximations peuvent être faites.

a) Au tout début de la condensation, pour des temps inférieurs au temps de séjour, la désorption des atomes simples ainsi que les chocs avec d'autres atomes simples ou avec les germes peuvent être négligés et l'équation (II-14) se réduit à :

$$\frac{dn_1}{dt} = \phi \quad (\text{II-15})$$

d'où on déduit :

$$n_1 = \phi t \quad \text{et} \quad \sum_2^{\infty} n_j = w \phi^2 \frac{t^3}{6} . \quad (\text{II-16})$$

b) Ensuite lorsque le temps augmente l'évaporation des atomes ne peut plus être négligée mais tant que la concentration des germes de toutes tailles est faible, l'équation (II-14) s'écrit sous la forme simplifiée :

$$\frac{dn_1}{dt} = \phi - \frac{n_1}{\tau_a} \quad (\text{II-17})$$

qui admet pour solution

$$n_1 = \phi \tau_a \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_a}\right) \right] \quad (\text{II-18})$$

quand  $t > 5 \tau_a$  l'équation (II-18) est égale à

$n_1 = \phi \tau_a$ , la concentration des adatoms est stationnaire ce qui permet d'écrire le nombre total de germes par centimètre carré contenant deux atomes ou plus de façons suivante :

$$\sum_2^{\infty} n_j = w \phi^2 \frac{\tau_a^2}{6} t / 2 . \quad (\text{II-19})$$

c) Enfin le troisième domaine correspond aux temps de condensation les plus élevés, le nombre de germes est très important, de sorte que tous les atomes arrivant sur la surface, à partir de la phase vapeur, sont consommés par la croissance des germes existants soit :

$$\phi = n_1 w \sum_2^{\infty} n_j \quad (\text{II-20})$$

en remplaçant  $\sum_2^{\infty} n_j$  par la valeur de l'équation (II-19)

$$\phi = \frac{n_1 w^2}{2} \int_0^t n_1^2 dt \quad (\text{II-21})$$

d'où

$$n_1 = \left( \frac{2\phi}{3w^2} \right)^{1/3} t^{-1/3} \quad (\text{II-22})$$

et en portant (II-22) dans l'équation (II-13) vient :

$$\sum_2^\infty n_j = \left( \frac{3\phi^2}{2w} \right)^{1/3} t^{1/3} \quad (\text{II-23})$$

En général, les surfaces isolantes (telles que les halogénures alcalins, les oxydes) contiennent des défauts ponctuels. Si un atome ajouté est indéfiniment piégé sur un défaut, il est déjà un noyau stable, alors la taille critique égale 0. Ce cas est appelé nucléation sur défauts. Robins et Rhodin ont traité ce problème et comparé avec les mesures de TEM de la nucléation d'Au sur MgO (100) [89]. Le taux de nucléation est maintenant exprimé par :

$$J' = \sigma D n_1 n_0 \quad (\text{II-24})$$

Où  $n_0$  est la densité de défauts. En supposant à nouveau une croissance négligeable, la fréquence de nucléation devient :

$$J' = \left( \frac{\sigma a^2 F}{4} \right) \exp \left[ \frac{(E_a - E_d)}{K T_s} \right] \quad (\text{II-25})$$

Avec  $E_a$  et  $E_d$  sont les énergies d'activation et de diffusion respectivement et  $F$  ici est le flux incident.

Maintenant, la vitesse de nucléation varie linéairement avec le flux, cette dépendance permet à la séparation entre nucléation sur les surfaces parfaites (nucléation aléatoire) et nucléation sur les défauts ponctuels. Cette dépendance linéaire a été observée expérimentalement pour Au / MgO [39] et Pd / MgO [40]. Dans ce cas simple, les équations de vitesse peuvent être intégrés (en corê en supposant une croissance négligeable) et la densité de germes en fonction du temps atteint la densité de défauts [41] :

$$n(t) = n_0 \left[ 1 - \exp \left( - \frac{t J}{n_0} \right) \right] \quad (\text{II-26})$$

Ce comportement exponentiel a été observé pour des nanoparticules Au et Pd sur MgO [39, 41] et aussi pour Pd / NaCl et Cu-Pd / NaCl [42]. Toutefois, contrairement à cette théorie simple de la nucléation sur les défauts, la densité de saturation de germes a été observée à diminuer en augmentant la température pour Au / MgO (étude in situ par l'AFM) [45], Pd / MgO étudié in situ par l'AFM [44] et par He [41]. En fait, l'hypothèse que les défauts sont des puits parfaits pour adatoms n'est pas vraie. En raison du fini de l'énergie d'adsorption sur un site du défaut, les adatoms à haute température peuvent s'échapper les défauts et le nombre de sites de défauts peuplés diminue avec l'augmentation de température. Cet effet a été inclus dans un traitement plus précis du point de la nucléation sur défauts faite par Venables et ses collègues [43, 44], qui a été comparé à l'étude de l'AFM de la nucléation de Pd / MgO [43]. À partir de ce modèle, la densité de saturation des germes est égale à la densité de défauts uniquement sur un nombre limité de gammes de températures. Pour une température élevée la densité de germes diminue mais toujours reste inférieure à basse température en raison du fait que la nucléation sur les normaux sites n'est plus négligeable.

## II. 1. 2. Théories de croissance

### II. 1. 2. 1. Cinétique de croissance

L'événement le plus trivial dans une expérience de croissance est le dépôt d'adatoms sur la surface. La vitesse de dépôt est donnée par le flux  $F$ . L'accroissement de la densité d'adatoms en un temps  $dt$  s'écrit, si l'on néglige le dépôt d'atome sur ou en bords des îlots,

$$dn_1 = F dt \quad (\text{II-27})$$

On peut également considérer l'événement réciproque du dépôt qui est la ré-évaporation d'un adatome vers la phase gazeuse. On exprime alors le temps de vie  $\tau$  d'un adatome sur la surface. L'accroissement de la densité d'adatoms dû au processus de ré-évaporation est alors donné par :

$$d n_1 = - n_1 \frac{dt}{\tau} \quad (\text{II-28})$$

Lorsqu'un adatome diffuse sur la surface, il peut rencontrer un autre adatome, ou un îlot déjà existant. Dans ce cas, il s'y attache. L'efficacité d'un tel processus est alors une fonction du coefficient de diffusion  $D$  de l'adatome, qui correspond à la surface explorée par unité de

temps. La probabilité qu'un adatome s'attache à un îlot préexistant de taille  $i$ , dans l'intervalle de temps  $dt$  s'écrit :

$$P_1 = u_i dt = \sigma_i D n_1 n_i dt \quad (\text{II-29})$$

Outre la surface explorée, cette probabilité fait intervenir la densité d'adatomes, la densité d'îlots de taille ( $i$ ), ainsi que ( $\sigma_i$ ) le nombre de capture des îlots de taille ( $i$ ). Ce processus conduit à la disparition de l'adatome, d'îlot de taille  $i$ , pour former un îlot de taille ( $i + 1$ ).

Grâce à l'intégration du système de l'équation (II-11), on obtient la distribution de la taille de croissante des germes à chaque unité de temps. Zinsmeister a résolu ce système de l'équation différentielle en supposant une valeur constante de la fréquence de capture ( $x_i$ ) [46]. Cependant par ce traitement plusieurs aspects de la croissance de germes ne sont pas prises en compte : l'impact direct sur la croissance de germe (ce qui est important à la fin de régime de la croissance) et la compétition entre les germes pour capture des adatomes (ce qui est important à haute densité de germes). Plusieurs auteurs ont tenté de traiter avec plus de précision le calcul des fréquences d'attachement [47-51]. Dans les conditions de croissance typique, nous considérons ici (métal sur isolant à température supérieure à la température ambiante), la diffusion des atomes adsorbés est limitée par la désorption et la longueur de diffusion  $X_s$  d'un adatome est :

$$X_s = (D\tau)^{1/2} = \frac{a}{2} \exp\left[\frac{(E_a - E_d)}{2kT_s}\right]. \quad (\text{II-30})$$

Ensuite, on peut considérer que dans chaque germe existe une zone de collecte, où chaque adsorbé sera capturée par le germe de croissance. Dans le cas d'un germe isolé, la largeur de la zone de capture est proche de ( $X_s$ ). Halpern a traité exactement le taux de croissance d'un germe isolé [47]. Afin de prendre en compte la compétition entre les germes de croissance, Sigsbee et Stowell ont utilisé l'approximation du réseau [48, 38]. Ils considèrent que la croissance des cristallites est située sur un régulier carré (ou hexagonale) réseaux, les conditions de croissance sont les mêmes pour tous cristallites. Dans ces conditions, la densité d'adatomes autour de chaque germe peut être analytiquement résolu [49]. Une autre façon de traiter ce problème de la capture des adatomes : le rapprochement de déplétion uniforme a été introduit par Lewis et Venables [49, 50].

Dans ce traitement, on considère une densité uniforme de germes et le flux de la croissance autour de chaque germe est calculé en supposant une densité uniforme d'atomes adsorbés à travers le substrat qui est dérivé à partir du calcul d'un germe isolé par Halpern [47]. Dans un cas général, le taux de croissance peut être calculé seulement numériquement. Cependant, dans certains cas, le nombre de capture ( $\sigma$ ) peut-être exprimée alors une expresse loi de croissance peut être obtenu, comme montré par Kashchiev [52, 53]. Dans le cas d' un germe isolé, à savoir la  $L/X_s \gg 1$ ,  $L$  est la moitié de la distance moyenne entre les deux voisins cristallites (régime de condensation incomplète) et si l'impact direct est négligeable ( c'est-à-dire dès le début de la croissance ), le rayon de germe varie avec  $t^{1/3}$  pour 3D geremes [53] et  $t^{1/2}$  pour 2D cristallites [52] . A la fin de régime de la croissance (c'est à dire très grands clusters), les germes s'accroissent pratiquement par l'incidence directe alors le rayon varie linéairement avec le temps [53].

Un autre cas-limite correspond à la situation d'une forte compétition entre les germes pour la capture des adatoms i.e.  $L/X_s \gg 1$  : régime de complète condensation), le rayon de germe varie en fonction du  $t^{1/3}$  ou  $t^{1/2}$  pour 3D et 2D cristallites, respectivement. Dans un cas général, le taux de croissance d'un germe peut être exprimé par une loi on fonction du temps de déposition :

$$R(t) = R_0 t^p \quad (\text{II-31})$$

L'exposant pour toute expérimentation a été calculé dans le cas d'approximation du réseau des 3D cristallites [54].

### II. 1. 2. 2. Coefficient de capture et vitesse de croissance

Les fréquences de capture ( $\omega_i$ ) d'un atome ajouté à un germe contenant  $i$  atomes est exprimée par :

$$\omega_i = \sigma_i D n_i \quad (\text{II-32})$$

Pour un substrat homogène sans défauts. Le coefficient de diffusion  $D$  est exprimé par :

$$D = \left(\frac{v}{N_0}\right) \exp\left(-\frac{E_d}{kT_s}\right) \quad (\text{II-33})$$

ou  $\nu$  est la fréquence de vibration des adatoms,  $N_0$  : la densité des sites d'adsorption, Le coefficient de capture  $\sigma_i$  intervient dans le deuxième membre de l'équation (II-11) qui correspond à la croissance des germes. Nous allons donc exprimer ces paramètres en fonction de la vitesse de croissance radiale des germes  $dr/dt$ . Le nombre d'atomes qui participe, par unité de temps, à la croissance d'un germe de taille  $i$  sera :

$$\frac{1}{V_0} \frac{dV_i}{dt} = \omega_i n_1 \quad (\text{II-34})$$

avec  $V_0$  le volume atomique, pour un germe hémisphérique ( $V_0 = \frac{2}{3} \pi r^3$ ),

ou  $r$  est le rayon du germe, pratiquement les expériences [57] sur la cinétique de nucléation sont réalisées dans des conditions telles que le temps d'exposition  $t$  du support à la vapeur métallique est très grand devant le temps de séjour des atomes. La concentration des atomes adsorbés correspond alors à la vapeur d'équilibre (tant que la consommation par croissance peut être négligée) et s'exprime par :

$$n_1 = R \tau \quad (\text{II-35})$$

La durée de vie moyenne d'une molécule physisorbée a été expliquée par :

$$\tau = (1/\nu_a) \exp\left(\frac{E_a}{kT_s}\right) \quad (\text{II-36})$$

où  $E_a$  est l'énergie d'adsorption,  $\nu_a$  le facteur de fréquence pour le processus d'adsorption.

La vitesse de croissance sera alors :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{V_0 R D \tau}{2\pi a_0} \frac{\sigma(r)}{r} \quad (\text{II-37})$$

ou  $a_0$  est le diamètre d'un atome.

Pour exprimer  $\sigma(r)$  nous devons tenir compte de deux contributions :

- celle des atomes qui arrivent sur le germe par diffusion de surface ( $\sigma_{ds}$ ).
- celles des atomes qui arrivent sur le germe par impact direct du flux incident ( $\sigma_d$ ).

Le problème de la diffusion de surface autour d'un germe de rayon  $r$  a été traité en régime stationnaire ( $n_1 = \text{constante}$ ) par de nombreux auteurs [36,37 ,38].

$\sigma_{ds}$  s'exprime sous la forme [38]

$$\sigma_{ds} = 2 \pi x P(x, y) \quad (\text{II- 38})$$

avec

$$x = \frac{r}{X_s} \text{ et } y = \frac{L}{X_s}$$

ou  $X_s$  représente la distance moyenne de diffusion d'un adatome entre deux germes.

$$X_s = (D\tau)^{1/2} \quad (\text{II- 39})$$

et  $L$  est la distance moyenne entre deux germes.

### **II. 1. 2. 3. Mode de croissance**

Classiquement, on distingue 3 modes de croissance :

dans le cas où l'énergie de surface est supérieure à la somme de l'énergie de surface de l'adsorbat et de l'énergie d'interface, on trouve une croissance couche par couche dite Frank – vander Merwe [Frank et van der Merwe, 1949]. C'est le cas notamment lors d'une homo-épitaxie où l'adsorbat et la surface sont constitués du même élément chimique. Dans le cas contraire, l'adsorbat n'a pas d'intérêt à mouiller la surface : on forme des gouttes sur la surface. C'est la croissance Volmer -Weber [Volmer et Weber, 1926] que l'on retrouve notamment dans la croissance d'un métal noble sur un oxyde.

Un cas intermédiaire existe. Le début de la croissance se déroule selon le schéma Frank - van der Merwe. Au-delà d'une épaisseur critique, l'équilibre d'énergie peut changer et on passe à une croissance en îlots. Ce type de croissance est appelé Stranski - Krastanov [Stranski et Krastanov, 1938] et se retrouve dans de nombreux systèmes lorsque la température ne permet pas d'atteindre la situation d'équilibre, la morphologie peut être complètement déférente. Un exemple spectaculaire d'effet cinétique est le cas de l'homo-épitaxie de Pt sur Pt(111) [Kal et al, 1999; Michely et Krug, 2004].

D'après les critères précédents, on devrait trouver une croissance couche par couche. Cependant, à 400 K, si un atome est déposé au-dessus d'un îlot existant, il ne peut pas descendre sur la surface. Ceci empêche d'obtenir une croissance couche par couche et conduit à la formation de pyramides sur la surface. Dans ce cas, la fréquence d'arriver des adatoms sur la surface est supérieure à celle des processus qui permettent d'atteindre la situation d'équilibre. Dans la suite de ce travail, nous nous intéressons principalement à la croissance dans le régime de 3D (Volmer –Weber).

#### II. 1. 2. 4. Densité totale de germes

La densité totale de germes ou de clusters est obtenue en intégrant les équations cinétiques suivantes :

$$\frac{dn_i}{dt} = R - \frac{n_1}{\tau} - 2 \omega_1 n_1^2 - n_1 \sum_{i=2}^{\infty} \omega_i n_i \quad (i = 2, 3, \dots \infty) \quad (\text{II-40})$$

$$n(t) = \sum_{i=2}^{\infty} n_i = \omega_1 \int_0^t n_1^2 dt \quad (\text{II-41})$$

le dernier terme ( $\omega_{\infty} n_1 n_{\infty}$ ) peut être négligé car  $n_{\infty} = 0$  d'où ( $\sum_{i=2}^{\infty} \frac{dn_i}{dt} = \omega_1 n_1^2$ ).

Le temps d'évaporation  $t$  étant très grand devant le temps de séjour  $\tau$ , nous considérons que l'on est dans les conditions stationnaires ( $dn_1/dt = 0$ ).

Dans l'équation (II- 40) le terme correspondant à la formation des dimères ( $2 \omega_1 n_1^2$ ) devient petit devant la somme des termes de ré-évaporation ( $n_1/\tau$ ) et de croissance ( $n_1 \sum_{i=2}^{\infty} \omega_i n_i$ ) dès que  $t$  est assez grand. On a alors :

$$R - n_1/\tau - n_1 \sum_{i=2}^{\infty} \omega_i n_i = 0 \quad (\text{II-42})$$

Soit  $\bar{\sigma}$  le coefficient de capture moyen définit par :

$$\bar{\sigma} = \frac{\sum_{i=2}^{\infty} \sigma_i n_i}{\sum_{i=2}^{\infty} n_i} \quad (\text{II-43})$$

La combinaison des équations (II-42) et (II-43) donne :

$$n_1 = \frac{R \tau}{1 + \bar{\sigma} D \tau n} \quad (\text{II-44})$$

$n = \sum_{i=2}^{\infty} n_i$  représente la densité totale de germes.

L'équation (II-41) considère que la vitesse de formation de nouveaux germes (ou fréquence de nucléation) n'est due qu'à la formation des dimères. En d'autres termes qu'il n'y a pas disparition de germes stables donc la densité de germes devrait constamment augmenter. Or, il existe deux mécanismes ayant pour conséquence une consommation de germes.

- La coalescence statique.

Lorsque deux germes (immobiles) se touchent lors de la croissance, on perd un germe stable. Ce terme a été introduit par Venables [50] puis par Robinson et Robins [55], il est égal à :

$$U_c = \frac{\beta D n_1 n^2}{N_0} \quad (\text{II-45})$$

$\beta$  est un facteur constant sans dimension.

