

STRUCTURE ET ORIENTATION DE PETITS AGRÉGATS DE PLATINE DÉPOSÉS SUR NaCl ET SUR MICA

TM-95386

A. RENOU ET M. GILLET

Laboratoire de Microscopie et Diffraction Électroniques, associé au CNRS ERA 545, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, Marseille (France)

(Reçu le 4 juin 1976; accepté le 5 juillet 1976)

La structure de petits agrégats de platine obtenus par condensation sous vide sur les supports de NaCl (001), NaCl (111) et mica a été étudiée par microscopie et diffraction électroniques. Les observations montrent qu'à partir d'une certaine température du support il existe des particules de structure décaédrique ou icosaédrique. Ces particules sont pratiquement absentes sur des substrats clivés sous ultravide. Elles sont toujours en proportion beaucoup plus faible que dans le cas des films minces d'or préparés dans les mêmes conditions. Pour tenter d'expliquer ce fait trois hypothèses sont émises: (1) la formation initiale des germes de structure anormale est contrariée par le support; (2) les particules sont détruites avant d'atteindre la taille correspondant à nos observations; et (3) les particules résultent d'un mécanisme de coalescence donnant des agrégats multimaclés.

Summary

The structure of small platinum particles condensed in vacuum onto NaCl (001), NaCl (111) and mica substrates was studied by electron diffraction and electron microscopy. Results show that above a certain substrate temperature decahedral or icosahedral particles are formed. These particles are practically absent with substrates cleaved in high vacuum. They are always much less numerous than in gold films prepared under the same conditions. We attempt to explain this fact by assuming that: (1) the initial growth of an abnormal structure of the nuclei is opposed by the substrate; (2) the particles disappear before they attain a size which corresponds to our observations; and (3) the particles result from a coalescence mechanism leading to multiply twinned particles.

1. INTRODUCTION

Les études réalisées sur des particules métalliques obtenues par évaporation thermique sous vide ont montré que parfois ces particules présentaient des structures cristallographiques anormales¹⁻⁷. Dans un certain nombre de cas et en particulier sur les particules d'or condensées sur des clivages d'halogénures alcalins, les structures observées présentaient des axes de symétrie d'ordre cinq (structures pentagonales ou icosaédriques) pour des tailles inférieures à 100 Å environ, taille au-delà de laquelle les structures deviennent c.f.c. multimaclées. Compte tenu de l'intérêt que suscite le platine divisé du point de vue propriétés catalytiques

ATTA-6

lesquelles pourraient être liées à la forme et à la structure des petites particules, il nous est apparu intéressant d'entreprendre une étude expérimentale sur la structure cristallographique de petits agrégats de platine obtenus par évaporation thermique sous vide. Dans ce but nous avons étudié dans un premier temps des particules en épitaxie sur des clivages de NaCl et de mica, particules dont la taille varie entre 20 et 200 Å, et nous avons comparé les résultats avec ceux déjà publiés sur les métaux tels que Au, Ag et Ni. Peu de travaux ont été effectués sur le platine dans ce domaine : citons ceux de Thirsk⁸, Kainuma⁹, Votava¹⁰ et Capella¹¹ qui ont étudié la structure du platine sur des supports de KCl, MoS₂, mica et CaF₂. Melmed et Hayward¹² observent des dendrites de platine présentant une symétrie d'ordre cinq sur un support de tungstène et de graphite. Papirov et Palatnik¹³ observent l'orientation (100) du platine sur un support de NaCl ainsi que deux orientations azimutales formant entre elles un angle de 45°. Graham *et al.*¹⁴ étudient l'épitaxie de Pd, Pt, Rh et Ir sur un support d'iridium par microscopie ionique de champ à basse température. Plus récemment, Walker et Joebstl¹⁵ ont déterminé la structure de couches épaisses de platine déposées sur un support de calcite. Tous ces travaux concernent des couches continues et épaisses et à notre connaissance aucun ne concerne la structure de cristallites de petite taille.

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Nous étudions parallèlement des couches préparées dans deux enceintes à vide, où règne respectivement une pression de 10^{-8} Torr et 10^{-6} Torr au moment du dépôt. L'évaporation est effectuée à partir d'un fil chauffé, placé dans un creuset en tungstène. Dans la première enceinte le platine est déposé sur deux supports de NaCl orienté (001) l'un clivé sous vide, l'autre clivé à l'air. Dans la seconde enceinte le platine est déposé simultanément sur trois supports : un clivage de NaCl (001) réalisé à l'air, une couche de NaCl d'orientation (111) préalablement déposée sur un clivage de mica, et un clivage de mica effectué à l'air. L'épaisseur moyenne de ces dépôts ainsi que la vitesse d'évaporation sont contrôlées à l'aide d'une microbalance à quartz et leur température grâce à un thermocouple logé dans le cristal près de sa surface. Les vitesses d'évaporation sont comprises entre 0.1 \AA s^{-1} et 4 \AA s^{-1} soit un flux d'atomes compris entre 10^{13} et $10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ et les températures entre 200 °C et 500 °C. Après le dépôt de platine, une réplique transfert en carbone est immédiatement effectuée sur celui-ci et l'ensemble est récupéré après dissolution ou détachement du support dans l'eau. Nous examinons ensuite les échantillons ainsi préparés par microscopie et diffraction électronique.

