

Structure atomique et morphologie d'équilibre de nanoparticules métalliques supportées

Christine Mottet¹, Jacek Goniakowski²,

¹ *Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, CNRS/AMU,
Campus de Luminy, case 913, 13288 Marseille Cedex 9,*

² *Institut des Nanosciences de Paris - CNRS/UPMC, 4 place Jussieu, 75005 Paris.
mottet@cinam.univ-mrs.fr*

Les nanoparticules métalliques présentent des propriétés physico-chimiques particulièrement intéressantes en catalyse, magnétisme et optique, qui conduisent à des applications dans les domaines aussi variés que l'environnement (sélectivité chimique, capteurs), l'énergie (piles à combustible), la microélectronique (mémoires magnétiques), la plasmonique ou encore le biomédical (thérapie contre le cancer). La particularité de ces systèmes réside dans leur taille (de l'ordre de quelques nm à quelques dizaines de nm) qui leur confère des propriétés nouvelles par rapport aux matériaux massifs.

Ces nanoparticules doivent être déposées sur un support ou en matrice pour être caractérisées, et en vue de leurs applications. Or l'interaction avec le support (ou la matrice) peut entraîner des modifications par rapport au système dit « libre » dans le vide. En l'absence d'interaction avec le milieu extérieur, la forme d'équilibre est donnée par la construction de Wulff [1] permettant de relier la morphologie des cristaux à l'énergie de surface de chacune des facettes exposées. Dans le cas d'objets de taille nanométrique, une étude a montré que la prise en compte des arêtes et des sommets, ainsi que de la contrainte de surface (« surface stress ») était nécessaire pour les tailles inférieures à 10 nm mais qu'il existe une compensation de ces effets qui permet de considérer que le théorème de Wulff peut s'appliquer jusqu'à des tailles nanométriques tant que l'on tient compte des éventuelles modifications des énergies de surface avec la taille des facettes [2]. Lorsque les particules sont supportées, l'énergie d'interface entre la particule et son support remplace l'énergie de facette, ce qui a été formalisé par Kaishew [3] ou par Winterbottom [4] puis par Müller et Kern [5] dans une forme généralisée et qui caractérise le rapport d'aspect d'un cristal supporté par analogie à l'angle de mouillage défini par la loi de Young-Dupré.

A l'aide de simulations numériques en dynamique moléculaire, en utilisant des potentiels interatomiques réalistes, nous avons montré que l'approche de Wulff-Kaishew reste valide jusqu'à des tailles nanométriques tant que l'on prend en compte les éventuelles modifications de l'énergie d'interface avec la taille de l'objet supporté, sous l'effet par exemple de l'apparition de dislocations d'interface qui dépendent des relations d'épitaxie entre les deux matériaux. Nous présentons l'exemple de nanoparticules de Pd supportées par une surface (100) de MgO sous ultra-vide, en lien avec des expériences réalisées dans le groupe de Claude Henry [6] et pour lesquelles nous montrons l'évolution de l'énergie d'interface avec la taille des nanoparticules [7].

Au-delà de l'approche macroscopique qui permet de relier la forme d'un cristal aux énergies de surface et d'interface, fût-il de taille nanométrique, nous montrerons comment la simulation numérique permet de décrire la structure et la morphologie d'équilibre de systèmes de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, « ab initio », c'est-à-dire sans connaissance a priori de la structure du système. En effet, par fusion/recristallisation, et dans l'hypothèse où les conditions d'ergodicité sont respectées, nous pouvons obtenir la structure

et la forme d'équilibre de nanoparticules cristallisées à partir d'une goutte liquide pour un nombre d'atomes donné comme le montre la figure ci-dessous.

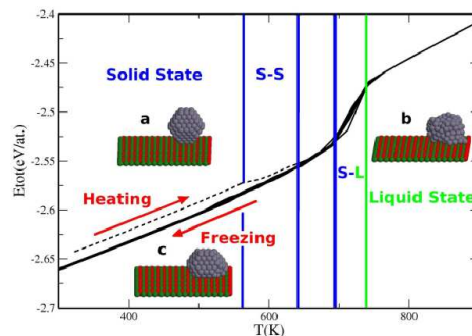


Figure : Fusion/recristallisation d'une nanoparticule métallique déposée sur MgO(100) dans sa forme de Wulff (a) puis subissant une transition solide-solide avec la température jusqu'à la fusion (b) puis recristallisation dans sa forme de Wulff-Kaisew (c).

Par cette méthode, nous avons pu déterminer simultanément le rapport d'aspect (morphologie d'équilibre) et l'énergie d'interface de nanoparticules de Pd, Pt et Ag dans une gamme de taille de 1,5 à 3 nm de diamètre, supportées sur MgO(100). Nous avons mis en évidence, à température finie, que les nanoparticules adoptent la structure CFC de volume (alors qu'à l'état libre ces agrégats présentent des symétries icosaédriques ou décaédriques aux petites tailles), mais peuvent présenter des distorsions de distance liées à l'épitaxie sur le support cristallin, ainsi que des fautes d'empilement et dislocations d'interface. La relation d'épitaxie sur le support dépend du métal et de la taille du dépôt. Ainsi l'Ag présente une épitaxie (100) sur MgO(100) quel que soit la taille considérée (<3nm) alors que le Pd et le Pt présentent une épitaxie (111) à partir d'une certaine taille, plus petite pour le Pd que pour le Pt. Cette taille de transition entre l'épitaxie (100) et (111) est corrélée au désaccord paramétrique et à la différence d'énergie d'adhésion entre le métal et le MgO [8].

[1] G. Wulff, *Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen*. Z. Kristallogr. **34**, 449 (1901)

[2] P. Müller, C. Mottet, *Equilibrium nanoshapes: from thermodynamics to atomistic simulations*, J. Comput. Theor. Nanosci. **4**, 316 (2007)

[3] R. Kaisew, *Arbeitstagung Festkörper Physik* **81** (1952); *ibid*, Commun. Bulg. Acad. Sci. **1**, 100 (1950)

[4] W.L. Winterbottom, *Equilibrium shape of a small particle in contact with a foreign substrate*, Acta Met. **15**, 303 (1967)

[5] P. Müller, R. Kern, *Equilibrium nano-shape changes induced by epitaxial stress (generalised Wulff-Kaisew theorem)*, Surf. Sci. **457**, 229 (2000)

[6] C. R. Henry, *Surface studies of supported model catalysts*, Surf. Sci. Rep. **31**, 231 (1998)

[7] C. Mottet, P. Müller, *Influence of Epitaxial Strain on Supported Metal Cluster Shapes via Atomistic Simulations*, J. Comput. Theor. Nanosci. **4**, 326 (2007)

[8] A. Jelea, C. Mottet, J. Goniakowski, *Canonical molecular dynamics simulations for crystallization of metallic nanodroplets on MgO(100)*, Phys. Rev. B **79**, 165438 (2009)