- La coalescence dynamique

Il a été prouvé que les germes d'or sont mobiles sur des substrats d'halogénures alcalins [56] A haute température et que les plus petits (diamètres  $\leq 5 \text{ \AA}$ ) sont mobiles et coalescent même à température ambiante. Sauf pour les dimères mobiles, ce problème n'a pas reçu de solution théorique.

En combinant les équations (II-44) et (II-41) et en ajoutant le terme de coalescence statique (équation (II-45)) on obtient :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{R \tau}{1 + \bar{\sigma} D \tau n} \sigma_1 D - \frac{\beta D R \tau n^2}{(1 + \bar{\sigma} D \tau n) N_0} \quad (\text{II-46})$$

cette équation n'offre pas de solution analytique exacte. Cependant, dans deux cas particuliers, on pourra obtenir des solutions simples.

-Pour les hautes températures

Le temps de séjour est très petit et la désorption des atomes est beaucoup plus importante que la croissance des germes ( $\bar{\sigma} \sigma_1 n \ll \frac{n_1}{\tau}$ ). C'est le cas de la condensation incomplète.

L'équation (II-46) devient :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_s^2 - n^2}{n_s \tau_s}, \quad (\text{II-47})$$

$$\text{Avec } n_s = \left( \frac{\sigma_1 N_0 R \tau_s}{\beta} \right)^{1/2}, \text{ et} \quad (\text{II-48})$$

$$\tau_s = \left( \frac{N_0}{\beta \sigma_1 R^3 \tau^3 D} \right)^{1/2} \quad (\text{II-49})$$

La solution de l'équation (II- 47) est :

$$n = n_s \operatorname{th} \left( \frac{t}{\tau_s} \right) \quad (\text{II-50})$$

$n_s$  représente alors la densité de germes à saturation.

-Pour les basses températures.

Le terme de croissance devient grand devant le terme de désorption d'où  $\left( \frac{n_1}{\tau} \cong 0 \right)$ . C'est le domaine de la condensation complète. Dans ce cas l'équation (II- 46) devient :

$$\frac{dn^3}{dt} = \frac{n_s'^3 - n^3}{\tau_s'} \quad (\text{II-51})$$

$$\text{Avec } n_s' = \left( \frac{\sigma_1 N_0 R}{\beta \bar{\sigma} D} \right)^{1/3} \quad (\text{II-52})$$

$$\text{Et } \tau_s' = \frac{\bar{\sigma} N_0}{3 \beta R}. \quad (\text{II-53})$$

La solution de l'équation (II-51) est alors :

$$n = n_s' \left( 1 - \exp \left( - \frac{t}{\tau_s'} \right) \right)^{1/3} \quad (\text{II-54})$$

La grandeur la plus facilement mesurable dans les expériences est la densité à saturation. Cette densité est mesurée en fonction du flux incident et de la température de substrat  $T_s$ .

Pour expliciter cette dernière variation, en portant l'expression de  $\tau$  dans l'équation (II- 36) et l'expression de  $D$  dans l'équation (II-33), on obtient :

- pour les hautes températures

$$n_s = \left( \frac{\sigma_1 N_0}{\beta v} \right)^{1/2} R^{1/2} \exp\left( \frac{E_a}{2KT_s} \right) \quad (\text{II-55})$$

- pour les basses températures

$$n_s = \left( \frac{\sigma_1 N_0^2}{\beta \bar{\sigma} v} \right)^{1/3} R^{1/3} \exp\left( \frac{E_d}{3KT_s} \right). \quad (\text{II-56})$$

Nous voyons d'après ces équations que les deux domaines limites peuvent être trouvés par des mesures de la densité à saturation en fonction du flux incident et que les mêmes mesures en fonction de la température permettent d'obtenir les deux grandeurs énergétiques importantes  $E_a$  et  $E_d$

## II. 2. Méthode de calcul

### II .2. 1. Généralités et Importance

Beaucoup de processus qui se produisent pendant la formation du catalyseur sont trop rapides et / ou trop localisés pour pouvoir être observés expérimentalement. Au lieu de cela, la simulation informatique doit être utilisée. La simulation numérique (ou expérience numérique) permet de reproduire sur un ordinateur un phénomène physique complexe dont on souhaite étudier l'évolution. Elle repose sur la programmation de modèles théoriques ou mathématiques (intégration des équations du mouvement, d'équations différentielles, etc....) qui sont adaptés aux moyens numériques.

Ces simulations informatiques sont devenues incontournables pour la modélisation des systèmes naturels en physique, chimie et biologie, mais également pour lesquels les expériences sont difficiles, coûteuses voire impossibles. Elle se situe en effet idéalement entre les techniques expérimentales et les approches théoriques (analytiques ou semi-analytiques), assurant le lien entre les deux. En effet, si d'une part expérimentalement il n'est pas toujours possible de déterminer toutes les variables en jeu qui déterminent les phénomènes étudiés, d'autre part, les méthodes théoriques se basent sur des approximations importantes qui rendent les systèmes étudiés parfois peu représentatifs et trop éloignés des systèmes réels.

La force (et l'intérêt) des différentes méthodes de simulation numérique repose donc sur un degré d'abstraction et une simplification qui permettent d'accéder simultanément aux grandeurs microscopiques qui gouvernent les phénomènes étudiés dans des temps

raisonnables. Il est intéressant, de mon point de vue, d'attirer l'attention sur le terme de « raisonnable » qui est relatif car il dépend d'une part du progrès et de l'avancement du développement technologique (notamment de la puissance des calculateurs à ce jour) et de l'autre des algorithmes (i.e. efficacité).

À travers les lois de la physique statistique, les observables microscopiques calculées peuvent être ensuite aisément reliées aux observables macroscopiques et mesurables ; elles peuvent également servir à obtenir des paramètres pour des modèles analytiques ou semi-analytiques.

De manière générale, les simulations numériques peuvent être utilisées pour :

- valider une théorie et/ou un modèle analytique en raison de leur capacité d'utiliser des niveaux de description différents ;
- discerner entre deux effets différents qui interviennent simultanément dans le système réel, et rationaliser ainsi des tendances observées expérimentalement ;
- faire des prévisions sur des phénomènes qui ne sont pas accessibles aux expériences (par exemple à cause des conditions extrêmes de température ou pression, des temps trop longs ou trop courts) ou aux modèles théoriques analytiques à cause de la complexité des systèmes étudiés.

Dans ce travail, nous avons développé de nombreux programmes numériques exploitant le langage de Fortran. La section suivante est donc dédiée à donner un aperçu des caractéristiques principales de cette méthode.

## **II. 2. 2. Description**

A l'aide de la simulation numérique, nous avons étudié en détail les mécanismes microscopiques qui peuvent calculer différents paramètres liés à l'étude quantitative de la cinétique de formation de Pd sur des couches mince de MgO(100) exploitant le langage de Fortran.

Le processus de la cinétique de formation de cristallites peut être considéré en trois étapes. Le premier cycle implique la nucléation ou la décomposition spinodale pour former une distribution initiale des cristallites stables à partir des adatoms déposés. La distinction importante entre la décomposition spinodale et la nucléation est que cette dernière implique une barrière énergétique pour atteindre un état d'énergie inférieur alors que la première n'implique pas une telle barrière. Après cette étape, les germes se développent, capturant des atomes de la phase adatomique sursaturée, dans un régime de croissance à un stade précoce. Quand la concentration d'adatom atteint sa valeur d'équilibre, la distribution des germes peut

continuer à évoluer par des processus de cristallites-cristallites tels que le régime de coalescence.

Pour comprendre la première étude quantitative de la nucléation et de la croissance de Pd sur des couches mince de MgO (100), nous avons exploité le travail expérimental de C.Henry et al [1] qui ont utilisé la microscopie électronique à transmission et diffraction

d'électrons à haute énergie pour mesurer la densité de germes de Pd en fonction du temps à une température donnée et un flux constant.

Tout d'abord, la couche composite MgO (100) / LiF (100) / NaCl (100) est obtenue qui sert de support. Le Palladium est ensuite condensé avec un débit de  $1 \cdot 10^{13}$  atomes  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  à une température de substrat entre 573 et 673 K et un temps d'exposition de 10 à 240 s. Après le dépôt, les germes de Pd sont caractérisés par une microscopie électronique à transmission in situ (TEM). Les résultats sont interprétés selon la théorie de la nucléation aléatoire. L'énergie de l'adsorption et de la diffusion de palladium sur MgO (100) sont dérivées de cette théorie. Il a été possible de faire varier la taille moyenne des particules dans la gamme de 0.8 à 3,5 nm. Les mesures de la densité de germes varient de 0,6 à  $3,10^{12}$   $\text{cm}^{-2}$  et la zone couverte (A) de la surface du substrat est de 0,4 à 15 pour cent.

Grâce à ces résultats expérimentaux et d'autres travaux théoriques (i.e. Théorie de Zinsmeister, cluster diffusion modèle ...etc.). Nous avons développé de nombreux programmes dans le but de comprendre les mécanismes microscopiques qui réagissent la formation d'un catalyseur modèle dispersé Pd/couche mince MgO(100).

Les principaux paramètres étudiés dans ce travail sont : la variation de la densité de germes on fonction du temps à des températures fixes, la densité à saturation, l'aire couverte, la quantité de matière, le coefficient de condensation, le coefficient de diffusion et le paramètre de coalescence. La liste suivante détaillé cette simulation.

1. Le taux de flux de dépôt de Pd sur MgO (100) est  $1 \times 10^{13}$  atomes  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .
2. Les atomes de Pd sont déposés de façon aléatoire sur la surface avec une énergie d'activation d'environ 0,22 eV.

3. Les nanoparticules de Pd déposés sur la couche mince de MgO sont testés dans la gamme de température 573-1073 K et le temps d'exposition est 1000 s.
  4. Les îles Pd ont été approximées par des grappes tridimensionnelles. Le taux de croissance d'un germe est donné par une loi de puissance du temps de dépôt  $D(t) = D_0 t^p$  [54], avec  $0.33 < p < 0.55$  [57], où  $p$  est le facteur de croissance.
  5. Les valeurs de la diffusion de surface  $D_s$  ont été calculées à partir de l'équation (II- 33).
  6. La diffusion des atomes adsorbés  $X_s$  est limitée par la désorption. Par conséquent, leurs valeurs sont calculées par l'équation (II-39).
  7. La coalescence de deux nuclei en contact dans un nucleus peut être décrite par un temps constant :  $\tau_c = 0.2 (R^4/B)$  [58], où  $R$  est le rayon des sphères de coalescence et  $B$  le parameter de coalescence.
  8. L'aire couverte ( $A$ ), le nombre d'atomes présente à la surface ( $N$ ) et le coefficient de condensation ( $\alpha_c$ ) sont des combinaisons de densité de clusters et de la taille moyenne.
  9. Les paramètres d'entrée sont : la vitesse de nucléation, la vitesse de croissance, la durée de vie moyenne ( $\tau$ ), la distance de répétition de la surface ( $a_0$ ), la longueur de diffusion ( $X_s$ ), l'énergie libre de surface ( $\gamma$ ), le volume atomique de Pd ,les énergies d' activation et de diffusion ( $E_a$ ) et ( $E_d$ ).
- Les programmes développés dans ce travail sont présentés dans l'annexe.

## REFERENCES

- [1] M. Volmer et A. Weber, Z. Physik. Chem., 119 (1925) 277.
- [2] R. Kaischew et I.N. Steeranski, Z. Physik. Chem., Abt B 26 (1934) 317.
- [3] R. Becker et W. Doring, Ann. Physik., 24 (1935) 719.
- [4] L. Farkas, Z. Physik. Chem., 125 (1927) 236.
- [5] R. Kaischew, Bull. Acad. Bulg. Sci., Série Physique 2 (1951) 191.
- [6] M. Volmer et H. Flood, Z. Physik. Chem., Abt. A 170 (1934) 273.
- [7] C. F. Powel, proc. Roy. Soc., Ser. A 119 (1928) 553.
- [8] B. Mutaftschiev et V. Platikanov, C. R. Acad. Bulg. Sci., 14 (1961) 695.
- [9] R. Gindt et R. Kern, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 69 (1964) 124.
- [10] D. Turnbull, J. appl. Physics, 21 (1950) 1022.
- [11] L. Yang, M. T. Simnad et G. M. Pound, Acta Met., 2 (1954) 470
- [12] H. Wegener, Z. Phys. , 139 (1954) 464.
- [13] R. Kaischew et B. Mutaftschiev, Z. Phys. Chem., 204 (1955) 334.
- [14] S. Toshev et B. Mutaftschiev, Electrochem. Acta 9 (1964) 1023.
- [15] R. Kaischew et B. Mutaftschiev, Electrochem. Acta 10 (1965) 643.
- [16] R. C. Tolman, J. Chem. Physics, 16(1948) 758.
- [17] J. Lothe et G. M. Pound, J. Chem. Physics, 36 (1962) 2080.
- [18] G. A. Bassett, 4<sup>e</sup> Congrès International de Microscopie électronique, Berlin, Septembre 1985.
- [19] G. A. Bassett, Phil. Mag., 3 (1985) 1042.
- [20] G. Grange, R. Landers et B. Mutaftschiev, Surf. Sci., 54 (1969) 317.
- [21] G. Grange, R. Landers et B. Mutaftschiev, Surf. Sci., 54 (1976) 445.
- [22] H. Bethge, Phys. Stat. Sol., 2 (1962) 3.
- [23] H. Bethge, Phys. Stat. Sol., 2 (1962) 775.
- [24] H. Bethge, Proc. Int. Conf. Cryst. Growth, Boston, Suppl. J. Phys. Chem. Of Solids, Pergamon Press, Oxford (1967) 623.

- [25] C. Chapon, Thèse de Spécialité, Marseille 1970.
- [26] J. Serna et L. Bru, Surf. Sci., 12 (1968) 369.
- [27] H. Bethge, proc. 4<sup>th</sup> Europ. Conf. Electron. Microsc., Rome 1968, Vol. 1 p 273.
- [28] L. Bachmann, W. H. orr, T. N. Rhodin et B. M. Siegel, J. Appl. Phys., 31 (1960) 1485.
- [29] G. R. Heinning, Appl. Phys. Letters, 4 (1964) 52.
- [30] J. G. Allpress, J. V. Sanders, Phil. Mag. 9. 100 (1964) 645 .
- [31] B. Mutaftschiev, J. Zell et Y. Dusausoy, 4<sup>th</sup> Europ. Conf. Electron. Microsc., Rome 1968, p 519.
- [32] B. K. Chakraverty et G. M. Pound, Proc. Dayton Intern. Conf. On condensation and evaporation, Gordon and Breach, New York, 1963.
- [33] L. Yang, C. E. Birchenall, G. M. Pound et M.T. Simnad, Acta Metal., 2 (1954) 462.
- [34] G. Zinsmeister, . Vacuum., 16 (1966) 529.
- [35] D. Walton, J. Chem. Phys., 37 (1962) 2182.
- [36] C. R. Henry and C. Chapon, Surf.Sci, 156 (1985) 952.
- [37] W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frans. Roy. Soc, A243 ( 1951) 299.
- [38] M. J. Stowell. Phil. Mag , 26 (1972) 349.
- [39] J. L. Robins, Rhodin, T.N.. Surf. Sci, 2 (1964) 346.
- [40] C. Henry, Cryst. Res. Technol, 33 (1998) 1119.
- [41] M. Meunier, C. Henry. Surf. Sci, 307 (1994).
- [42] F. Gimenez, C. Chapon, C. Henry, J. Chem, 22 (1998) 1289.
- [43] Haas, G., et al. Phys. Rev. B, 61 (2000) 11105.
- [44] J. A. Venables, J. H. Harding, J. Cryst. Growth, 211 (2000) 27.
- [45] K. Højrup-Hansen, S. Ferrero, C. Henry. Appl. Surf. Sci, 226 (2004) 167.
- [46] G. Zinsmeister, Thin Solid Films, 4 (1969) 363.
- [47] V. J. Halpern, Appl. Phys , 40 (1969) 4627.
- [48]. R.A. J. Sigsbee, Appl. Phys, 42 (1971) 3904.
- [49] B. Lewis, Surf. Sci , 21 (1970) 273.
- [50] J. A. Venables, Phil. Mag, 27 (1973) 697.
- [51] B. Lewis Rees, G. Phil. Mag, 29 (1974) 1253.
- [52] Kashchiev, D. Thin Solid Films, 55 (1978) 399.
- [53] D. Kashchiev, Phys. Status Solidi, (a) 64 (1981) 715.
- [54] C. Henry, M. Meunier, Vacuum , 50 (1998) 157.
- [55] V.N.E. Robinson et J. I. Robins. Thin Solid Films , 20 (1974) 155.

[56] J. J. Metois, M. Gauch, A. Masson et R. Kern, Thin solid films, 11 (1972) 205.

[57] C. Chapon, C. R. Henry, et A. Chemam, Surf. Sci, 162 (1985) 747.

[58] F.A. Nichols, et W. W. Mullins, J. Appl. Phys, 36 (1965) 1826.

**Chapitre III :**

**Résultats Et**

**Interprétations**

### III. Résultats et interprétations

#### Introduction

Nucléation, croissance cristalline et migration de nanoparticules déposées sur la surface des oxydes minces sont très importants dans divers domaines d'application [1-5]. Dans nombre de ces applications, l'uniformité de la nucléation, diffusion de surface des ad-atomes, croissance des cristallites et l'environnement local contribue directement à l'application performance. En conséquence, un certain nombre d'études ont été menées sur la cinétique de formation des métaux sur des surfaces des oxydes [6-10].