3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.1. Etude de l'orientation cristalline des particules en fonction des conditions de préparation

Les films de platine obtenus dans les vides de 10^{-8} Torr et 10^{-6} Torr ne présentent aucune orientation et sont polycristallins, quel que soit le support utilisé lorsque sa température est inférieure à 200 °C. Lorsque la température est comprise entre 200 °C et 500 °C, plusieurs orientations sont observées ; celles-ci sont groupées dans le Tableau I.

TABLEAU I

Pression (Torr)	Nature du support	Température du support (°C)	Orientations relatives des cristallites de $Pt(D)$ et du support (S)	
			Plans parallèles	Directions parallèles
10^{-6}	NaCl clivé sous vide	200-430	$(001)_{Pt}/(001)_S$	$\langle 110 \rangle_{Pt} // \langle 110 \rangle_S$
10^{-6} ou 10^{-6}	NaCl (001) clivé à l'air	200-430	$(001)_{Pt}/(001)_S$	$\langle 110 \rangle_{Pt} // \langle 110 \rangle_S$ $\langle 100 \rangle_{Pt} // \langle 110 \rangle_S$ $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{Pt} // \langle 110 \rangle_S$ $\langle 110 \rangle_{Pt} // \langle 110 \rangle_S$ $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{Pt} // \langle 100 \rangle_S$ $\langle 110 \rangle_{Pt} // \langle 010 \rangle_S$
10^{-6}	NaCl (111) évaporé sur mica Mica clivé à l'air	350 350 500 (taille < 40 Å) 400 (taille 40-80 Å)	$(111)_{Pt}/(111)_S$ Texture (111) $(111)_{Pt}/(001)_S$ $(111)_{Pt}/(001)_S$	$\langle 110 \rangle_{Pt} // \langle 110 \rangle_S$ $\langle 110 \rangle_{Pt} // \langle 010 \rangle_S$ $\langle 110 \rangle_{Pt} // \langle 010 \rangle_S$

3.2. Particules préparées sur des clivages de NaCl (001)

En ce qui concerne les films préparés sur un clivage de NaCl (001), nous remarquons que les particules pour la plupart de forme carrée ou rectangulaire présentent deux contrastes différents (Fig. 1). Les unes notées A ont un fort contraste tandis que les autres notées A' ont un faible contraste mais ces deux types de particules ont la même orientation (001) Pt, (001) NaCl qui a pu être déterminée grâce à l'observation des empreintes de gradins thermiques de NaCl suivant les directions $\langle 100 \rangle$ et à l'observation microscopique en fond noir qui a montré que ces particules participaient aux mêmes réflexions. Les bords des cristallites A et A' sont à 45° des directions $\langle 100 \rangle$ du substrat NaCl et le contraste de certains cristallites montre que ce sont des pyramides à base carrée ou rectangulaire limitées par des plans (111). L'observation des cristallites en haute résolution notamment ceux dont la taille est inférieure à 40 Å nous a permis de vérifier que les particules de type A' étaient bien des cristallites sans défauts avec leurs plans $\langle 100 \rangle$ formant un angle de 45° avec leurs bords (Fig. 2).

