Interactions métal/oxyde et élaboration de nanostructures supportées contrôlées

Bruno Domenichini, Peter Krüger, M. Petukhov, Sylvie Bourgeois

- Nanostructure, Self Assembled Layer, Interfacial Reactivity, Carbonyl Molecule -

Cadre

Thèse de Jérôme Prunier, Post doc A. Asaduzzaman (2007)
Contrat européen STREP "Nanostructures for Chemical Sensors" (NanoChemSens) fin en mars 2007.
Collaborations avec Z. Li (Astrid, Aarhus, Danemark), T. Skala (Elettra, Trieste, Italie), V. Matolin (Université Charles, Prague, République Tchèque, programme Barande), A. Berko (Université de Szeged, Hongrie, programme Balaton).

Contexte

Le futur des nano technologies ne découlera pas seulement de nouveaux concepts physiques liés aux effets "nano" mais aussi du développement de nouvelles techniques permettant l'élaboration en grande quantité de systèmes complexes aux dimensions extrêmement réduites. Les techniques conventionnelles de lithographie (approche top-down) ou les méthodes basées sur l'auto-organisation (approche bottom-up) ont chacune leurs limites : taille des objets créés pas suffisamment petite pour la première et manque de flexibilité pour la seconde. Dans ce contexte, notre objectif est de proposer des concepts novateurs dans le domaine de l'élaboration de nano objets composés en mettant l'accent sur la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu de façon à mieux contrôler les procédés potentiels.

Objectifs

L'étude des interactions entre les surfaces d'oxydes solides et les métaux menée depuis plusieurs années dans l'équipe essentiellement par spectroscopies électroniques a permis, grâce au contrôle des réactions interfaciales à travers ses principaux paramètres (température, stœchiométrie du substrat, vitesse de dépôt, quantité de matière déposée, …), l'élaboration d'objets nouveaux, de taille nanométrique, et structurés à l'échelle atomique notamment dans le cas de systèmes à base de molybdène (cf. figure 1) ou de tungstène supportés par TiO_2.

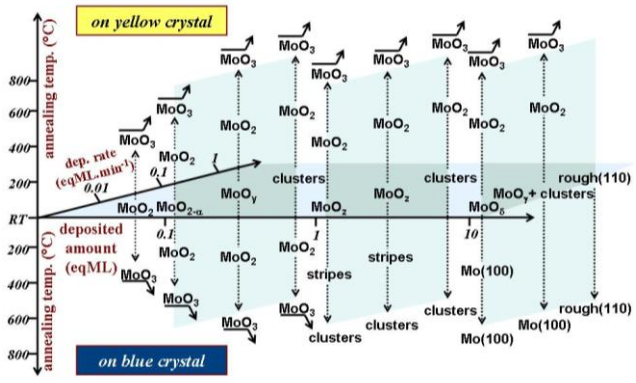

Figure 1: *compilation des nanostructures de molybdène qui peuvent être élaborées sur une surface de TiO_2(110) en fonction des divers paramètres de croissance.*

Cependant, l'essentiel de ces travaux ayant été mené à partir de dépôts PVD, l'objectif a été de démontrer que des structures équivalentes pouvaient être élaborées en utilisant des molécules précurseurs du dépôt ($Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$, $Co_4(CO)_{12}$, …) et en maîtrisant toutes les étapes de la croissance, notamment l'adsorption des molécules, leur décomposition et leur organisation.

Résultats

Pour permettre la décomposition en étapes distinctes de la synthèse, l'étape d'adsorption des molécules de précurseurs a été étudiée à température cryogénique. Ce travail, réalisé sur plusieurs types de substrats (oxydes, métaux, semi-conducteurs) a mis en évidence un phénomène assemblage particulier des molécules de type carbonyle où seule l'organisation à deux dimensions de la couche interfaciale semble liée au type de substrat.

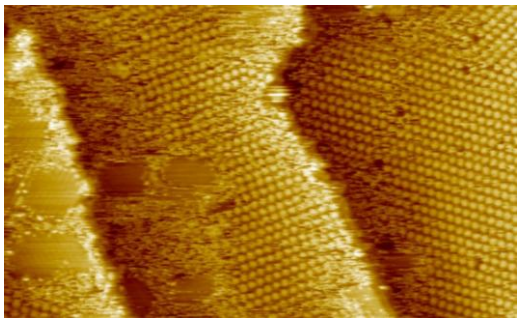

Figure 2 : Image STM d'une surface de Cu(111) sur laquelle 0,9 eqML de $Mo(CO)_6$ s'est adsorbé. La largeur de l'image fait 21 nm. La couche adsorbée présente clairement deux formes d'épitaxie avec le substrat.

Pour le reste, l'étape d'adsorption n'est pas influencée par la nature du substrat (figure 3), révélant ainsi un processus de physisorption parfaitement renversable lors d'un retour du matériau à température ambiante.

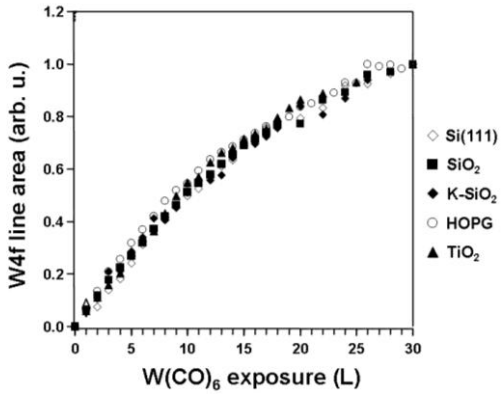

Figure 3: *Courbes d'adsorption de $W(CO)_6$ à 150 K sur différentes substrats. Le fait que ces courbes soient très semblables indique que les interactions sont du même type quelle que soit la nature de la surface.*

L'étape de décomposition des précurseurs a été initiée par des irradiations photoniques (UV et RX), ioniques (Ar^+) et électroniques. Dans chacun de ces trois cas, les processus observés sont différents puisque si les photons induisent une décomposition partielle des molécules qui peut être finalisée par un traitement thermique ultérieur, l'irradiation ionique conduit à la désorption d'une proportion importante des molécules adsorbées tandis que l'irradiation électronique engendre la décomposition complète des molécules laissant à la surface du support des atomes métalliques libres de réagir avec le substrat lui-même ou avec un gaz réactif.

Parallèlement, à partir de calculs quantiques dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), les propriétés structurales, énergétiques et cinétiques de certains objets élaborés sur TiO_2 ont été modélisées permettant d'appréhender des relations épitaxiales remarquables. En outre, les sites d'adsorption et les chemins et barrières de diffusion des atomes on été calculés permettant la simulation de la dynamique d'organisation des atomes en nanostructures.

Production

- 12 *publications, 2 conférences invitées, 10 communications*
- ***Publication la plus significative :***

Experimental and theoretical evidence for substitutional molybdenum atoms in the TiO_2(110) subsurface,
B. Domenichini, et al, Phys. Rev. B 73 (2006) 245433
(doi: 10.1103/PhysRevB.73.245433)