Le modèle final du matériau déposé habituellement dépend de la nature de surface, et exerce une marque influence sur les caractéristiques de la nucléation et la diffusion des cristallites [11]. Les études empiriques et théoriques sur la nucléation et la croissance du métal sur les monocristaux ont été effectués pour clarifier, comment la présence de défauts affecte le processus de nucléation [12-17]. De l'autre main, le taux de formation de cristallites sur des surfaces parfaites est gouverné par la nucléation aléatoire [6, 18]. De plus, lorsque deux îles entrent en contact avec un compact île peut résulter et ce phénomène est défini comme la coalescence des cristallites. Les étapes élémentaires de cette processus ne sont pas claires. Bien que les mécanismes sur le niveau microscopique qui contrôle les processus de nucléation, croissance et coalescence des films sont maintenant assez bien compris, les étapes détaillées de ces processus ont besoin clarification.

Le présent chapitre décrit les résultats de l'étude in situ de la cinétique décrivant la formation du système Pd / couche mince de surface MgO (100) obtenue en appliquant des programmes développés sur la base du langage de Fortran. Dans un premier temps, une tentative a été faite pour estimer l'effet du temps et de température sur la densité de cristallites et étudié la cinétique de la croissance et de la coalescence des îlots. Dans un second stade, ce chapitre est consacré à l'étude de quelques paramètres liés au processus de migration des îles tel que la couverture de surface ( $A$ ), coefficient de diffusion de surface ( $D_s$ ) et le paramètre de coalescence ( $B$ ) dans le but de justifier le mécanisme de coalescence. Dans la dernière partie, nous avons interprété les résultats obtenus pour vérifier la fiabilité de nos résultats théoriques.

## III.1. Résultats

### III.1. 1. Cinétique de formation du Pd/ couche mince de MgO(100)

Les expériences numériques de nucléation consistent à déposer sur un support à température donnée, sous un flux constant, des quantités croissantes de palladium. La figure III. 1 montre les variations du nombre de germes par unité de surface ( $n$ ) en fonction du temps d'exposition  $10 \text{ s} \leq t \leq 1000 \text{ s}$ , pour des températures de substrat différents allant de 573 K à 1073 K et un flux constant de palladium  $1.10^{13} \text{ atomes cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

D'après nos premiers résultats TEM obtenus avec le même système, les observations suivantes ont émergé. Avec un temps de dépôt croissant, la densité de cristallites ou de germes ( $n$ ) augmente d'abord indiquant le régime de nucléation. Il atteint ensuite un plateau confirmant l'apparition de l'étape de croissance et finalement diminue lorsque la coalescence des cristallites croissants commence [6]. Le même comportement a été observé dans ce travail, le schéma général de la densité de cristallites est constitué de trois étapes, à savoir la nucléation, la croissance et la coalescence.

Pour des températures de  $T_s = 573 \text{ K}$  et  $673 \text{ K}$ , la densité de cristallites croît rapidement après 10 à 70 s ( tableau III. 1) en raison de la grande énergie d'adsorption pour l'adotome Pd qui caractérise l'étape de nucléation, jusqu'à un plateau (densité de saturation) correspondant à  $n_s = 3.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ,  $1.6.10^{12} \text{ cm}^{-2}$  respectivement.

Nous voyons sur la même figure, qu'à 573 K, à partir de 50 s, nous avons déjà atteint la densité à saturation, ce qui implique que la vitesse de nucléation (obtenue sur les courbes cinétiques par la pente à l'origine) est plus grande qu'à 673 K.

Un comportement similaire pour les restes températures du substrat (allant de 773 K à 1073 K) jusqu'à la coalescence se produit, la densité de cristallites diminue. Ce mécanisme se produit plus rapidement lorsque la température augmente.

Il est important de noter que la densité diminue lorsque la température de substrat est élevée.

$T_s$ (K)	<i>densité de cristallites à</i> 10 (s)	<i>densité de cristallites à</i> 70 (s)	<i>la densité de cristallites à</i> $\tau_c$ (s)
573	9.39305E11	3.02867E12	Pas de coalescence
673	4.85012E11	1.56386E12	Pas de coalescence
773	2.97145E11	9.58107E11	<b>9.80843E11</b>
873	2.03673E11	6.56717E11	<b>6.71283E11</b>
973	1.50874E11	4.86474E11	<b>4.98060E11</b>
1073	1.18191E11	3.81093E11	<b>3.90260E11</b>

*Tableau III. 1. la densité de cristallites ( $cm^{-2}$ ) est calculé à différentes températures du substrat (K) et des temps de depot (s).*

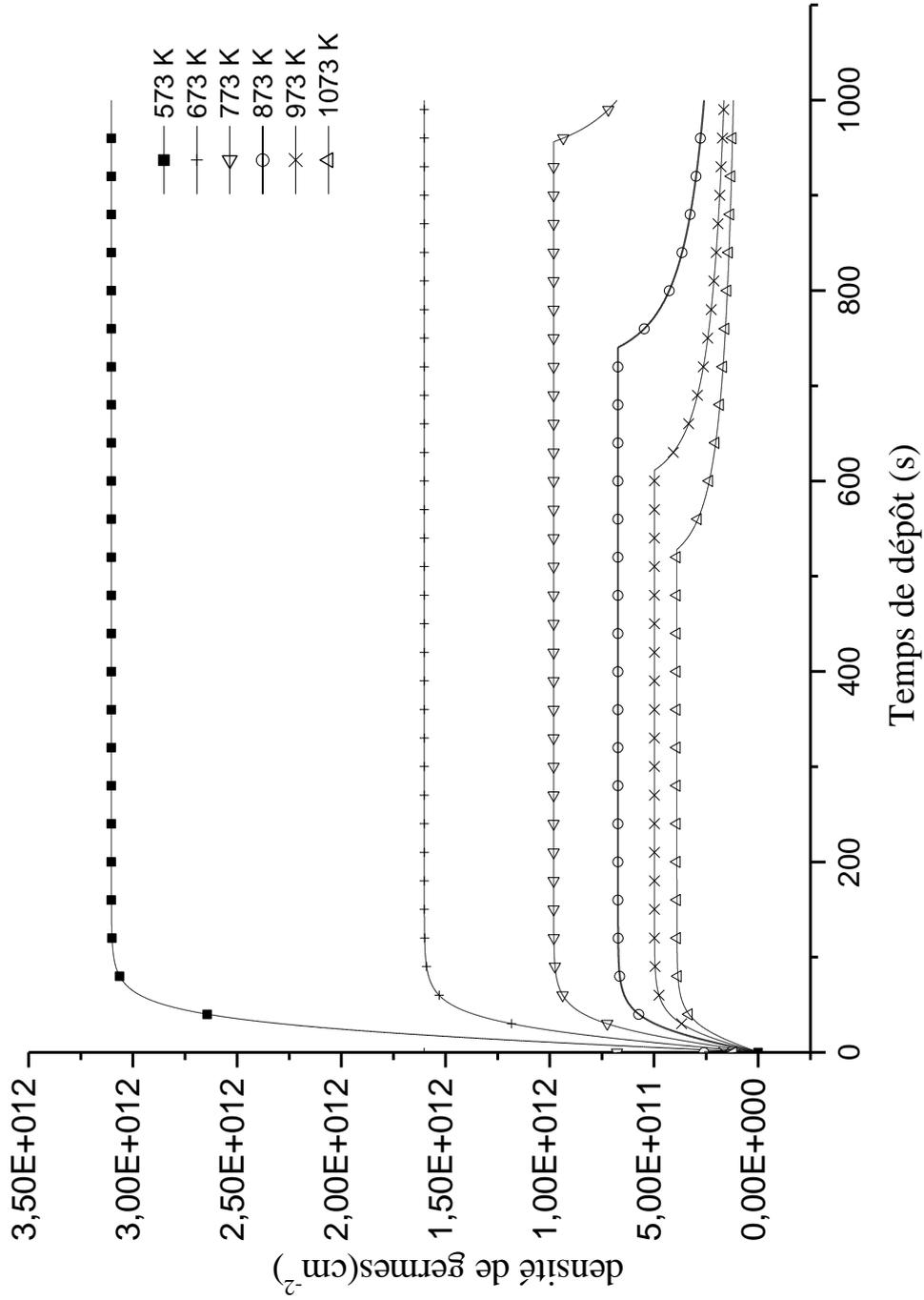


Figure. III. 1. La variation du nombre de cristallites par unité de surface,  $n$ , en fonction du temps d'exposition pour différentes températures

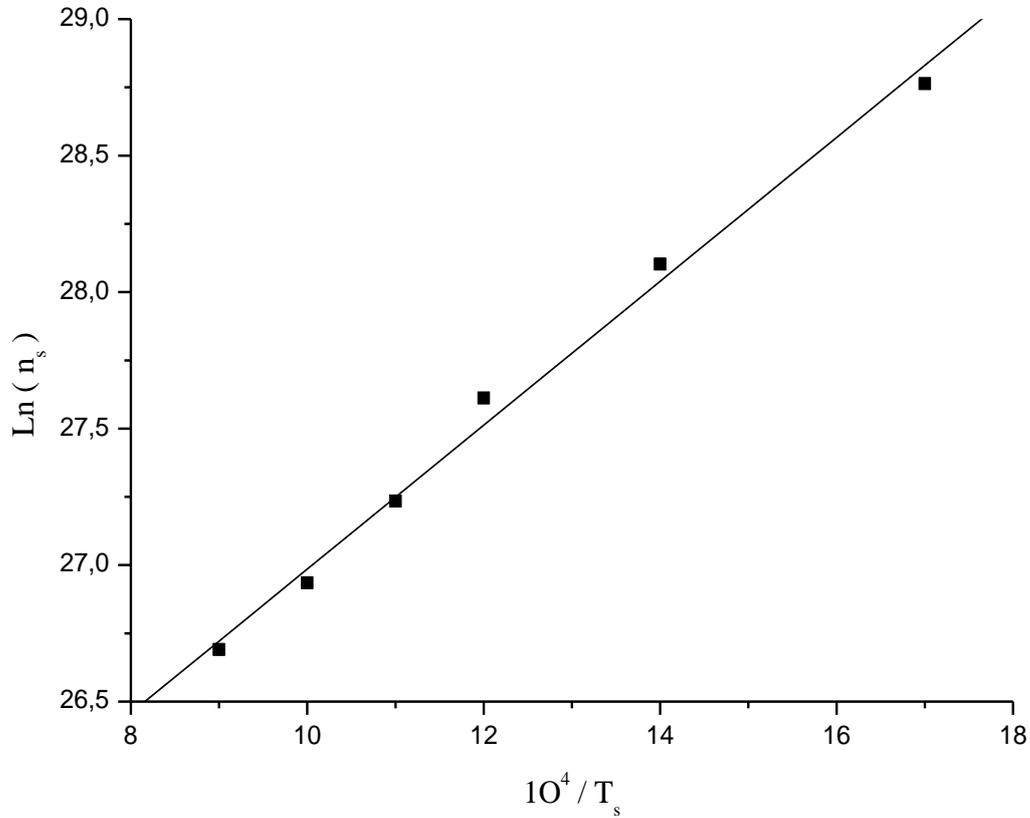


Figure. III. 02. Diagramme d'Arrhenius de la variation de la densité à saturation ( $n_s$ ) en fonction de la température du substrat ( $T_s$ ).

Dans la figure. III. 02, la densité de saturation est tracée dans un diagramme d'Arrhenius, se place sur une droite. Nous pouvons donc exprimer les variations de la densité à saturation avec la température suivant la loi empirique par l'équation:

$$n_s = B_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{K \cdot T_s}\right) \quad (\text{III-1})$$

Quand l'énergie d'activation  $E$  est égale à  $0,22 \pm 0,05$  eV et  $B_0$  le terme préexponentiel est égal  $3,63 \cdot 10^{10}$  cm<sup>-2</sup> [6]. Nous montrons que la densité à saturation augmente lorsque la température du substrat diminue.

Les valeurs de  $n_s$  pour un flux de palladium  $1,1 \cdot 10^{13}$  atomes cm<sup>-2</sup>. s<sup>-1</sup> à différentes températures sont donnés dans le tableau. III. 2. Ce comportement est en accord avec une récente étude par AFM sur le système Ag / MgO [19] et Au / MgO (100) [20] .

$T_s$ (K)	573	673	773	873	973	1073
$n_s$ (cm <sup>-2</sup> )	3,10299E12	1,60223E12	7,1932E11	2,63849E11	1,66255E11	1,20339E11

Tableau III. 2. La densité à saturation ( $n_s$ ) en fonction de la température du substrat.

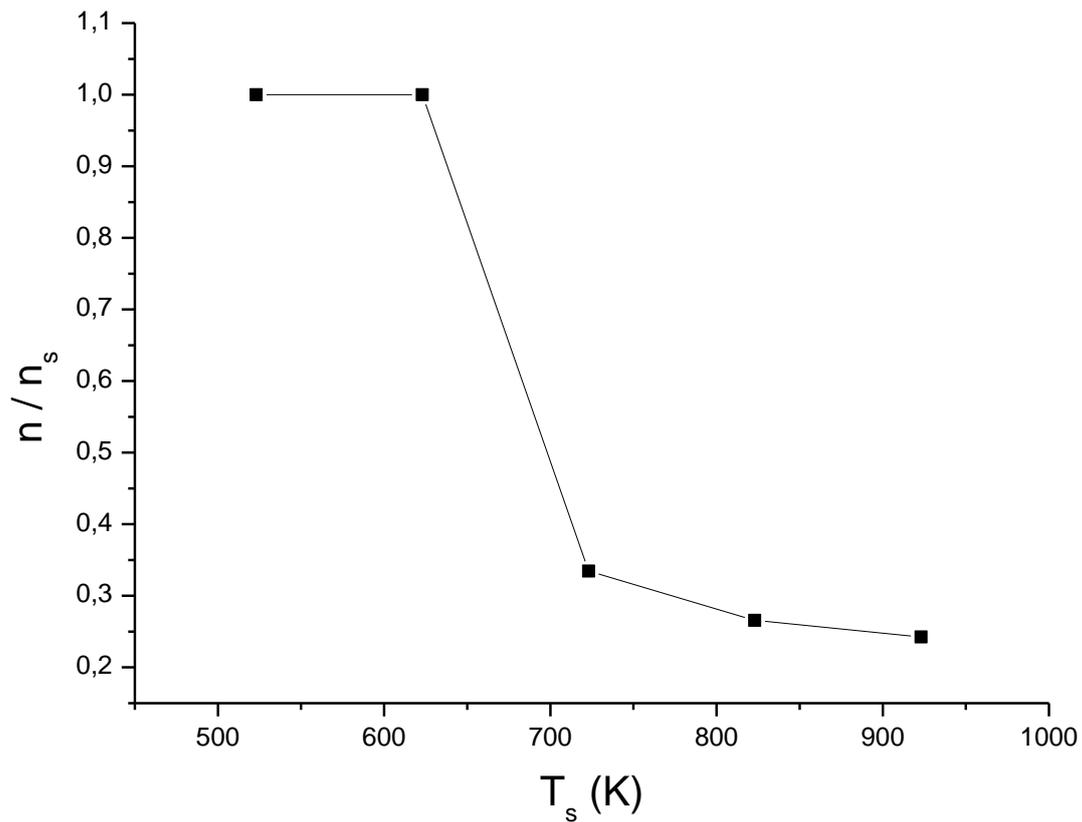


Figure. III. 3. Cinétique de croissance de Pd / MgO (100).

Les données calculées décrivant la cinétique de la croissance des cristallites est représentée dans la figure. III. 3. Au premier stade de dépôt de température (500-623 K), le rapport  $n/n_s$  reste constant sur une durée limitée. Avec l'augmentation de la température, on observe dramatique changement au-dessus de 623 K. Le rapport diminue brusquement à environ 0,33 à 723 K et enfin arrive à une valeur de 0,22 à 923 K.

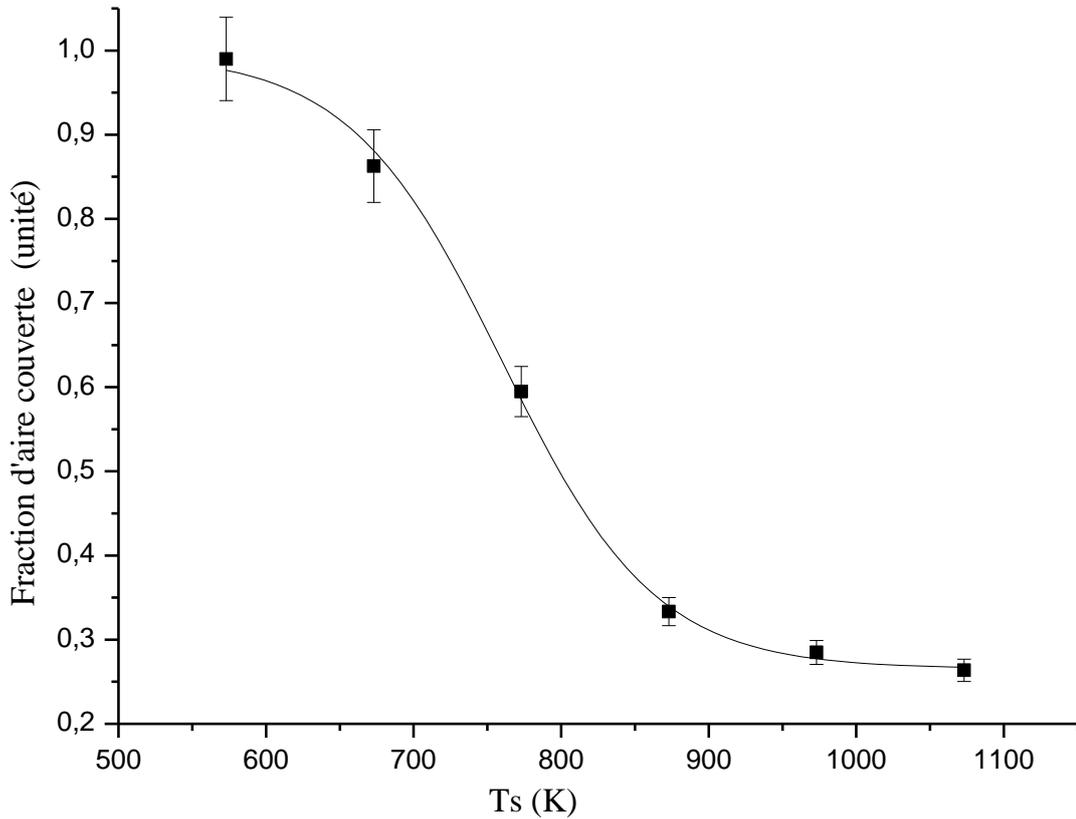


Figure. III. 4. Variation de la fraction d'aire couverte ( $A$ ) en fonction de la température de substrat avec temps de dépôt 1000 s.