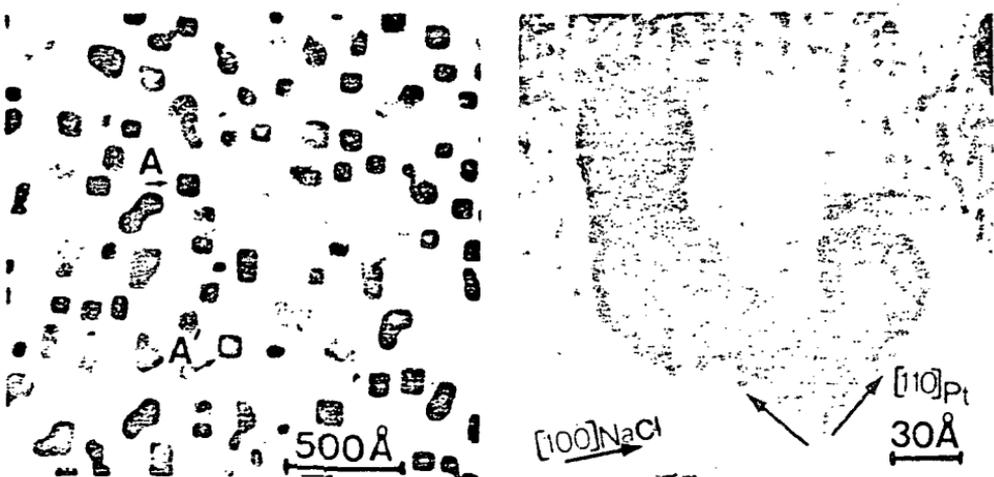


Fig. 1. Micrographie correspondant à une couche de platine déposée sur NaCl (001) clivé sous vide à une pression de 10^{-5} Torr; (001)Pt, (001)NaCl et $\langle 110 \rangle$ Pt, $\langle 110 \rangle$ NaCl ($T_s = 430^\circ\text{C}$).

Fig. 2. Micrographie à haute résolution concernant une couche de platine déposée sur NaCl (001); plans (200).

Dans le cas où le dépôt est réalisé sur un support clivé à l'air, les micrographies présentent certains cristallites de forme carrée dont les bords sont parallèles aux directions $\langle 100 \rangle$ du NaCl. Ces cristallites notés A'' (Fig. 3) sont toujours beaucoup moins nombreux que les cristallites A et A' et sont responsables des points de diffraction qui apparaissent sur l'anneau (200) du diagramme (Fig. 4) et à 45° des points intenses qui correspondent aux réflexions dues aux cristallites A et A'. Par comptage nous avons pu évaluer à 5% la proportion des cristallites A'' par rapport aux cristallites A et A' réunis. Les dépôts réalisés sur ce support présentent en outre une forte proportion de cristallites A' présentant des troncatures (001) visibles sur les particules telles que celles de la Fig. 3. Les films préparés sur le support de NaCl clivé à l'air présentent en plus des particules orientées (001) des particules ayant le

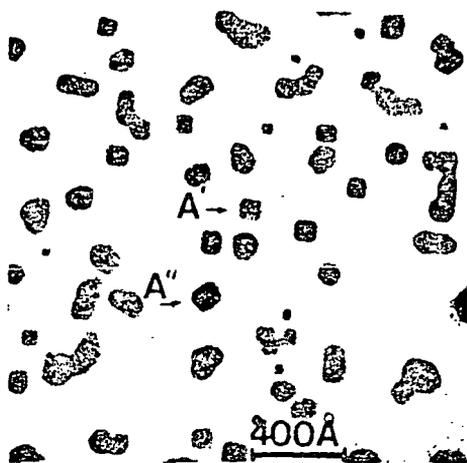
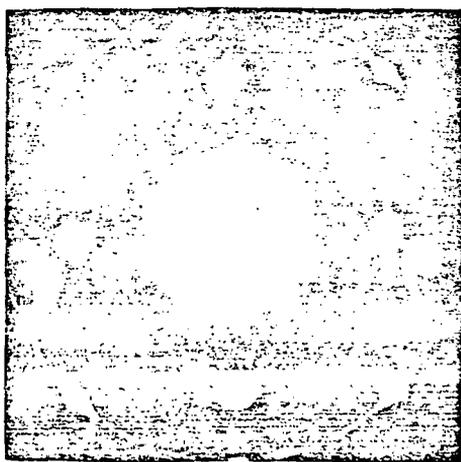
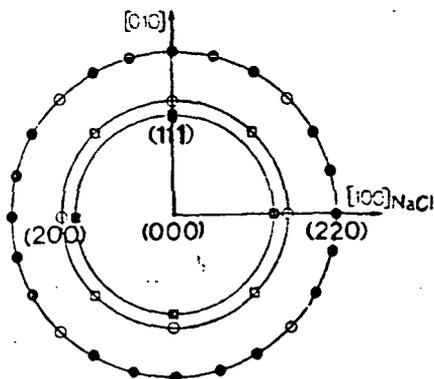


Fig. 3. Micrographie correspondant à une couche de platine déposée sur NaCl (001) clivé à l'air: $(001)\text{Pt}/(001)\text{NaCl}$ avec $\langle 110 \rangle \text{Pt} // \langle 110 \rangle \text{NaCl}$ et $\langle 100 \rangle \text{Pt} // \langle 110 \rangle \text{NaCl}$ ($T_s = 400^\circ\text{C}$).