La figure. III. 4 montre la variation de la fraction d'aire couverte ( $A$ ) en fonction de la température de substrat avec un temps d'exposition de 1000 s, obtenus dans une gamme de 573 K-1073 K. Nous voyons ce que la fraction de surface couverte diminue lorsque la température de dépôt augmente. Les valeurs de ( $A$ ) à différentes températures avec un temps d'exposition (1000 s), pour un flux de palladium  $1,1 \cdot 10^{13}$  atomes  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , sont données dans le tableau. III. 3.

$T_s$ (K)	573	673	773	873	973	1073
A (unité)	0,9803	0,8627	0,5948	0,3332	0,2848	0,2636

Tableau. III. 3. La fraction d'aire couverte  $A$ (unité) obtenus à différentes températures de substrat (K) avec un temps de depot de 1000 s.

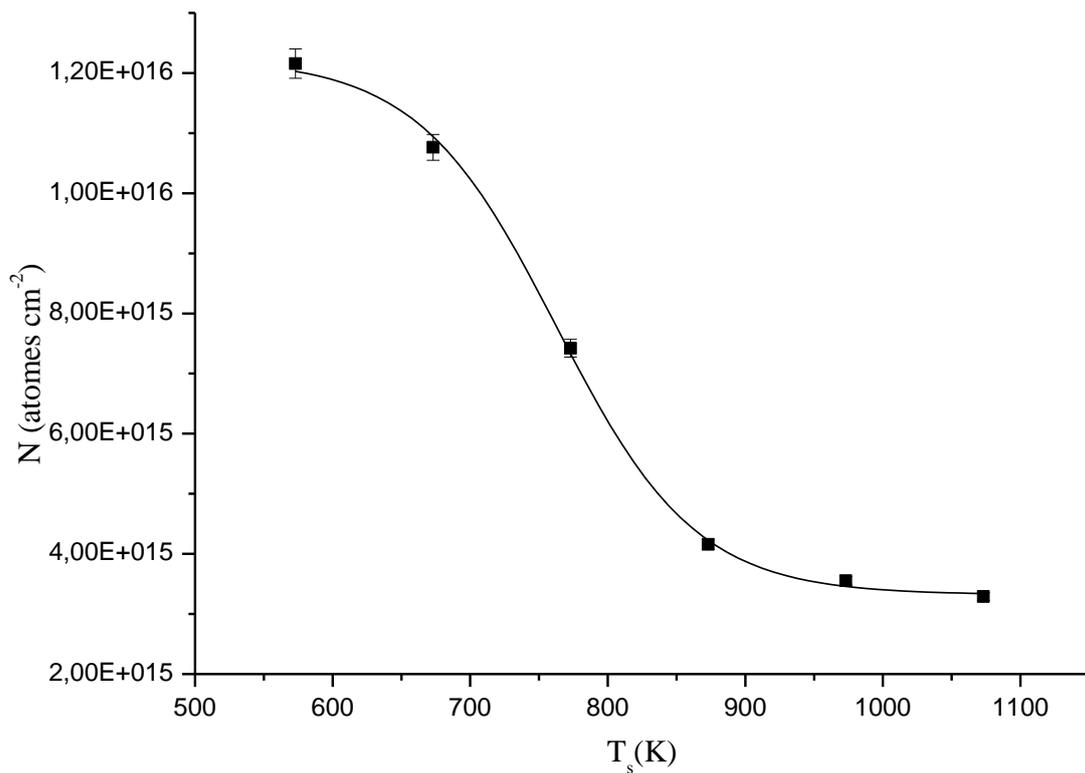


Figure. III. 5. Dépendance de la quantité totale d'atomes ( $N$ ) en fonction de la température de substrat (K) avec un temps de depot de 1000 s.

La figure. III. 5 montre la dépendance de la quantité totale d'atomes  $N$ , par unité de surface, présente dans les germes en fonction de la température de substrat obtenue dans les mêmes conditions. Un comportement similaire est observé comme dans le cas d'aire couverte. Nous voyons que la température du substrat diminue, la quantité de la matière augmente.

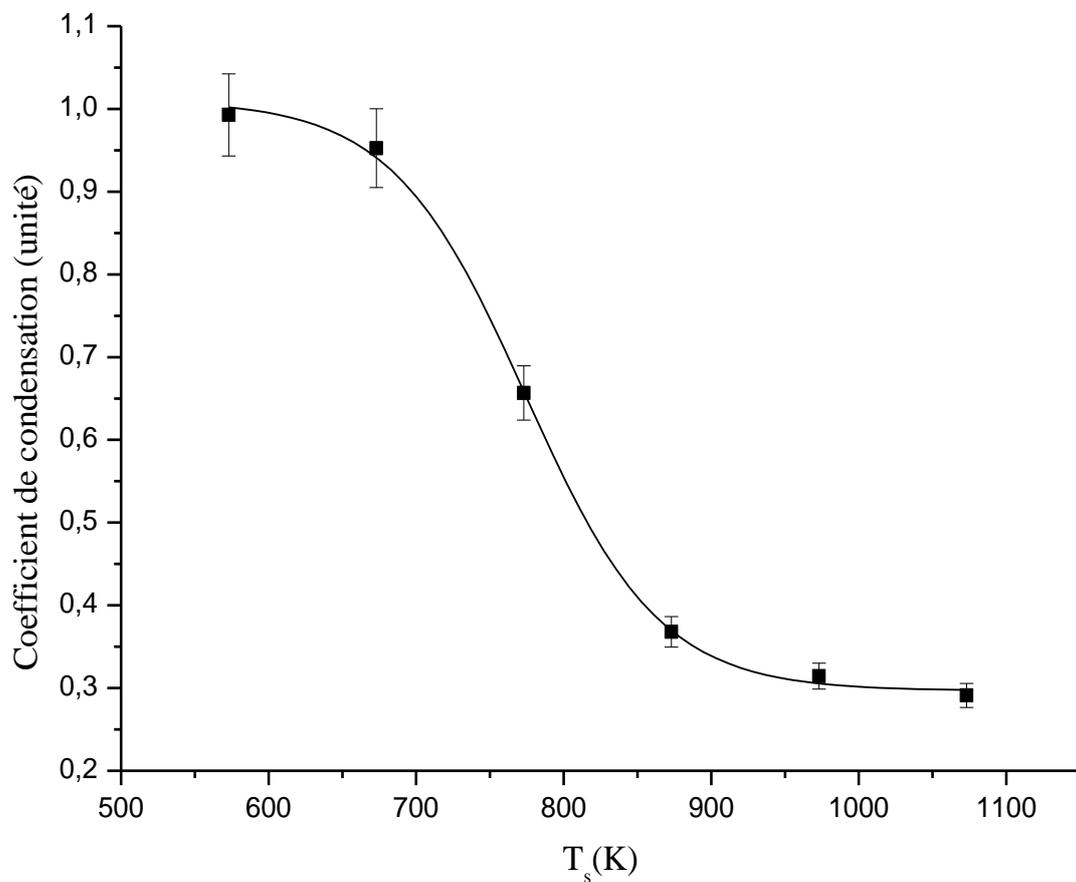


Figure. III. 6. Variation de coefficient de condensation ( $\alpha_c$ ) en fonction de la température de substrat.

À partir de la quantité d'atomes de palladium présente à la surface, on peut calculer le coefficient de condensation. Leurs variations en fonction de la température de substrat sont représentées sur la figure. III. 6. Dans cette gamme de températures, nous observons que le coefficient de condensation est toujours inférieur à l'unité s'implique que nous avons dans le régime de la condensation incomplète.

### III. 1. 2. Mécanismes de nucléation et de croissance cristallites

Maintenant, lorsqu'on concentre sur le régime de nucléation et de croissance uniquement. Nous avons étudié la variation de diamètre moyen, la quantité de la matière et le coefficient de condensation on fonction du temps.

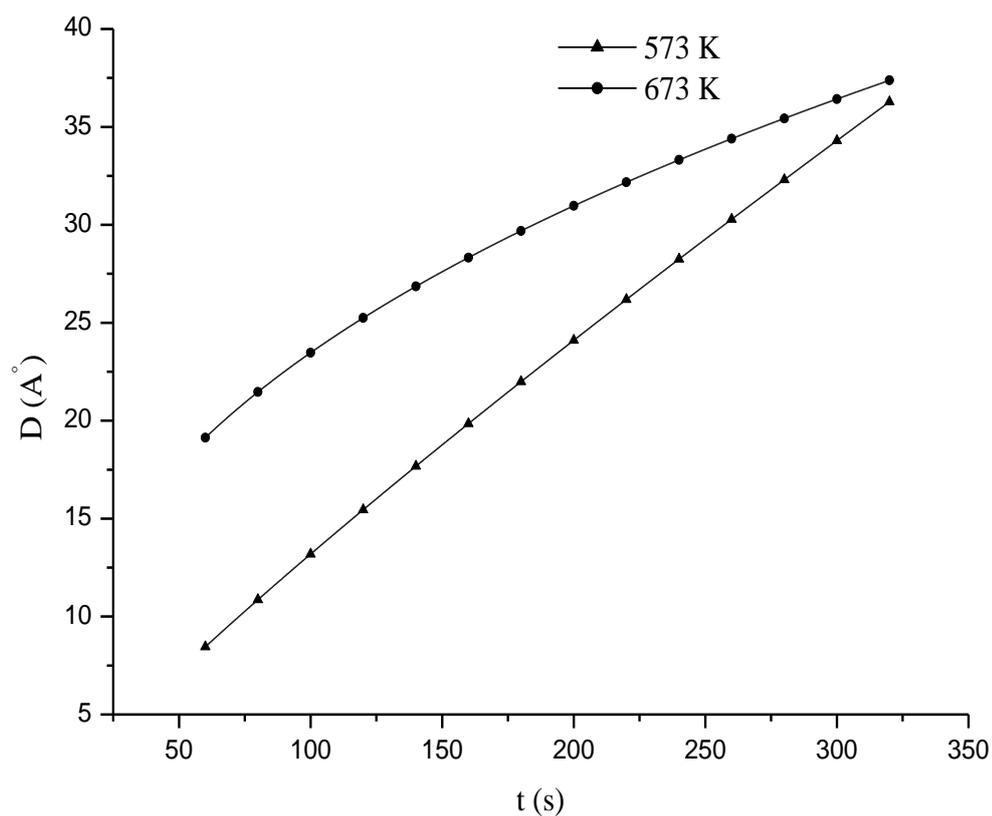


Figure. III. 7. Variation de diamètre moyen on fonction du temps à 573 K et 673 K.

Les figures. (III. 7, III. 8 et III. 9) montrent ces variations respectivement. Pour une température de substrat égale à 573 K et un temps d'exposition de 300 s, on observe que le diamètre moyen,  $D$  varie en  $t^{0.4}$  et  $t^{0.8}$  à 673 K et 573 K respectivement.

A 673 K la taille moyenne des germes varie entre 20 et 38 Å pour 60 s  $\leq t \leq 300$  s et à 573 K, elle varie entre 8 et 35 Å pour 60 s  $\leq t \leq 300$  s.

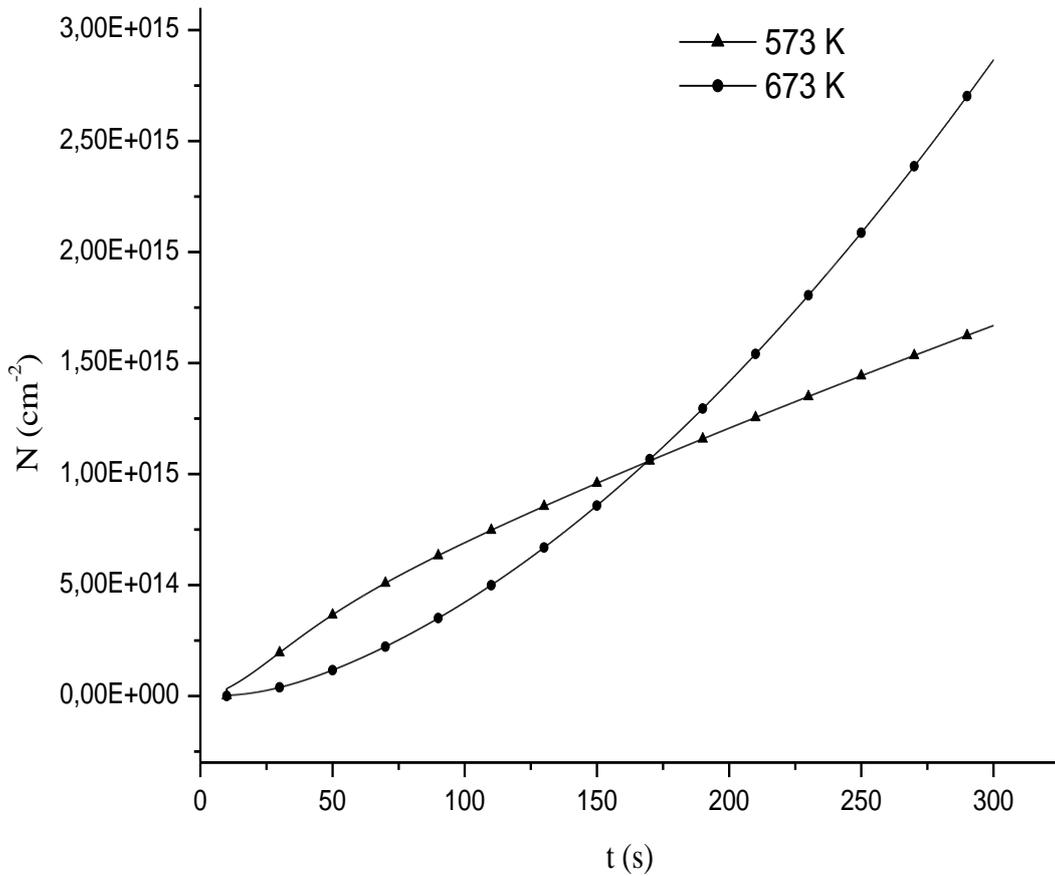


Figure. III. 8. Variation de la quantité de la matière on fonction du temps à 573 K et 673 K.

Dans la figure. III. 8, nous voyons que la quantité de matière varie environ comme  $t^2$  à 573 K pour  $60 \text{ s} < t < 180 \text{ s}$  et à 673 K pour  $10 \text{ s} < t < 40 \text{ s}$ . A 673 K et pour  $60 \text{ s} < t < 300 \text{ s}$ , N varie en comme  $t^{1.5}$ .

Pour la figure. III. 9, nous observons que le coefficient de condensation croit avec le temps jusqu'à atteindre plateau situé autour de la valeur 0,4 pour t supérieur à 60 s à 673 K. Pour  $T_s = 573 \text{ K}$ , le coefficient de condensation croit plus rapidement qu'à 673 K mais avec un certain retard. Cependant dans l'intervalle de temps exploré  $60 \text{ s} < t < 180 \text{ s}$ , le coefficient de condensation, à 573 K ne dépasse pas le plateau observé à 673 K.

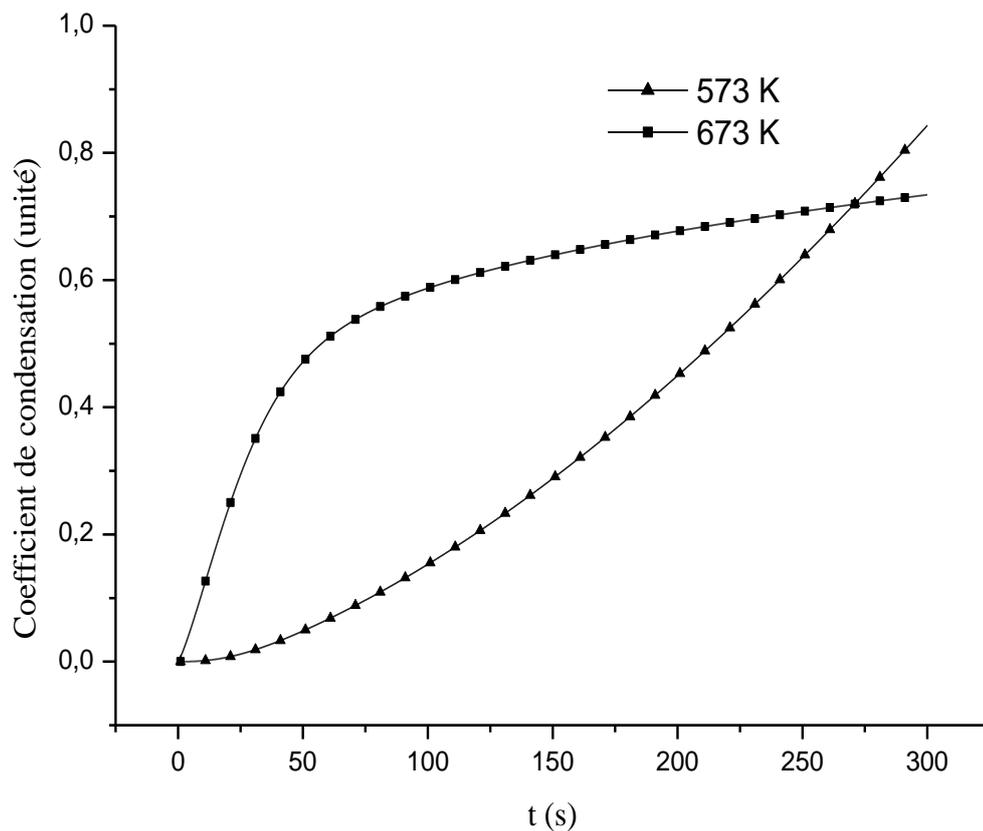


Figure. III. 9. Variation de coefficient de condensation on fonction du temps à 573 K et 673 K.

III. 1. 3. paramètres lié au mécanisme de coalescence

L'étendue de la couverture en fonction du temps d'exposition pour différentes valeurs de  $T_s$  est représentée en figure. III. 10.

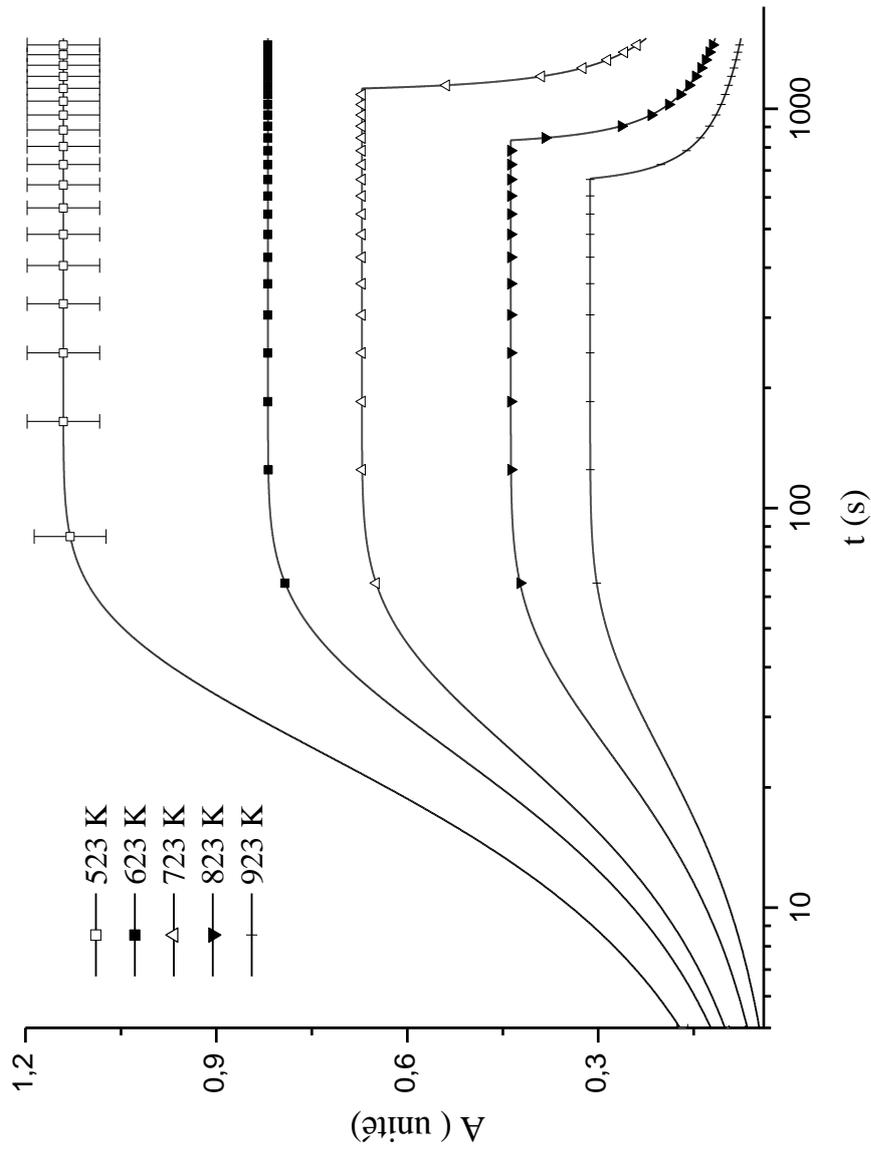


Figure. III. 10. La couverture de surface en fonction du temps pour différentes valeurs de  $T_s$ .

Aux faibles valeurs de  $t$  (s) la fraction d'aire couverte ( $A$ ) est directement proportionnelle à l'intervalle de temps jusqu'à ce que la phase de croissance soit atteinte. Après, il reste presque constant.

Enfin, chez de  $T_s$  allant de 723 À 923 K,  $A$  diminue en indiquant l'apparition de coalescence. On peut aussi facilement voir que la couverture de surface diminue à mesure que la température augmente.

Les figures. (III. 11 et III. 12) montrent les variations de coefficient de diffusion de surface ( $D_s$ ) et le paramètre de coalescence ( $B$ ), en fonction de température de substrat ( $T_s$ ), obtenu dans les mêmes conditions.

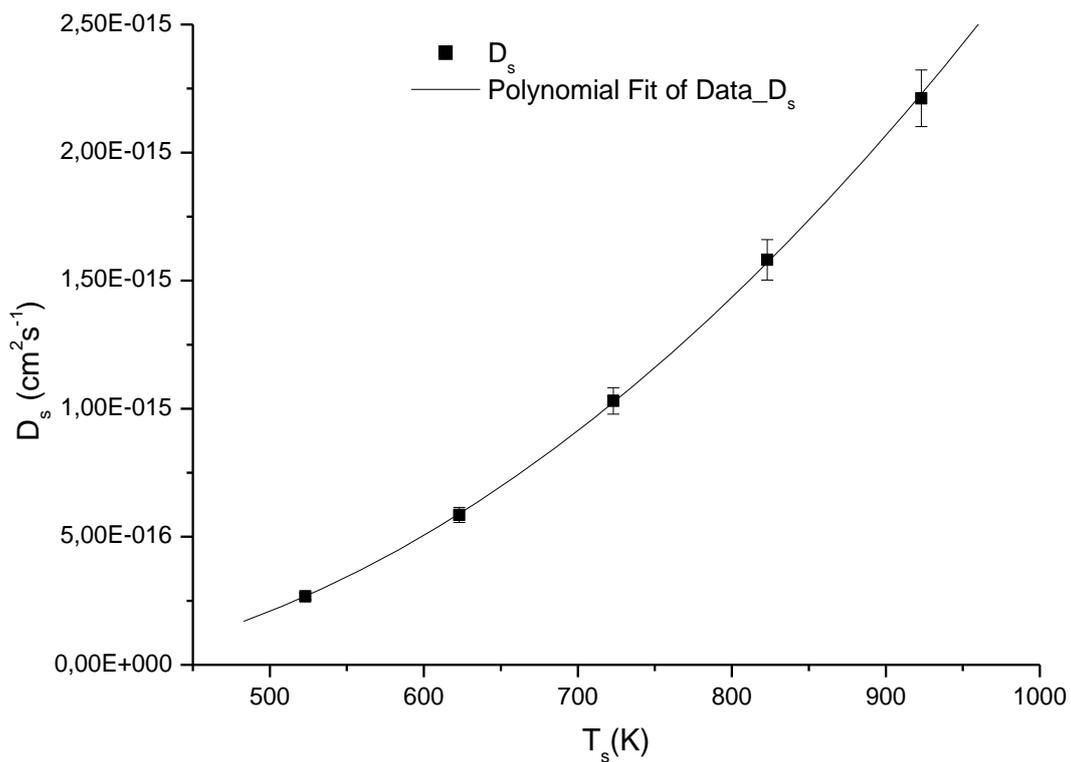


Figure. III. 11. Variation de Coefficient de diffusion de surface en fonction de la température du substrat.

Nous voyons un comportement inverse est observé que la fraction de surface couverte et la quantité de matière, c'est-à-dire que  $D_s$  et  $B$  proportionnelles directement avec l'augmentation de la température de substrat. La raison en est que le rayon de cercle, dans lequel le centre de masse de l'île peut se déplacer, est augmenté avec la température.

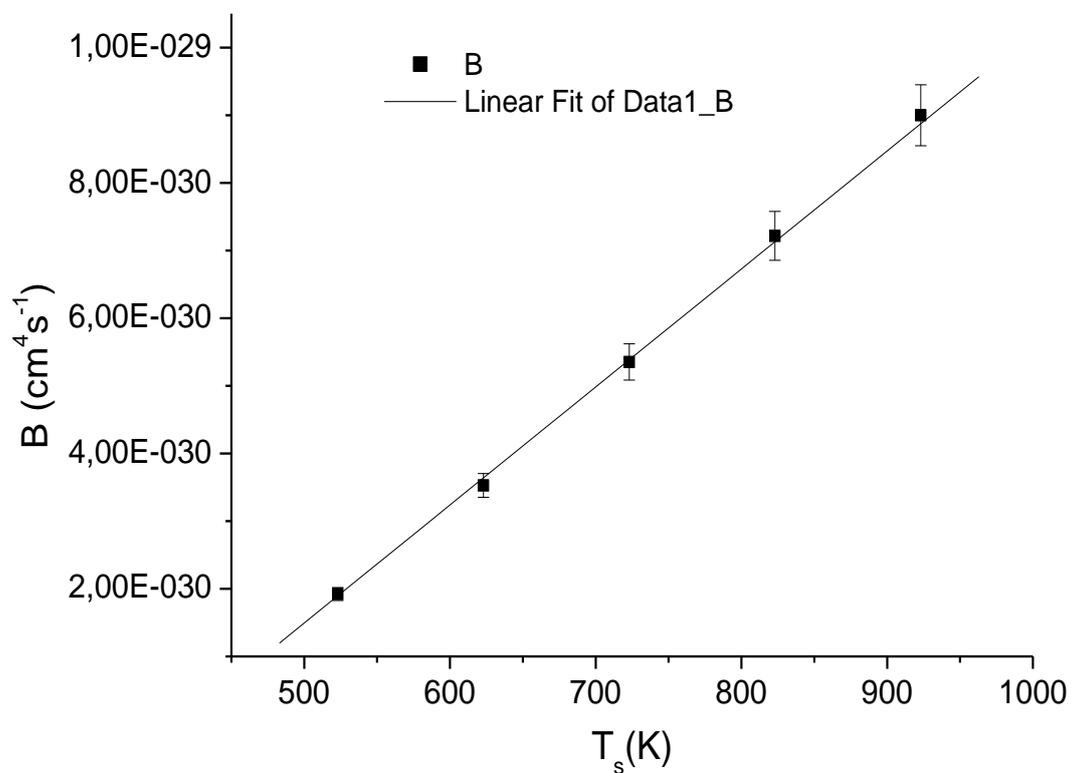


Figure. III. 12. Variation de paramètre de coalescence  $B$  en fonction de la température du substrat.

## III. 2. Interprétation

### III. 2. 1. Comparaison avec des travaux similaires

Le travail présenté ici a été lancé sur la base de quelques observations intéressantes faites au cours des études sur la formation de Pd sur une couche mince de MgO. Avant d'aborder l'interprétation de nos résultats théoriques, nous allons comparer nos principaux résultats avec des travaux expérimentaux sur le même système ou bien sur des systèmes similaires.

La principale étude comparative avec que nous avons faite a été réalisée par l'équipe de C.Henry sur le système Au/MgO(100) [20], étudié in situ par microscopie à force atomique (AFM). Leur support est un monocristal de MgO clivé, in situ sous azote sec. Au cours du dépôt du cristal est maintenu à une température constante (473, 673 ou 873 K) et exposé à un flux atomique constant égale  $1.10^{13}$  atomes  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Pour une température de substrat de 873 K, ils obtiennent une densité de germe de l'ordre de  $1,5.10^{11} - 5.10^{11} \text{ cm}^{-2}$  et à partir d'un temps de l'ordre de 750 s, le mécanisme de coalescence a été clairement observé dans la courbe qui représente la variation de la densité de germe on fonction de temps. Lorsqu'on compare les valeurs de la densité de germe qui ont été obtenues pour une température de 873 K avec nos résultats, nous l'avons trouvée du même ordre ( $2.10^{11} - 6.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) [50] et la coalescence se produit avec un peu de retard en raison de la nature du système étudié. Le tableau. III. 4. résume les travaux concernant le système Au/MgO. Les grandeurs caractéristiques de ce système sont donc assez voisines de celles du Pd/MgO.

M. Meunier et al ont également effectuait des mesures de densité de germes de palladium sur des monocristaux de MgO(100) étudié in situ par la spectroscopie d'électron Auger [12]. Pour une température de substrat 523 K, le travail donne une densité maximale de germe égale à  $4.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Le même système est étudié in situ par hélium [21], à 563 K permet une densité  $1,8.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Dans le cas des faces (001), sur des substrats à air clivé à 673 K, permet une densité de germe d'environ  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , qui était du même ordre de ce travail

et d'environ 10 fois plus élevée que ce qui a été mesuré dans le travail de H. Fornander et al [22]. Le tableau. III. 5. présente les principaux résultats obtenus sur le système Pd/MgO.

Le travail de G. Haas et al [23] étudié in situ par la spectroscopie à force atomique indique que la cinétique de nucléation régies par les défauts ponctuels. Ils ont obtenu que la plus grande densité de germe est d'environ de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  à 500 K. Lorsque la température a été augmentée la densité de germes a été diminuée jusqu'à  $10^{11}$  à une température de 800 K, très comparable à la valeur observée dans la présente étude à 873 K [50].

En ce qui concerne le système Pd /  $\text{TiO}_2(110)$ , le travail de M. J. J. Jak et al [24] sur des substrats avec défaut élevé étudié par le microscope à effet tunnel, pour une température de substrat égale à 672 K, la densité de germes est environ de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  qui est 10 fois plus élevée que ce qui a été calculé à 673 K dans le présent travail. Cette différence pour rait être due à une plus grande densité de défaut dans la première étude.

L'étude comparative de la nucléation et de croissance pour certains métaux (Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au) sur des substrats minces de carbone amorphe et de  $\text{SiO}_2$  [25], à des températures allant jusqu'à 723 K, la condensation des métaux était généralement complète, sauf pour Au et Ag sur  $\text{SiO}_2$ . Sur  $\text{SiO}_2$  tous les métaux condensés finement des particules dispersées, et leurs densités saturées par coalescence dans la gamme  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . La cinétique de nucléation et de croissance pourraient être bien monté par le modèle atomistique, avec des dimères stables, et la diffusion de surface de seulement monomères, avec des énergies d'activation de l'ordre de 1 eV. Sur a-C, Ir, Pt, Rh et au suppose même une plus forte densité de germes. En revanche, pour Pd, Ag, Ni et Cu sur un-C, les densités de germes ont diminué de plus d'un ordre de grandeur, et proche de la saturation bien avant la coalescence.

Au/MgO(111)	Au/MgO(100)	Au/MgO(100)	Au/MgO(100)	Au/MgO(100)	Au/MgO(100)	Au/MgO(100)	Systèmes
Clivage par Bombardement électronique	Clivage par Bombardement électronique	Clivage à L'aire	Clivage à L'aire	Clivage à L'aire	Clivage à L'aire	Clivage en ultravide	Préparation du substrat
473	298	423	613	653	653	653	Ts (K)
$2 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{13}$	$\sim 10^{14}$	$\sim 10^{12}$	$1 \cdot 10^{13}$	$9 \cdot 10^{11}$		F ( $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )
$1,5 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{12}$	/	$3 \cdot 10^{11}$	$3,5 \cdot 10^{11}$		n ( $\text{cm}^{-2}$ )
/	15	20	/	/	/		D ( $\text{Å}^\circ$ )
/	10	16					A (%)
0,3	1		1				$R_c$
Non	Non	Oui		Non	Non	Non	coalescence
[29]	[29]	[28]	[27]	[26]	[26]	[26]	Référence

Tableau. III. 4. résultats obtenus sur le système Au/MgO.

Pd/MgO(100)	Pd/MgO(100)	Pd/MgO(100)	Pd/MgO(100)	Pd/MgO(111)	Pd/MgO(100)	Systèmes
Couches épitaxiales exposées à l'air	Couches épitaxiales	Clivage à L'aire	Clivage par Bombardement électronique	Clivage par Bombardement électronique	Clivage par Bombardement électronique	Préparation du substrat
773	673	573	293	293	293	T <sub>s</sub> (K)
1,1.10 <sup>13</sup>	1,1.10 <sup>13</sup>	~10 <sup>15</sup>	3.10 <sup>13</sup>	3.10 <sup>13</sup>	3.10 <sup>13</sup>	F (cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
1,8.10 <sup>12</sup>	1,6.10 <sup>12</sup>	5.10 <sup>12</sup>	2.10 <sup>12</sup>	2.10 <sup>12</sup>	6.10 <sup>12</sup>	n (cm <sup>-2</sup> )
22,4	24,7	23	25	25	15	D (A°)
7,3	6,2	21	10	10	11	A (%)
0,31	0,37	/	0,3	0,3	0,2	φ <sub>c</sub>
Non	Non	Oui	Non	Non	Oui	coalescence
[6]	[6]	[31]	[30]	[30]	[30]	Référence

Tableau. III. 5. résultats obtenus sur le système Pd/MgO

### III. 2. 2. Densité de germes en fonction du temps

De notre précédent résultat expérimental sur ce système, les courbes du premier taux de nucléation indiquent un mécanisme de nucléation aléatoire.

La théorie de ce processus de nucléation est représentée par les équations cinétiques de Zinsmeister [32].

Robinson et Robins [33] ont donné des solutions analytiques en deux cas limites, basses et hautes températures.

Pour les basses températures, c'est le domaine de la condensation complète (le coefficient de condensation est supérieur à l'unité), la densité de germes en fonction du temps est donnée par :

$$n = n'_s \left( 1 - e^{-t/\tau_s} \right)^{1/3} \quad (\text{III-2})$$

Pour les hautes températures, c'est le domaine de la condensation incomplète (le coefficient de condensation est inférieur à 1), la densité est alors :

$$n = n_s \tanh(t/\tau) \quad (\text{III-3})$$

Dans cette étude, on a concentré sur le régime de condensation incomplète, les courbes calculées pour la première étape avec le modèle de nucléation aléatoire [33] convient bien avec les résultats expérimentaux illustrant les dépendances temporelles de densité de cristallites [6, 20] (régime de nucléation figure. III. 1).