plan (111) parallèle au support. Celles-ci sont responsables des points de diffraction situés sur l'anneau (220) autres que ceux correspondant à l'orientation (001). Par analogie avec résultats trouvés et l'interprétation déjà donnée pour les films minces d'or condensés sur des clivages de NaCl, on peut attribuer ces points de diffraction à des cristallites ayant un plan (111) d'accolement avec le support et ayant quatre orientations azimutales à 45° l'une de l'autre (les Figs. 4 et 5 représentent le diagramme de diffraction et la micrographie correspondante). Ces cristallites sont



(a)



(b)

Fig. 4. (a) Diagramme de diffraction électronique relatif aux micrographies des Figs. 3 et 5. (b) Diagramme théorique de diffraction correspondant à (a): \circ points de diffraction correspondant à l'orientation $(001)\text{Pt}/(001)\text{NaCl}$ et $\langle 110 \rangle \text{Pt} // \langle 110 \rangle \text{NaCl}$; \square points de diffraction correspondant à l'orientation $(001)\text{Pt}/(001)\text{NaCl}$ et $\langle 100 \rangle \text{Pt} // \langle 110 \rangle \text{NaCl}$; \bullet points de diffraction correspondant à l'orientation $(111)\text{Pt}/(001)\text{NaCl}$ dans les quatre orientations azimutales à 45° ; \blacksquare points de diffraction correspondant aux réflexions des plans (111) des particules pentagonales ou icosédriques.

en double positionnement pour chaque orientation azimutale, et se présentent généralement sous forme de pyramides à base triangulaire avec des troncatures (111) à chaque sommet.

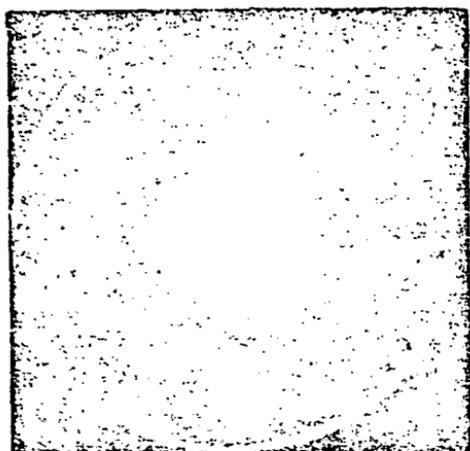
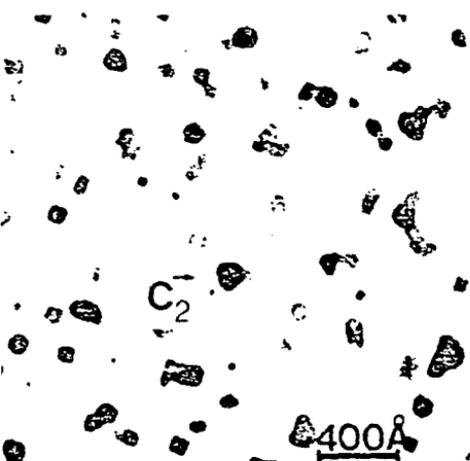


Fig. 5. Micrographie correspondant à une couche de platine déposée sur NaCl (001) clivé à l'air présentant des cristallites triangulaires orientés (111)Pt/(001)NaCl avec quatre orientations azimutales à 45° ($T_s = 430^\circ\text{C}$).

Fig. 6. Diagramme de diffraction électronique relatif à une couche de platine déposée sur un clivage de mica et présentant une texture (111) ($T_s = 350^\circ\text{C}$).

3.3. Particules préparées sur un clivage de mica et sur un support de NaCl (111)

En ce qui concerne les films minces obtenus sur un support dont la surface présente une symétrie hexagonale (clivage de mica ou support de NaCl (111)) nous avons remarqué que les particules ont toujours quelle que soit la température du

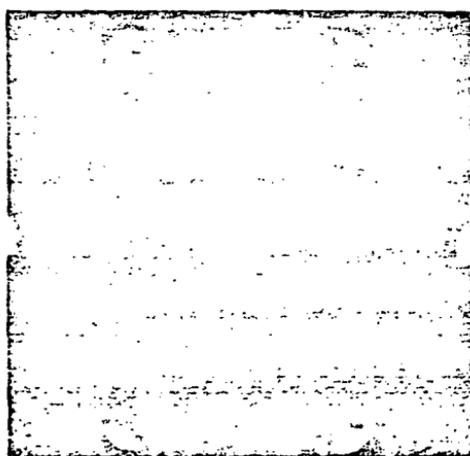
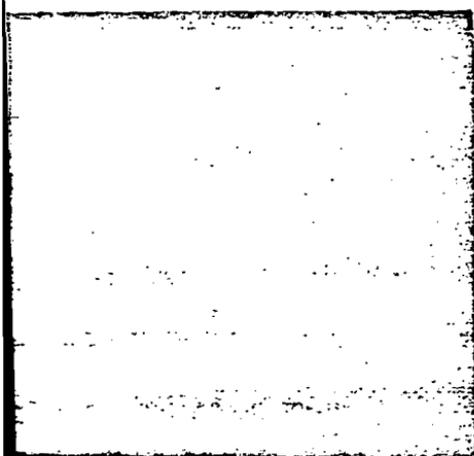


Fig. 7. Diagramme de diffraction électronique relatif à une couche de platine déposée sur NaCl (111) réalignement orienté sur un clivage de mica (111)Pt/(111)NaCl avec $\langle 110 \rangle \text{Pt} // \langle 110 \rangle \text{NaCl}$ ($T_s = 350^\circ\text{C}$).

Fig. 8. Diagramme de diffraction électronique relatif à une couche de platine déposée sur du mica clivé à l'air (111)Pt/(001)mica avec $\langle 110 \rangle \text{Pt} // \langle 010 \rangle \text{mica}$ ($400^\circ\text{C} < T_s < 500^\circ\text{C}$).

support au-dessus de 200 °C un plan d'accolement (111), ce qui se traduit par une structure fibreuse avec une texture (111) très marquée du platine sur le mica pour des températures inférieures à 350 °C (Fig. 6) et une légère désorientation (111) pour le dépôt sur NaCl (111) (Fig. 7). Sur le support de mica l'orientation azimutale n'est parfaite que pour des températures de dépôt assez élevées qui dépendent également de la taille des particules. Pour des cristallites dont la taille moyenne est inférieure ou égale à 40 Å cette température d'épitaxie est de 500 °C, et pour des tailles de 40 à 80 Å elle est de 400 °C (Fig. 8).

Il est à remarquer que dans le cas de support à symétrie hexagonale, il n'apparaît, lorsque l'épitaxie se produit, qu'une seule orientation azimutale $\langle 110 \rangle$ Pt// $\langle 010 \rangle$ mica. Nous avons également observé pour cette orientation de nombreux cas de double positionnement et la présence de macles résultant probablement d'un phénomène de coalescence intercristallites. Dans ce dernier cas les diagrammes de diffraction présentent sur les anneaux (200) et (311) des points satellites supplémentaires (Fig. 9):

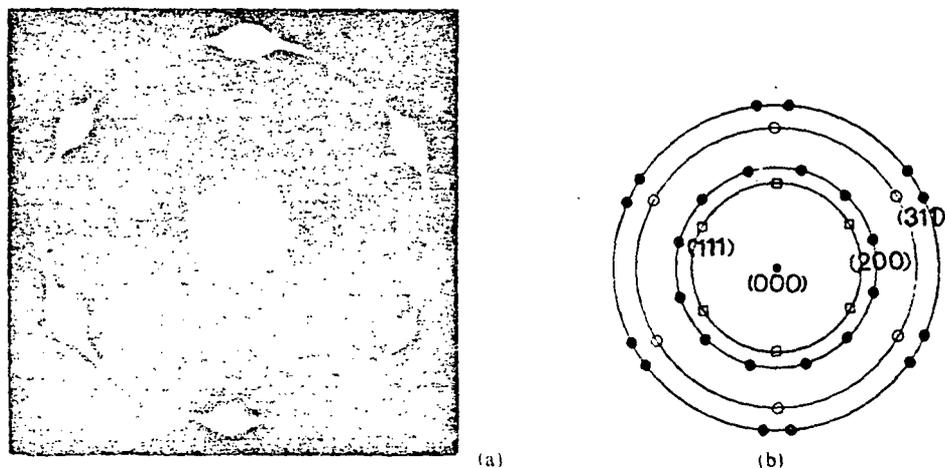


Fig. 9. (a) Diagramme de diffraction électronique relatif à une couche de platine maclé et déposé soit sur NaCl (111) soit sur mica. (b) Diagramme théorique de diffraction correspondant à (a): ○ points de diffraction correspondant à l'orientation (111)Pt//(111)NaCl ou (111)Pt//(001)mica; □ points de diffraction correspondant aux réflexions des plans (111) des particules pentagonales ou icosaédriques; ● points de diffraction correspondant au maillage sur des cristallites orientés (111).