À la deuxième étape, les courbes montrent un plateau. L'apparence du plateau indique que la densité de la particule a atteint une valeur maximale à la fin de régime de nucléation, il s'agit la densité à saturation qui caractérise une croissance de Volmer Weber. La valeur de saturation de la densité est l'un d' importants paramètres déterminant le mode de croissance de couches minces qui peut avoir une influence perceptible sur les propriétés physico-chimiques des dépôts obtenus [34].

La densité des particules reste constante avec le temps, mais une croissance supplémentaire spontanée des particules peut continuer en raison de l'ajout d'ad-atomes au cristallites .

Au stade de coalescence, Le meilleur ajustement des courbes illustrant la période de coalescence peut être obtenue lorsque le modèle de diffusion de cristallite est appliqué [35]. Ce model suppose que les germes peuvent également se développer via une séquence d'événements de coalescence. Cela nécessite que les îles soient mobiles. L'élément clé de ce modèle est le coefficient de diffusion du cristallite constant et, en particulier, sa dépendance de taille. Cette dépendance de taille sera déterminée par le mécanisme réel responsable du mouvement des îles. Les cristallites tridimensionnels se déplacent en raison de la diffusion aléatoire des adatoms de palladium sur la surface des cristallites. Un saut d'un adatome entraînera un petit déplacement du centre de masse de particule, et par conséquent, beaucoup de ces sauts font que le cristallite se diffuse. Ce mouvement est similaire à celui de Morgenstern et al. [36] et Khare et al. [37]. Si  $n$  adatoms sautent  $\nu$  fois par seconde sur une distance  $a$ , le centre de masse d'un groupe d'atomes  $s$  saute  $n$  fois par seconde sur une distance  $a/s$ . La constante de diffusion  $D$  des adatoms sur la surface du cristallite est donnée par  $\nu a^2$ , et pour la constante de diffusion  $D_c$ , il en résulte que  $D_c = Dn/s^2$ . Cependant, à la surface d'une particule hémisphérique, tous les sauts des adatoms ne sont pas parallèles au substrat, et la composante des sauts perpendiculaire à la surface du substrat ne contribue pas à un déplacement latéral du centre de masse de cristallite. En prenant cela en compte, l'intégration à la surface pour un germe hémisphérique donnent:

$$D_c = \frac{3 \Omega^2 \rho D}{\pi r^4} \quad (\text{III-4})$$

Dans cette équation,  $\rho$  est la densité d'adatom à la surface de germe. Cette dépendance  $1/r^4$  est en accord avec un résultat obtenu pour la diffusion des pores dans les solides [38]. Bien que  $\rho$  soit la densité d'adatome sur la surface de cristallite et non sur le substrat, elle dépend de la même manière du rayon de courbure de germe . Avec  $\rho_\infty$  est la densité d'adatome sur une surface plane. Nous obtenons une expression est de la forme :

$$\rho_r = \rho_\infty \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{rKT}\right) \quad (\text{III-5})$$

Si nous utilisons cette dépendance [Eqs. (III-4) et (III-5)] de la constante de diffusion sur la taille, nous pouvons calculer la diminution de la densité de germes à partir de la fréquence des

collisions binaires. Les collisions entre les cristallites de volume  $s'$  et  $s - s'$  entraînent une augmentation du nombre de germes métalliques de taille  $s$ , et les collisions entre une particule de taille  $s$  et toute autre particules entraîneront une diminution du nombre de germes de taille  $s$  [39,40]. Cela peut être écrit comme:

$$\frac{\partial f(s,t)}{\partial t} = \int_0^s D_c s' f(s',t) f(s-s',t) ds' - \int_0^\infty [D_c(s) + D_c(s')] f(s,t) f(s',t) ds' \quad (\text{III-6})$$

Avec cette équation, il est possible de calculer l'évolution de la densité de germe et la distribution de taille similaire au calcul pour la maturation d'Ostwald. Pour les particules hémisphérique  $s = (2/3) \pi r^3$ .

Si la concentration en adatome  $\rho$  est indépendante de  $r$ , c'est-à-dire que  $r$  est grand, la taille moyenne des cristallites va augmenter et la densité des germes va diminuer en fonction de ce qui suit [35] :

$$r = r_s (1 + t/\tau)^{1/m}, \quad \text{avec } m = 7 \quad (\text{III-7})$$

$$n = n_s (1 + t/\tau)^{-3/m}, \quad \text{avec } m = 7 \quad (\text{III-8})$$

Dans ce cas, un comportement de mise à l'échelle est également attendu [39], mais la forme de la distribution de taille sera différente de celle de la maturation d'Ostwald. Par conséquent, la distribution de taille peut être l'outil permettant de faire la distinction entre les deux modèles.

En conséquence, il peut être postulé que le mécanisme de coalescence est régi par la diffusion du cristallite. Les éléments-clés de ce modèle sont des îles mobiles migrent sur la surface en raison de diffusion aléatoire des ad-atomes de palladium. Ce comportement suggère le premier rôle des cristallite dans la coalescence dynamique.

### III. 2. 3. Densité de germes à saturation

La figure. III. 2 montre que la densité à saturation croît quand la température de substrat diminue est en accord avec la théorie de la nucléation aléatoire. Le comportement linéaire de la courbe d'Arrhénius observée pour la dépendance en température de la densité de saturation a été également trouvé dans le cas de Ag sur Air-clivé MgO ( 1 0 0 ) [ 19 ] , Au sur MgO ( 1 0 0 ) [ 20 ] et de nos précédente études par TEM [6] sur le même système.

### III. 2. 4. Croissance de cristallites

Comme le montre la figure.III. 3, le scénario de croissance comprend deux étapes: une croissance de germes à une densité quasi constante et s'ensuit une coalescence des particules.

La densité maximale des cristallites se trouve dans la gamme de  $(4,74.10^{12}) - (5.10^{11})$   $\text{cm}^{-2}$  jusqu'à déposition de température 623 K, la coalescence se produit et caractérisé par réduire les valeurs de la densité de germes. Il convient de noter que la densité de germes diminue lorsque la température augmente et la coalescence se produit lorsque la température du substrat est élevée.

Des figures. (III. 4, III. 5 et III. 6), le même comportement a été observé lorsque la variation d'aire couverte ( $A$ ), du nombre d'atomes présente à la surface ( $N$ ) et le coefficient de condensation ( $\alpha_c$ ) sont des combinaisons de densité de germes et de la taille moyenne obtenues à partir des équations suivantes :

$$A = n \frac{\pi D^2}{4} \quad (\text{III-9})$$

$$N = n \frac{\pi D^3}{12} \quad (\text{III-10})$$

$$\alpha_c = n \frac{\pi D^3}{12 R T} \quad (\text{III-11})$$

Comme indiqué dans la dernière section, la densité de germes ( $n$ ) diminue lorsque la température du substrat augmente en raison de l'accroissement de la mobilité des ad-atomes [13]. En outre, nous avons supposé que ( $D$ ) est relativement constant au-dessus de déposition de température de 673 K avec une faible erreur ( $\Delta D / D = 11\%$ ). En conséquence,  $A$ ,  $N$  et  $\alpha_c$  diminue avec l'augmentation de la température et cette diminution est plus prononcée lorsque la coalescence se produit. Ce comportement est en accord avec le taux de croissance des particules dans le cas de la théorie de nucléation aléatoire [41].

De la figure. III. 7 représente la variation de la taille moyenne de cristallites en fonction du temps, pour une température du substrat de 673 K, nous avons trouvé une variation de la forme  $D \propto t^{0.4}$ . Nous avons remarqué que cette dépendance était proche de celle en  $t^{0.5}$  observée sur le system Au/NaCl [42] et déterminée théoriquement par Schmeisser [42] par la théorie de Zinsmeister [32]. À 573 K nous avons vu que les diamètres des germes sont toujours plus petits que ceux des germes obtenus à 673 K mais avec une vitesse de croissance plus grand, ce fait tend à montrer que les cristallites ont des formes plates à 573 K.

De la figure.III. 8 représente les variations de la quantité de la matière en fonction du temps, pour des températures de 573 K et 673 K, nous avons trouvé des variations de la forme  $N \propto t^2$  et  $\alpha \propto t^{1.5}$ . Ce résultat théorique est en bon accord avec les mesures expérimentales [6].

De la figure. III. 9 représente les variations de coefficient de condensation en fonction du temps, pour la température 673 K,  $\alpha_c$  est augmenté avec le temps dans l'intervalle de nucléation et atteint le plateau au début du temps de croissance. Pour 573 K,  $\alpha_c$  croit plus rapidement mais pour les deux températures  $\alpha_c$  reste toujours inférieur à un. Ce résultat montre que nous avons dans le régime de condensation incomplète et les germes croissent de façon tridimensionnelle.

## III. 2. 5. Paramètres lié aux mécanismes de coalescence et migration de germes

### III. 2. 5. 1. Coalescence de cristallites

La coalescence de cristallites sur un support est un phénomène actuellement bien admis. Pendant la croissance du film, les îles se développent toujours en raison du dépôt de matériau. Quand deux îles touchent, ils se fondent rapidement dans une plus grande île compacte. Le mouvement aléatoire des îles sur du substrat résulte dans la soi-disant mobilité coalescence (coalescence dynamique) [43].

Il est observé que les cristallites de plus de 50 atomes de métal peuvent se diffuser sur des plans à faible indice d'une surface métallique. Les mécanismes atomiques pour tenir compte de ce phénomène ne sont pas clairs. De nombreux processus ont été proposés qui pourraient être impliqués dans la motion de grands cristallites tels qu'interfaces de glisse, mouvement des dislocations, diffusion le long des arêtes du particules, l'évaporation des atomes et la condensation ainsi que les processus atomiques en cristallites [44].

L'un des paramètres cruciaux qui peuvent être attirés expliquer le phénomène de coalescence est la couverture de surface. Cela peut être défini comme la surface de contact de la demi-sphère en cercle [12], est donné par l'équation (III-9).

Le mécanisme de coalescence qui peut être attendu à une telle faible valeur de couverture de surface est la migration des îles en surface, avant le mécanisme des îles immobiles dans lequel la coalescence se produit à haute valeur de la couverture de surface lorsque les îles se touchent (coalescence statique) [45].

Comme le montre la figure. III. 10, plus que la température est élevée, plus le degré de couverture abaissé. La coalescence qui fonctionne à faible valeur de couverture de surface implique la migration des îles sur la surface. Cette migration aboutit à la coalescence

dynamique précédant le processus de formation des îles immobiles. De plus, pendant la coalescence, les îles peuvent augmenter leur taille pour diminuer la densité de l'île [46].

Les expérimentateurs ont observé que la dépendance de la densité des îles en fonction la taille du cristallite est moins évidente à un régime ultérieur de dépôt [46, 47, 48]. En conséquence, la diminution de l'étendue de la couverture est plus prononcée lors de régime de coalescence. Ce résultat confirme que le comportement des particules de Pd sur des couches minces MgO(100) est préféré le mécanisme de coalescence mobile.

### III. 2. 5. 2. Migration de cristallites

La densité de germes augmente d'abord jusqu'à un plateau. Ensuite, il reste une certaine période de temps à une valeur presque constante ou diminue lentement lorsque le régime de saturation est suivi du stade de coalescence [43].

Ce phénomène 'explique par les processus de diffusion de l'atome de surface et la migration des îles en surface [47]. Ces processus sont inclus dans ce travail et déterminés par les paramètres ( $B$ ) et ( $D_s$ ) respectivement, sont donnés par:

$$B = \frac{\gamma \Omega^{4/3} D_s}{K T_s} \quad \text{avec} \quad D_s = X_s^2 / \tau. \quad (\text{III-12})$$

Le mécanisme de la migration des îles dans ce calcul est principalement régi par le paramètre ( $B$ ), qui est défini comme le rayon du cercle dans lequel le centre de masse de l'île peut se déplacer.

À des valeurs plus élevées de  $B$  la coalescence (coalescence rapide) [47] se produit à des valeurs plus faibles du temps de dépôt.

Les valeurs dérivées de  $B$  de la figure.III. 12, ( $10^{-30} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1} < B < 10^{-29} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$ ), ne sont pas assez élevés. On peut ainsi déduire que la coalescence de la densité de l'île ne peut être ignorée même aux premiers stades du temps de dépôt.

Les valeurs de  $B$  obtenues démontrent que la période de la croissance des cristallites se caractérise par une coalescence lente [49].

## REFERENCES

- [1] C. R. Henry, Surf. Sci. Rep., 31 (1998) 235.
- [2] C. T. Campbell, Surf. Sci. Rep., 27 (1997) 1.
- [3] M. Valden, X. Lai, et D. W. Goodman, Science, 281 (1998) 1647.
- [4] M. Moseler, H. Hakkinen, et U. Landman, Phys. Rev. Lett., 89 (2002) 176103.
- [5] T. H. Lee, et R. M. Dickson, Proc. Natl. Acad. Sci. USA., 100 (2003) 3043.
- [6] C. Chapon, C.R. Henry, et A. Chemam, Surf. Sci., 162 (1985) 747.
- [7] C. Stiehler, P. Yi, W. D. Schneider, P. Koskinen, H. Hakkinen, N. Nilius, et H. Freund, J., Phys.Rev. B, 88 (2013) 115415.
- [8] X. Shao, C. Yi, W. D. Schneider, N. Nilius, et H. J. Freund, J. Phys. Chem. C, 116 (2012) 17980.
- [9] H.F. Wang, H. Ariga, R. Dowler, M. Sterrer, et H.J. Freund, J. Catal., 286 (2012), 1.
- [10] H.J. Freund, M. Heyde, N. Nilius, S. Schauer mann, S. Shaikhutdinov, et M., Sterrer, J. Catal., 308 (2013) 154.
- [11] J. Carrey, J. L. Maurice, F. Petroff, et A. Vaures, Surf. Sci., 504 (2002) 75.
- [12] C. Goyhenex, M. Meunier, et C. R. Henry, Surf. Sci., 350 (1996) 103.
- [13] L. Xu, C. T. Campbell, H. Jonson, et G. Henkelman, Surf. Sci., 601 (2007) 3133.
- [14] J. A. Venables, et J. H. Harding, J. Cryst. Growth, 211 (2000) 27.
- [15] C. R. Henry, et M Meunier, Vacuum, 50 (1998) 157.
- [16] L. Giordano, C. D. Valentin, G. Pacchioni, et J. Goniakowski, J. Chem. Phys., 309 (2005) 41.
- [17] S. Siculo, et G. Pacchioni, Surf. Sci., 602 (2008) 2801.
- [18] G. Renaud, AIP Conf. Proc., 748 (2005) 63.
- [19] A. Menck, PhD Thesis, Lausanne, Switzerland: Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne, 1998.
- [20] K. H. Hansen, S. Ferrero, et C. R. Henry, Appl. Surf. Sci., 226 (2004) 167.
- [21] C. R. Henry, M. Meunier, Materials Science and Engineering , A217/218 (1996) 239.
- [22] H. Fornander, L. Hultman, J. Birch, J.E. Sundgren, Journal of Crystal Growth, 186 (1998) 189.

- [23] G. Haas, A. Menck, H. Brune, and J. V. Barth, *Physical Review B* ,61 (1999) 16.
- [24] M. J. J. Jak, C. Konstapel, A. Van Kreuningen, J. Chrost, J. Verhoeven, et J.W.M. Frenken, *Surf. Sci.*, 474 (2001) 28.
- [25] A. A. Schmidt, H. Eggers, K. Herwig, et R. Anton, *Surf. Sci.*, 349 (1996) 301.
- [26] J. L. Robin et T. N. Rodin, *surf. Sci.*, 2 (1964) 346.
- [27] T. Gotoh, S. Hirasawa et Kinoshita, *thin. Solid. films*, 87 (1982) 385.
- [28] Y. Shigeta et K. Maki, *japan J. Appl. Phys*, 18 (1979) 71.
- [29] J. J. Metois, K. Heinemann et H. Poppa, *thin. Solid. films*, 41 (1977) 197.
- [30] K. Heinemann, T. Osaka, H. Poppa et M. Avalos Borja, *J.Catal* , 83 (1983) 61.
- [31] A. Chemam, Rapport de D. E. A., Marseille (1983).
- [32] G. Zinsmeister, *Vacuum*, 16 (1966) 529.
- [33] J. L. Robin et T. N. Rodin, *Thin Solid Films*, 20 (1974) 155.
- [34] J. A. Venables, *Surf. Sci.*, 299 (1994) 798.
- [35] D. Kashchiev, *Surf. Sci.*, 55 (1976) 477.
- [36] K. Morgenstern, G. Rosenfeld, B. Poelsema, G. Comsa, *Phys. Rev. Lett*, 74 (1995) 2058.
- [37] S.V. Khare, N.C. Bartelt, T.L. Einstein, *Phys. Rev. Lett*, 75 (1995) 2148.
- [38] E. E. Gruber, *J. Appl. Phys.* 38 ( 1967 ) 243.
- [39] D. Kandel, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 4238.
- [40] E. Ruckenstein, B. Pulvermacher, *J. Catal*, 29 (1973) 224.
- [41] M. Harsdorff, *Thin Solid Films*, 1 (1982).
- [42] H. Schmeisser, *Thin Solid Films*, 83(1982) 83.
- [43] S. Stoyanov , D.Kashchiev , *Topics in Materials Science*, North-Holland Publication Comp, 7 (1981) 71.
- [44] S. A. Kukushkin, A.V. Osipov, *Solid State Phys.* 36 (1994) 1258.
- [45] M. C. Bartelt, J.W.Evans, *Surf. Sci.*, 314 (1994) 229.
- [46] Q.Y. Zhang, et P. K. Chu, *Surf. Coat. Technol.*, 158 (2002) 247.
- [47] A. Galdikas, *Surf. Sci.* 600 (2006) 2705.
- [48] J. Sillanpaa, I. T. Koponen et N. Gronbech-Jensen, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 184( 2001) 523.
- [49] J. Carrey, et J. L. Maurice, *Phys. Rev. B.* 65 (2002) 205.
- [50] F. Baara, A. Chemam, *Kinetics and Catalysis.*, 58 (2017) 409.