3.4. Particules pentagonales ou icosaédriques

L'observation des micrographies a permis de distinguer, parmi les cristallites constituant les couches de platine, des particules ayant des formes pentagonales ou hexagonales. Nous dirons par analogie avec des particules de forme semblable observées dans les films d'or¹ que celles-ci ont une structure anormale pentagonale ou icosaédrique. Ces structures anormales se présentent dans tous les films sauf dans ceux qui sont obtenus sur des clivages de NaCl réalisés sous vide. Nous avons regroupé dans le Tableau II les conditions expérimentales pour lesquelles nous avons observé ces structures ainsi que leur taille moyenne et leur proportion par rapport aux cristallites de structure c.f.c. orientés (001) ou (111).

TABLEAU II

Pression (Torr)	Nature du support	Vitesse de dépôt (\AA s^{-1})	Température du support (°C)	Cristaux c.f.c.		Cristaux de structure anormale ^a		Proportion de cristaux de structure anormale (%)
				Densité de cristallinités (cm^{-2})	Taille moyenne (\AA)	Densité de cristallinités (cm^{-2})	Taille moyenne (\AA)	
10^{-6}	NaCl (001) clivé à l'air	0,2	430	6×10^{11}	80	3×10^{10}	P: 185 I: 120	5
		0,4	430	10^{12}	60	6×10^{10}	P: 90	5,5
		1,5	400	$1,5 \times 10^{11}$	80	10^{10}	P: 105	6
10^{-6}	NaCl (001) clivé à l'air	0,1	430	4×10^{11}	70	$1,2 \times 10^{10}$	P: 100	3
		0,3	430	8×10^{11}	50	4×10^{10}	I: 80 P: 75	5
		3	430	10^{12}	40	7×10^{10}	I: 60 P: 90	7
		4	430	5×10^{11}	35	4×10^{10}	I: 55 P: 60	8
10^{-6}	NaCl (111) évaporé sur mica et mica clivé à l'air	0,3	430	$1,6 \times 10^{12}$	60	8×10^{10}	P: 70	5

^a P, pentagone; I, icosaédre.

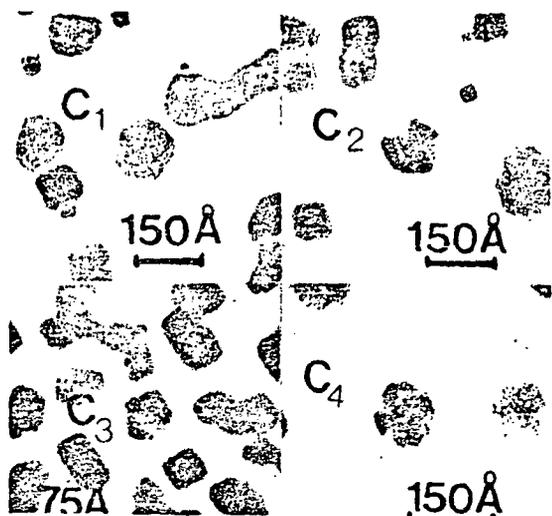
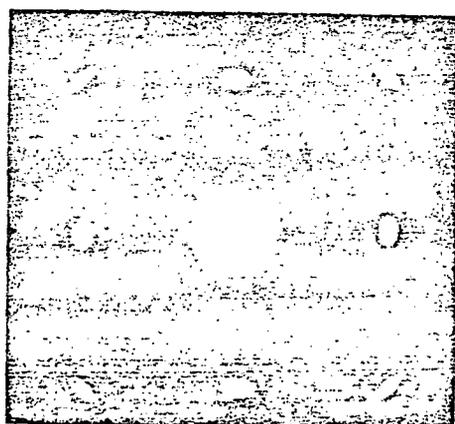
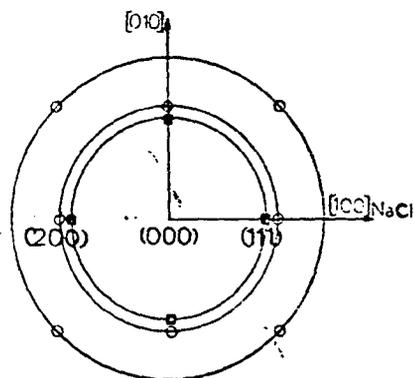


Fig. 10 Micrographies montrant des contrastes différents de particule pentagonale ou icosaédrique d'un dépôt de platine sur un support de NaCl (001) clivé à l'air ($T_s = 430^\circ\text{C}$).