### Conclusion Générale

Ce travail a été guidé par double objectif. Tout d'abord, nous avons étudié en détail les mécanismes microscopiques de la cinétique de formation d'un catalyseur modèle dispersé : Pd / couche mince de surface MgO (100). Une tentative a été faite pour estimer l'effet du temps et de la température sur la densité des germes et la cinétique de la croissance et de coalescence des cristallites. Enfin, nous avons étudié quelques paramètres liés au processus de migration des îlots qui sont la couverture de surface ( $A$ ), coefficient de diffusion de surface ( $D_s$ ) et le paramètre de coalescence ( $B$ ) dans le but de justifier le mécanisme de coalescence.

Les expériences numériques de nucléation consistent à déposer sur un support des quantités croissantes de palladium sous un flux constant de palladium  $1.10^{13}$  atomes  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , avec un temps d'exposition  $10 \text{ s} \leq t \leq 1000 \text{ s}$ , pour des températures de substrat différents allant de 573 K à 1073 K.

La principale caractéristique des courbes de la cinétique de nucléation de Pd / couche mince de MgO suit un schéma général consistant de trois étapes: nucléation, croissance et coalescence. On observe que la variation de la densité insulaire le temps atteint la saturation. Dans certains cas, la densité des germes diminue lentement après la fin du régime de saturation. Il est déterminé que la densité de saturation obéit à une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 0,22 eV comme paramètre d'ajustement. Les données calculées décrivant la cinétique de la croissance des cristallites montrent que la coalescence de germes est observée au-dessus de 623 K.

A partir de nombre de germes de palladium ( $n$ ) présent à la surface, nous avons calculé la dépendance de la fraction d'aire couverte ( $A$ ), la quantité totale d'atomes ( $N$ ) et le coefficient de condensation ( $\alpha_c$ ) en fonction de la température et de temps de dépôts. Il résulte qu'  $A$ ,  $N$  et  $\alpha_c$  diminue avec l'augmentation de la température et cette diminution est plus prononcée lorsque la coalescence se produit. Les valeurs de ( $\alpha_c$ ) montrent que nous avons dans le régime de condensation incomplète et les germes croissent de façon tridimensionnelle.

La densité des germes augmente d'abord jusqu'à un plateau. Ensuite, il reste une certaine période de temps à une valeur presque constante ou diminue lentement lorsque le régime de saturation est suivi du stade de coalescence.

Ce phénomène 'explique par les processus de diffusion de l'atome de surface et la migration des îlots en surface [23]. Ces processus sont inclus dans ce travail et déterminés par les paramètres  $A, B$  et  $D_s$ . Les valeurs obtenues démontrent que la période de croissance des cristallites est caractérisée par une coalescence lente. Le mécanisme de coalescence qui est opératoire à de faibles valeurs de couverture de surface implique mobilité des îlots en surface.

Cette simulation est en progrès pour vérifier que les courbes calculées pour la première étape avec le modèle de nucléation aléatoire [26] convient bien avec les résultats expérimentaux illustrant les dépendances temporelles de densité de germes. Le meilleur ajustement des courbes illustrant la période de coalescence peut être obtenu lorsque le modèle de diffusion de cristallite est appliqué [33]. La coalescence se produit réellement à une étape ultérieure de dépôt et le mécanisme de la coalescence mobile joue un rôle décisif dans la formation de cristallites dans le système Pd / couche mince de MgO.

## ANNEXE

**1/ Le programme développé pour calculer la densité cristallite on fonction du temps à des températures fixes est :**

```
program cluster density
  integer i,L,j,Ts
  parameter (L=100)
  double precision K,Ed,B,Ds,times,t,n,dt,tau,r,D0,tcoea
  double precision e,Bii,gama,omega,nu,gamam,Tm,ns
  dt=10.d0 ! le pas de temps s
  e=1.6d-19 ! charge d'un electron C
  K=1.381d-23 ! constante de Boltzman J/Kelvin
  Ed=0.22d0 ! Energie d'activation eV
  B=3.63d10 ! le terme préexponentiel 1/cm*cm
  D0=3.50d-14 ! le terme préexponentiel 1/cm*cm
  times=31.68d0 ! le temps de séjours s
  omega=14.7d-24 !le volume atomique de pd en cm
  gamam=1.5d-4 !surface energy at melting point j/cm2
  nu=1.6d15
  j=1
  do Ts=573,1073,100
  do i=1,L !la variation de temps s
  ns=B*exp(Ed*e/(k*Ts)) !la densité à saturation 1/cm*cm
  Ds=D0*exp(-Ed*e/(k*Ts)) !la densité à saturation 1/cm*cm
  Bii=Ds*gamam*omega*omega*nu/(K*Ts) !parameter
  tcoea=0.2d0*r**4/Bii

  if (t.ge.tcoea) then
    n=ns*((1+((t-tcoea)/times))**(-3.0d0/7.0d0))
  else
    n=ns*dtanh(t/times)
  endif
  if(t.eq.tcoea) then
    n=ns
  endif

  t=i*dt
  write(90+j,*)t,n
  enddo
  write(*,*)j,Ts,n,tcoea
  j=j+1
  enddo
end
```

**2/ Le programme de la densité à saturation :**

```
program saturation density
  integer i,L,j,Ts
  double precision K,Ea,B,ns,times,t,n,dt,danh
```

```

double precision e
dt=0.01d0 ! le pas de temps s
e=1.6d-19 ! charge d'un electron C
K=1.381d-23 ! constante de Boltzman J/Kelvin
Ea=0.22d0 ! Energie d'activation eV
B=3.63d10 ! le terme préexponentiel 1/cm*cm
times=31.68d0 ! le temps de séjours s

do Ts=573,1073,100!la variation de la temperature k
ns=B*exp(Ea*e/(k*Ts)) !la densité à saturation 1/cm*cm

write(11,*) 1/Ts,ns
enddo

end

```

### 3/ Programme d'aire couverte

```

program aire couvertes
integer i,L,j,Ts
parameter (L=100000)
double precision K,Ed,B,Ds,times,t,n,dt,tau,r,D0,tcoea
double precision e,Bii,gama,omega,nu,gamam,Tm,ns,A,D,dtanh
dt=0.01d0 ! le pas de temps s
e=1.6d-19 ! charge d'un electron C
K=1.381d-23 ! constante de Boltzman J/Kelvin
Ed=0.22d0 ! Energie d'activation eV
B=3.63d10
!dt=0.001d0 ! le pas de temps s
times=31.68d0 ! le temps de séjours s
D0=3.5d-14 ! le terme préexponentiel 1/cm*cm
!times=31.68d0 ! le temps de séjours s
omega=14.7d-24 !le volume atomique de pd en cm
gamam=1.5d-4 !surface energy at melting point j/cm2

nu=1.6d15
j=1
do Ts=573,1073,100 !la variation de la temperature k
do i=1000,L !la variation de temps
t=i*dt

ns=B*exp(Ea*e/(k*Ts)) !la densité de saturation
D=(cte*(t**q))*10.0d-8 !le diametre moyen en cm
A=3.14d0*n*(D*D)/4.0d0 !l'aire couverte en%
Ds=D0*exp(-Ed*e/(k*Ts)) !la densité à saturation 1/cm*cm
Bii=Ds*gamam*omega*omega*nu/(K*Ts) !parameter
r=41.640d-8
tcoea=0.2d0*(r**4)/Bii
if (t.ge.tcoea) then

```

```

n=ns*((1+((t-tcoea)/times))**(-3.0d0/7.0d0))
else
n=ns*dtanh(t/times)
endif
if(Ts.le.573.0d0) then
q=0.80d0
cte=0.24d0

else
q=0.39d0
cte=3.72d0

endif
write(70+j,*) t,A
enddo
write(*,*)j,A,Ts
j=j+1
enddo
end

```

#### 4/ Programme de la quantité de matière et coefficient de condensation

```

program alpha
integer i,L,j,Ts
parameter (L=100000)
double precision K,Ed,B,Ds,times,t,n,dt,tau,r,D0,tcoea,F
double precision e,Bii,gama,omega,nu,gamam,Tm,ns,A,D,Nat,alpha
dt=0.01d0 ! le pas de temps s
e=1.6d-19 ! charge d'un electron C
K=1.381d-23 ! constante de Boltzman J/Kelvin
Ed=0.22d0 ! Energie d'activation eV
B=3.63d10
!dt=0.001d0 ! le pas de temps s
times=31.68d0 ! le temps de séjours s
D0=3.5d-14 ! le terme préexponentiel 1/cm*cm
!times=31.68d0 ! le temps de séjours s
omega=14.7d-24 !le volume atomique de pd en cm
gama=1.5d-4 !surface energy at melting point j/cm2
F=1.13d13 !le flux incident
nu=1.6d15
j=1
do Ts=573,1073,100 !la variation de la temperature k
do i=1000,L !la variation de temps
t=i*dt

ns=B*exp(Ea*e/(k*Ts)) !la densité de saturation
D=(cte*(t**q))*10.0d-8 !le diametre moyen en cm
A=3.14d0*n*(D*D)/4.0d0 !l'aire couverte en%
Nat=(3.14d0/(12.0d0*1.47d0*10.0d-23))*n*(D**3) !quantité d'atomes presents à la
surface en cm-2
alpha=Nat/(F*t)

```

```

    Ds=D0*exp(-Ed*e/(k*Ts))           !la densité à saturation    1/cm*cm
    Bii=Ds*gamam*omega*omega*nu/(K*Ts) !parameter
    r=41.640d-8
    tcoea=0.2d0*(r**4)/Bii
    if (t.ge.tcoea) then
        !n=ns*((t-tcoea)**(-0.45d0))
        n=ns*((1+((t-tcoea)/times))**(-3.0d0/7.0d0))
    else
        n=ns*dtanh(t/times)
    endif
    if(Ts.le.573.0d0) then
        q=0.80d0
        cte=0.24d0

    else
        q=0.39d0
        cte=3.72d0

    endif
    write(70+j,*) t,alpha
enddo
    write(*,*)j,Nat,Ts,alpha
    j=j+1
enddo
end

```

#### 4/ Programme de coefficient de diffusion et le paramètre de coalescence

```

program parameter B
    integer i,L,j,Ts
    double precision K,Ed,B,Ds,times,t,n,dt
    double precision e,Bii,gama,omega,nu,gamam,Tm
    dt=0.01d0    ! le pas de temps      s
    e=1.6d-19    ! charge d'un electron  C
    K=1.381d-23  ! constante de Boltzman  J/Kelvin
    Ed=0.22d0    ! Energie d'activation  eV
    B=3.5d-14    ! le terme préexponentiel 1/cm*cm ! le terme préexponentiel 1/cm*cm
    times=31.68d0 ! le temps de séjours  s
    omega=14.7d-24 !le volume atomique de pd en cm
    gamam=1.5d-4 !surface energy at melting point j/cm2

    nu=1.6d15
    do Ts=573,1073,100
        Ds=B*exp(-Ed*e/(k*Ts))    !
        Bii=Ds*gamam*omega*omega*nu/(K*Ts) !parameter
        write(30,*)Ts,Ds,Bii
    enddo
end

```

# Nucleation Kinetics of Heterogeneous Catalyst: Pd/Thin Layer of MgO (100)<sup>1</sup>

F. Baara<sup>a,\*</sup> and A. Chemam<sup>b,\*\*</sup>

*Laboratory of surfaces and interfaces of solids studies (LESIMS)*

<sup>a</sup>*Department of Physics, Faculty of Sciences, Badji Mokhtar University, Annaba, 23000, Algeria*

<sup>b</sup>*Preparatory School for Science and technology, Annaba, 23000, Algeria*

*\*e-mail: baarafatma@yahoo.fr*

*\*\*e-mail: a.chemam@epst-annaba.dz*

Received March 28, 2016

**Abstract**—The kinetics describing the formation of the system Pd/thin layer of MgO (100) surface was investigated by applying programs developed on the basis of Fortran Software. The simulation is based on studies related to nucleation, crystallite growth, coalescence and diffusion of clusters on the surface of thin films. The density of Pd islands is obtained by simulating the deposition of  $1 \times 10^{13}$  atoms  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  in 150 s. The density of clusters first increases to reach a plateau. Then, it either remains some time at a nearly constant value or decreases slowly after the saturation regime gives way to the coalescence stage. This phenomenon is explained *via* island migration process at the surface. The coalescence time strongly depends on the deposition temperature, the coalescence occurs when the substrate temperature is high. Also, the surface coverage decreases when the substrate temperature increases. The coalescence is pronounced at a low surface coverage. It involves the migration on the surface, defined as the dynamic coalescence and precedes the process of the formation of immobile islands that predominates at high extents of surface coverage.

**Keywords:** nucleation, thin layer of MgO, palladium catalyst, crystallite growth, migration, coalescence, simulation

**DOI:** 10.1134/S0023158417040024

Nucleation, crystallite growth and migration of nanoparticles deposited on the surface of thin oxides are very important in various application areas [1–8]. In many of these applications, uniformity of nucleation, surface diffusion of adatoms, cluster growth and local environment directly contributes to the application performance.

Accordingly, a number of studies were conducted on the kinetics of formation of metals on oxide surfaces [9–13]. The final pattern of the deposited material usually depends on the surface nature, and exerts a marked influence on the characteristics of nucleation and diffusion of clusters [14]. The empirical and theoretical studies on nucleation and growth of metal on single crystals were performed to clarify, how the presence of defects affects the nucleation process [15–21]. On the other hand, the rate of crystallite formation on perfect surfaces is governed by random nucleation [9, 22]. Moreover, when two clusters come into contact a compact cluster can result and this phenomenon is defined as coalescence of clusters. The elementary steps of this process are not clear. Many studies [23–25] have been

conducted aimed at understanding of mobility of large clusters. Although the mechanisms on the microscopic level that controls the processes of nucleation, growth and coalescence of the films are now fairly well understood, detailed steps of these processes need clarification. In this work, many experimental and theoretical studies [9, 26, 27] that contributed to understanding of these processes were taken into account. The present work describes the results of the in situ study of the nucleation kinetics of the system Pd/thin layer of MgO (100) obtained using Fortran Software. An attempt was made to estimate the effect of time and temperature on the cluster density and the kinetics of the growth and coalescence of clusters.

## EXPERIMENTAL AND THEORETICAL DETAILS

Before discussing the first quantitative study of nucleation and growth of Pd on thin layer of MgO (100), the reference can be made on our earlier experimental work [9], in which transmission electron microscopy (TEM) and electron diffraction at high energy were used to measure the cluster density. At the first step a thin layer of MgO (100)/LiF (100)/NaCl (100) com-

<sup>1</sup> The article is published in the original.

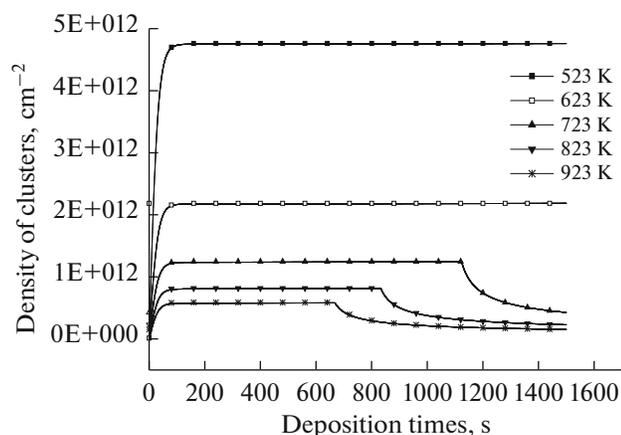


Fig. 1. Nucleation kinetics of Pd/thin MgO (100).

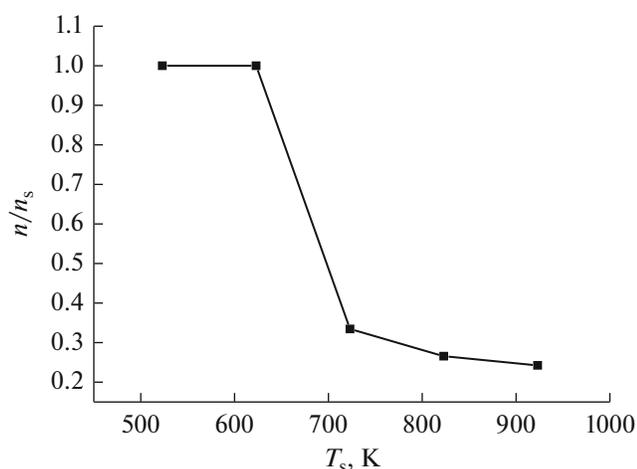


Fig. 2. Growth kinetics of Pd/thin MgO (100).

posite was prepared to serve as a support. Palladium was then deposited with a flux of  $1 \times 10^{13}$  atoms  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  during 240 s at substrate temperatures of 573 and 673 K. After deposition, the Pd islands were in situ characterized by TEM to determine the time dependence of the density of clusters. The results obtained at the first step of the nucleation kinetics were interpreted in terms of the random nucleation theory [26, 27] and used as entry parameters in this simulation. In this mapping, we have developed many programs using Fortran Software. The results of qualitative evolution of the system can be described as follows.

1. Pd deposition flux rate on MgO (100) is  $1.13 \times 10^{13}$  atoms  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ .
2. Pd atoms are deposited randomly onto the surface with activation energy of about 0.22 eV.
3. Pd nanoparticles deposited on thin layer of MgO were tested in the temperature range 523–923 K and deposition time of 1500 s.

4. Pd islands were approximated by three-dimensional clusters. The growth rate of a cluster is given by a power law of the deposition time  $R(t) = R_0 t^p$  [2] with  $0.33 < p < 0.55$  [9], where  $p$  is the growth factor.

5. The values of the surface diffusion were calculated from the equation  $D_s = (a_0^2 \nu_d) \exp(-E_d/KT_s)$ , where  $a_0$  is the jump distance of the order of the surface repeat distance taken as 0.2–0.5 nm [28],  $\nu_d$  is the frequency factor for the diffusion process,  $K$  is the Boltzmann constant and  $T_s$  is the substrate temperature.