En ce qui concerne les particules pentagonales nous avons relevé trois contrastes particuliers C_1 , C_2 et C_3 (Fig. 10). Les deux premiers contrastes C_1 et C_2 ont déjà été expliqués¹⁵ et correspondent à des bipyramides pentagonales dont l'axe quinaire est soit incliné sur le support, soit perpendiculaire au support. Le contraste C_3 assez fréquent sur un support (001) n'a pas encore trouvé d'explications. Les



(a)



(b)

Fig. 11. (a) Diagramme de diffraction électronique relatif à une couche de platine déposé sur NaCl (001) clivé à l'air et présentant des particules de structure pentagonale ou icosaédrique. (b) Diagramme théorique de diffraction correspondant à (a): \circ points de diffraction correspondant à l'orientation (001)Pt// \langle 001 \rangle NaCl et \langle 110 \rangle Pt// \langle 110 \rangle NaCl; \square points de diffraction correspondant aux réflexions des plans (111) des particules pentagonales ou icosaédriques.

particules icosaédriques apparaissent sur la micrographie avec un contour hexagonal et généralement avec un contraste particulier dit "contraste en croix de Malte" (C_1 , Fig. 10) qui a déjà été expliqué pour les particules d'or⁵. Ces particules correspondent à des demi-icosaédres avec une arête parallèle au support et coupés par le plan support passant par le centre de l'icosaédre. La présence des structures anormales pentagonales ou icosaédriques se manifeste sur le diagramme de diffraction par des points supplémentaires sur l'anneau (111). En particulier on trouve sur le diagramme des points (111) situés sur le vecteur réciproque $g_{(200)}$ correspondant à des réflexions dues aux cristallites A et A' de l'orientation (001). Ils sont marqués par ■ sur le diagramme de la Fig. 11(b). Nous vérifions en microscopie en fond noir que les points de diffraction ■ sont dûs à des réflexions de plans (111) appartenant aux particules de structure anormale notamment à des particules pentagonales (Fig. 12). Dans le cas des diagrammes de diffraction correspondant aux films préparés sur NaCl (111) ou sur mica ces points supplémentaires sont situés sur le vecteur réciproque $g_{(220)}$ provenant des cristallites orientés (111). Ces points sont marqués par □ sur le diagramme de diffraction de la Fig. 9.

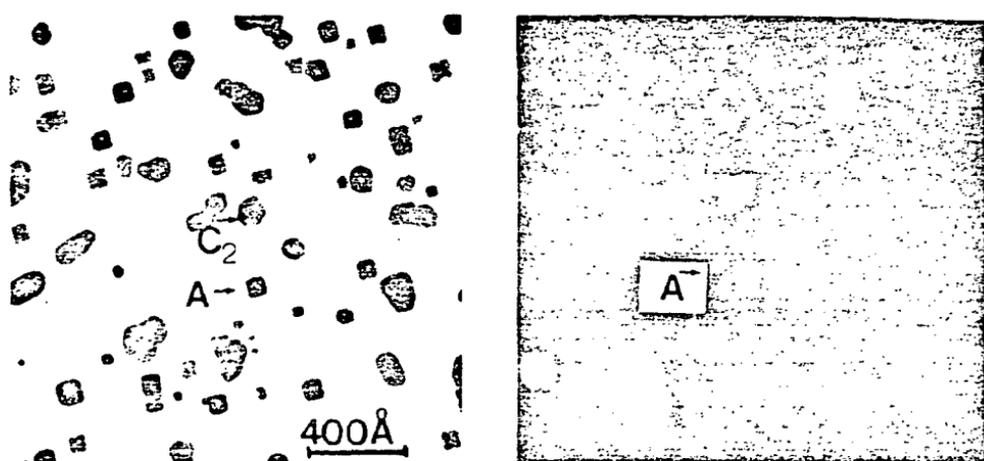


Fig. 12. (a) Micrographie en fond clair correspondant à une couche de platine déposée sur NaCl (001) clivée à l'air présentant des particules orientées (001) et des particules pentagonales. (b) Micrographie en fond noir correspondant au fond clair de (a), obtenue en sélectionnant à l'aide d'un diaphragme de contraste les spots marqués ■ et ○ de la Fig. 11(b).

4. DISCUSSION

Certains résultats obtenus concernant la formation de particules de platine sur des supports tels que des clivages de NaCl (001) ou de mica ont déjà été employés pour l'étude de la structure de particules d'or. De plus, les conditions expérimentales, température du support, vitesse d'évaporation, taille des particules sont comparables à celles utilisées dans le cas des dépôts d'or. Par conséquent, nous pouvons faire quelques comparaisons entre le comportement de ces deux métaux platine et or dans le cas où ils sont sous forme de petites particules obtenus à partir des vapeurs métalliques condensées sur des substrats monocristallins.