6. The diffusion of adatoms is limited by desorption and the diffusion length  $X_s$  of an adatom is  $X_s = (D_s \tau)^{1/2}$  [28],  $\tau$  is the mean life time of a physically sorbed molecule.

7. The coalescence of two contacting nuclei into a nucleus can be described by a time constant [24]  $\tau_c = 0.2(R^4/B)$ , where  $R$  is the radius of the coalescing spheres and  $B$  is a parameter.

8. The entry parameters are: the velocity of nucleation, velocity of growth, the average mean life time ( $\tau$ ), the surface repeat distance ( $a_0$ ), the diffusion length ( $X_s$ ), the surface free energy ( $\gamma$ ), the atomic volume of Pd ( $\Omega$ ), the activation and the diffusion energies.

## RESULTS

From our earlier TEM results obtained with the same system the following observations emerged. With increasing deposition time, the density of clusters ( $n$ ) first increases due to high adsorption energy of the Pd adatom indicating the nucleation stage. It then reaches a plateau confirming the occurrence of the growth stage and finally decreases when coalescence of the growing clusters commences [9]. The same behavior at  $T_s$  ranging from 723 to 923 K was observed in our work as depicted in Fig. 1. On the other hand, for the remaining substrate temperatures (523, 623 K) we can see only two stages, nucleation and crystallite growth. The cluster density decreases when the temperature increases and coalescence proceeds more rapidly when the substrate temperature is high. This behavior is in agreement with a recent atomic force microscopy (AFM) study on Ag/MgO [29], Au/MgO (100) [30] and our previous TEM studies [9] on the same system.

The calculated data describing the kinetics of the crystallite growth is shown in Fig. 2. The values of the saturation density  $n_s$  can be calculated using the equation  $n_s = B_0 \exp(E/KT_s)$ . With the activation energy  $E$  equal to  $0.22 \pm 0.05$  eV,  $B_0$  (preexponential factor) is  $3.63 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  [9]. At the first stage of deposition (500–623 K) the ratio  $n/n_s$  remains constant over a limited time span. With increasing temperature a dramatic change is observed above 623 K. The ratio decreases sharply to around 0.33 at 723 K and finally arrives at a value of 0.22 at 923 K deposition temperature.

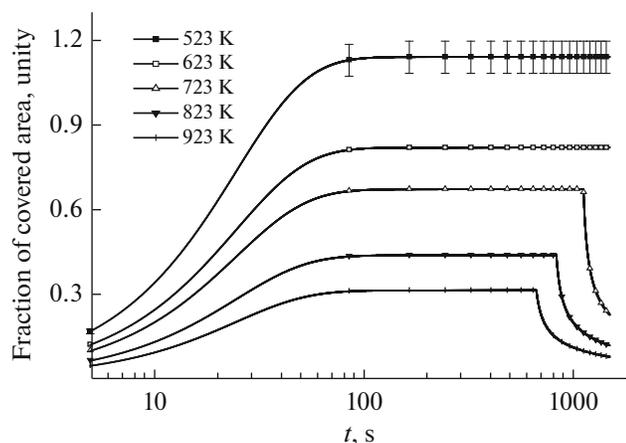


Fig. 3. Time dependencies of the covered surface.

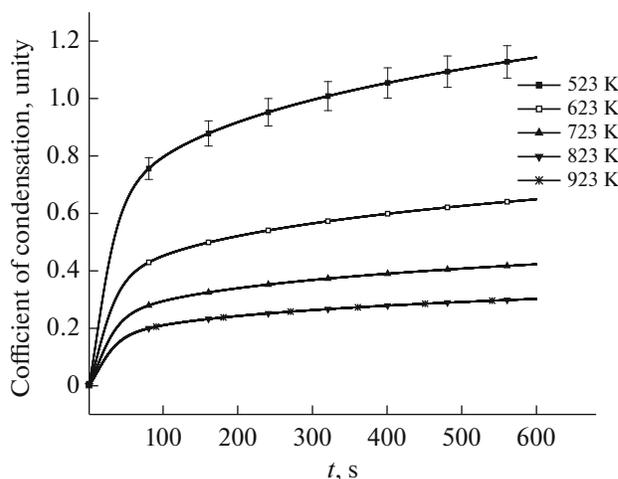


Fig. 4. Time dependencies of the condensation coefficient.

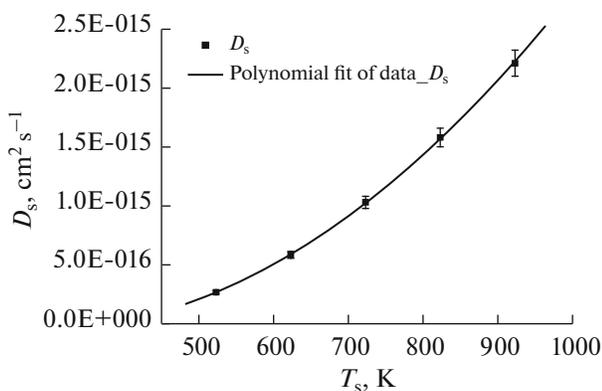


Fig. 5. The surface diffusion ( $D_s$ ) as a function of the substrate temperature.

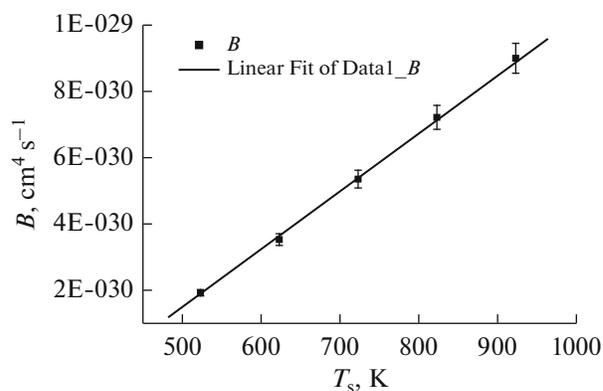


Fig. 6. The coalescence parameter  $B$  as a function of the substrate temperature.

The extent of coverage as a function of the deposition time for different values of  $T_s$  is represented in Fig. 3. At low values of  $t$  the fraction of the surface coverage is directly proportional to the time interval until the growth stage is attained. It remains there after nearly constant. Finally, at  $T_s$  ranging from 723 to 923 K, it decreases indicating the occurrence of coalescence. It can be also readily seen that the surface coverage decreases as the temperature increases.

Figure 4 represents the condensation coefficient as a function of time obtained under the same conditions. It is evident that for all temperature ranges studied, the condensation coefficient is generally lower than unity suggesting that the condensation regime is incomplete.

Figures 5 and 6 show the variations of surface diffusion coefficient  $D_s$  and the coalescence parameter  $B$  as a function of the substrate temperatures. It can be recognized that  $D_s$  and  $B$  are directly proportional to temperature. The reason is that the radius of circle,

within which the mass center of island can move, is increased with temperature.

### DISCUSSION

To verify the reliability of our theoretical results it is worthwhile to compare these results with the experimental data obtained with the same or similar systems. Specifically, a comparative study on the system of Au/MgO (100) can be addressed [30]. For a substrate temperature of 873 K, the nucleation density reported in that work was about  $1.5 \times 10^{11}$  to  $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ .

The coalescence mechanism was clearly observed at the deposition time near 750 s. Over the similar temperature range (823 K), we found values of the nucleation density of the same order ( $2 \times 10^{11}$ – $8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) and observed that coalescence occurs with a certain delay caused by differences in the nature of the studied system. In the case of the system Pd/TiO<sub>2</sub> [31], nucleation density approximately of  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  was reported for a substrate temperature equal to 672 K. A compar-

ative study of nucleation and growth for some metals (Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au) on thin C and SiO<sub>2</sub> [32] performed for temperatures up to 723 K, revealed that all systems show nucleation densities in the range of 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> when nucleation was followed by coalescence. There are other examples in literature reporting clusters density comparable to values observed in the present study [26, 27, 32].

The curves calculated for the first stage with the random nucleation model [26] agree well with the experimental results illustrating time dependencies of islands density [9, 30]. The theory of this nucleation process can be described by the kinetic equations developed earlier [27]. The rate equation expresses the variation of the number of clusters of size  $i$  with time

$$dn_i/dt = \omega_{i-1}n_{i-1} - \omega_i n_i \quad \text{for } i = 2, 3, \dots, \infty, \quad (1)$$

where  $\omega_i$  is the attachment frequency of an adatom to a cluster containing  $i$  atoms and expressed by:

$$\omega_i = \sigma_i D n_i. \quad (2)$$

Here  $\sigma_i$  is the chapter number for a cluster of size  $i$ . Robinson and Robins [26] have proposed analytical solutions to two extreme cases, namely when the process occurs at low and high temperatures. The density of clusters at low and high temperatures respectively is expressed by:

$$n = n'_s \left(1 - e^{-t/\tau_s}\right)^{1/3}, \quad (3)$$

$$n = n_s \tanh(t/\tau). \quad (4)$$

In this study, we focus on the high substrate temperatures (regime of incomplete condensation), at which the density of clusters is given by equation (4).

At the second stage, the curves show a plateau. The appearance of the plateau indicates that the particle density reached a maximum value at the end of the nucleation regime characterizing the Volmer–Weber growth. The particle density remains constant with time, but spontaneous further growth of clusters can last due to adding of adatoms to the cluster.

At the coalescence stage, the decrease in density can be calculated using a simple power law:

$$n = n_s (1 + t/\tau)^{-3/m} \quad \text{with } m = 7. \quad (5)$$

The best fit of curves illustrating the coalescence period can be obtained when the cluster diffusion model is applied [33]. Accordingly, it can be postulated that the coalescence mechanism is governed by the cluster diffusion. The key elements of this model are mobile clusters that migrate over the surface due to random diffusion of the palladium adatoms. This behavior suggests the primer role of clusters in the dynamic coalescence.

The growth scenario includes two steps: a cluster growth at a nearly constant cluster density and ensuing

particle coalescence. The maximum cluster density, the so called saturation density ( $n_s$ ), lies within the range of  $(4.74 \times 10^{12}) - (5 \times 10^{11})$  cm<sup>-2</sup>. Up to a deposition temperature of 623 K, coalescence occurs and characterized by reduced values of the cluster density. It is worth noting that the cluster density decreases when the temperature increases and coalescence occurs when the substrate temperature is high.

One of the crucial parameters that can be drawn to explain the phenomenon of coalescence is the surface coverage. This can be defined as the contact surface of the half sphere in a circle [15]

$$A = n \frac{\pi D^2}{4}. \quad (6)$$

As shown in Fig. 3, the higher the temperature the lower the degree of coverage. The mechanism of coalescence that is operative at low values of surface coverage involves migration of islands over the surface. This migration results in the dynamic coalescence preceding the process of formation of immobile islands that predominate at high values of surface coverage (static coalescence) [34]. During the coalescence, islands can build up in size to decrease the island density [35]. Experimentally it was observed that dependence of the cluster density on the cluster size is less evident at a later stage of deposition [25, 35, 36]. Accordingly, the decrease in the extent of coverage is more pronounced when the coalescence occurs. This result confirms that the mechanism of mobile coalescence is preferred for describing the behavior of clusters on thin films. The second crucial parameter in our analysis is the condensation coefficient. It is defined as the ratio of the number of atoms in the cluster to the number of atoms reaching the substrate during the condensation [15]. It is given by:

$$\alpha_c = n \frac{\pi D^3}{12RT}. \quad (7)$$

For a better understanding of the results shown in Fig. 4 one needs to take into account the fact that the regime of incomplete condensation dominates because  $\alpha_c$  is less than the unity for all deposition temperatures.

The density of clusters first increases up to a plateau. Then, it either remains a certain period of time at a nearly constant value or decreases slowly when the saturation regime is followed by the coalescence stage [37]. This phenomenon is explained as due to migration of islands on the surface [23]. It involves the processes of surface diffusion ( $D_s$ ) and migration of islands [24]. Parameters  $B$  and  $D_s$  are then given by:

$$B = \frac{\gamma \Omega^{4/3} D_s}{KT_s} \quad \text{with } D_s = X_s^2/\tau. \quad (8)$$

The mechanism of island migration in this calculation is mainly governed by the parameter  $B$ . At higher

values of  $B$  the coalescence (fast coalescence) [23] occurs at lower values of the deposition time. The  $B$  values derived from ( $10^{-30} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1} < B < 10^{-29} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$ ) are not high enough. It can be thus inferred that coalescence of island density cannot be ignored even at initial stages of the deposition time.

The obtained  $B$  values demonstrate that the period of crystallite growth is characterized by a slow coalescence [38].

## CONCLUSIONS

This paper shows that the nucleation kinetics of Pd/thin film of MgO follows a general scheme consisting of three stages: nucleation, growth and coalescence. It is observed that the variation of island density upon time reaches the saturation. In some cases, the density of clusters decreases slowly after the end of the saturation regime. The processes of migration of islands over the surface explain this phenomenon. Island migration can be described using two parameters, the parameter  $B$  and the extent of surface coverage. The obtained  $B$  values demonstrate that the period of crystallite growth is characterized by a slow coalescence. The mechanism of coalescence that is operative at low values of surface coverage involves mobility of islands on the surface. This simulation is in progress to verify whether coalescence really occurs at a later stage of deposition and whether the mechanism of mobile coalescence plays a deciding role in the cluster formation in the system Pd/thin film of MgO.

## REFERENCES

- Xu, L., Campbell, C.-T., Jonsson, H., and Henkelman, G., *Surf. Sci.*, 2006, vol. 600, p. 1351.
- Gröbeck, H., *Top. Catal.*, 2004, vol. 28, p. 59.
- Freund, H.-J., Bäumer, M., and Kuhlenbeck, H., *Adv. Catal.*, 2000, vol. 45, p. 333.
- Henry, C.-R., *Surf. Sci. Rep.*, 1998, vol. 31, p. 235.
- Campbell, C.-T., *Surf. Sci. Rep.*, 1997, vol. 27, p. 1.
- Valden, M., Lai, X., and Goodman, D.-W., *Science*, 1998, vol. 281, p. 1647.
- Moseler, M., Häkkinen, H., and Landman, U., *Phys. Rev. Lett.*, 2002, vol. 89, p. 176103.
- Lee, T.-H. and Dickson, R.-M., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 2003, vol. 100, p. 3043.
- Chapon, C., Henry, C.-R., and Chemam, A., *Surf. Sci.*, 1985, vol. 162, p. 747.
- Stiehler, C., Yi, P., Schneider, W.-D., Koskinen, P., Häkkinen, H., Nilius, N., and Freund, H.-J., *Phys. Rev. B*, 2013, vol. 88, p. 115415.
- Shao, X., Yi, C., Schneider, W.-D., Nilius, N., and Freund, H.-J., *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, p. 17980.
- Wang, H.-F., Ariga, H., Dowler, R., Sterrer, M., and Freund, H.-J., *J. Catal.*, 2012, vol. 286, p. 1.
- Freund, H.-J., Heyde, M., Nilius, N., Schauerermann, S., Shaikhutdinov, S., and Sterrer, M., *J. Catal.*, 2013, vol. 308, p. 154.
- Carrey, J., Maurice, J.-L., Petroff, F., and Vaures, A., *Surf. Sci.*, 2002, vol. 504, p. 75.
- Goyhenex, C., Meunier, M., and Henry, C.-R., *Surf. Sci.*, 1996, vol. 350, p. 103.
- Xu, L., Campbell, C.-T., Jonson, H., and Henkelman, G., *Surf. Sci.*, 2007, vol. 601, p. 3133.
- Venables, J.-A. and Harding, J.-H., *J. Cryst. Growth*, 2000, vol. 211, p. 27.
- Henry, C.-R. and Meunier, M., *Vacuum*, 1998, vol. 50, p. 157.
- Giordano, L., Valentin, C.-D., Pacchioni, G., and Goniakowski, J., *J. Chem. Phys.*, 2005, vol. 309, p. 41.
- Sicolo, S. and Pacchioni, G., *Surf. Sci.*, 2008, vol. 602, p. 2801.
- Giordano, L. and Pacchioni, G., *Surf. Sci.*, 2005, vol. 575, p. 197.
- Renaud, G., *AIP Conf. Proc.*, 2005, vol. 748, p. 63.
- Galdikas, A., *Thin Solid Films*, 2002, vol. 418, p. 112.
- Nichols, F.A. and Mullins, W.W., *J. Appl. Phys.*, 1965, vol. 36, p. 1826.
- Sillanpää, J., Koponen, I.-T., and Gronbeck-Jensen, N., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 2001, vol. 184, p. 523.
- Robinson, V.-N.-E. and Robins, J.-I., *Thin Solid Films*, 1974, vol. 20, p. 155.
- Zinsmeister, G., *Vacuum*, 1966, vol. 16, p. 529.
- Venables, J.-A., *Surf. Sci.*, 1994, vols. 299–300, p. 798.
- Menck, A., *PhD Thesis*, Lausanne, Switzerland: Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne, 1998.
- Hansen, K.-H., Ferrero, S., and Henry, C.R., *Appl. Surf. Sci.*, 2004, vol. 226, p. 167.
- Jak, M.J.J., Konstapel, C., van Kreuningen, A., Chrost, J., Verhoeven, J., and Frenken, J.W.M., *Surf. Sci.*, 2001, vol. 474, p. 28.
- Schmidt, A.-A., Eggers, H., Herwig, K., and Anton, R., *Surf. Sci.*, 1996, vol. 349, p. 301.
- Kashchiev, D., *Surf. Sci.*, 1976, vol. 55, p. 477.
- Bartelt, M.-C. and Evans, J.-W., *Surf. Sci.*, 1994, vol. 314, p. 229.
- Zhang, Q.-Y. and Chu, P.-K., *Surf. Coat. Technol.*, 2002, vol. 158–159, p. 247.
- Galdikas, A., *Surf. Sci.*, 2006, vol. 600, p. 2705.
- Stoyanov, S. and Kashchiev, D., *Top. Mater. Sci.*, 1981, vol. 7, p. 71.
- Carrey, J. and Maurice, J.-L., *Phys. Rev. B.*, 2002, vol. 65, p. 205401.