Une des premières constatations que nous avons été amenés à faire est que les particules de platine obtenues sur NaCl (001) avaient en général des contours carrés ou rectangulaires bien réguliers correspondant à une orientation $(001)_{Pt} // (001)_{NaCl}$ parfaite que le support soit clivé à l'air ou sous vide. Ces particules sont certainement des cristallites parfaits car le contraste micrographique et les diagrammes ne révèlent que très peu de défauts tels que macles ou fautes d'empilements. Comme nous l'avons vu, une faible proportion de cristallites est en orientation (111). Par contre dans le cas des particules d'or déposées sur un clivage de NaCl (001) réalisé sous ultravide, il en existe une forte proportion dont le plan d'accroissement avec le support est $(111)_{Au} // (001)_{NaCl}$. De plus pour celles déposées sur un clivage de NaCl (001) effectué à l'air ou sur mica, les contrastes micrographiques et les diagrammes de diffraction mettent en évidence une très forte proportion de particules maclées résultant probablement d'une coalescence par diffusion des cristallites sur le support. Ces observations montrent donc une différence très nette de la structure des dépôts de platine et d'or réalisés sur les mêmes substrats.

Une deuxième remarque évidente concerne la proportion de particules de structure anormale icosaédrique ou pentagonale par rapport aux particules de structure c.f.c. Bien que nous trouvions des particules icosaédriques et pentagonales, leur proportion est dans tous les cas beaucoup plus faible que dans les dépôts d'or et ces particules icosaédriques ou pentagonales se présentent exactement avec le même contraste et conduisent au même diagramme que dans le cas de l'or (sauf les particules de contour pentagonal qui donnent le contraste que nous avons appelé C_3), et nous admettons alors qu'elles ont la même structure. Comme dans les cas de l'or, nous remarquons que les particules icosaédriques et pentagonales ont des tailles supérieures à la taille moyenne des autres particules. Alors que dans le cas de l'or les particules de structure anormale se forment principalement lorsque le clivage support est réalisé sous ultra-vide, dans le cas du platine nous en avons trouvé pratiquement dans toutes les conditions sauf pour NaCl clivé sous ultravide.

Afin d'analyser la différence concernant la formation des particules de structure icosaédrique ou pentagonale dans les dépôts de platine et d'or, nous examinons successivement trois hypothèses: (1) la formation initiale de ces particules est contrariée; (2) ces particules sont détruites avant d'avoir atteint la taille que nous avons observée; et (3) il existe un autre mécanisme de formation, que celui que nous avons imaginé pour l'or.

4.1. Formation initiale des germes icosaédriques ou pentagonaux

De nombreux travaux théoriques¹⁶⁻¹⁹ ont montré que pour de petites tailles (quelques dizaines ou quelques centaines d'atomes) les agrégats possédant des arrangements d'atomes en couronnes pentagonales étaient favorisés. Dans de tels calculs on ne tient pas compte de l'influence du support. Si nous admettons que la formation de germes à symétrie pentagonale est la condition nécessaire pour que des particules de structure icosaédrique ou pentagonale puissent se développer, le support peut, en influençant certains arrangements atomiques dans la phase initiale de la croissance, jouer un rôle soit stabilisateur soit destructeur des germes de structure icosaédrique. Dans le cas des dépôts d'or, lorsque la coalescence n'est pas très importante, l'accroissement des plans $(111)_{Au}$ avec $(001)_{NaCl}$ semble être souvent réalisé, et un tel accroissement n'est pas contradictoire avec la formation des germes de

structure anormale, tandis que dans les dépôts de platine l'accolement dépôt-support le plus souvent réalisé est tel que $(001)_{Au} // (001)_{NaCl}$, accolement qui favorise l'orientation épitaxiale parallèle mais peut par contre, dans les tout premiers stades d'incorporation des atomes dans le germe, contrarier la formation d'un germe avec des arrangements d'atomes pentagonaux, même si ceux-ci sont thermodynamiquement plus stables. A l'appui de cette hypothèse, nous remarquons que l'énergie d'adhésion du platine sur NaCl, selon un plan d'accolement $(001)_{Pt} // (001)_{NaCl}$, est beaucoup plus importante que l'énergie d'adhésion de l'or sur NaCl pour le même plan d'accolement, et que nous n'observons pas les particules de platine avec des structures anormales sur des clivages supports réalisés sous ultravide. Dans ce cas on admet généralement que l'énergie d'adsorption et par conséquent l'adhésion dépôt-support est supérieure à celle qui correspond à des clivages réalisés à l'air.

4.2. Destruction des particules icosaédriques ou pentagonales

Le fait que l'on observe peu de particules de structure anormale pourrait être expliqué par la disparition de ces particules au cours de leur croissance par suite de leur transformation en la structure normale c.f.c. et pour des tailles inférieures à celle que nous avons observée, c'est-à-dire inférieure à 25 Å. Les particules que nous observons malgré cette destruction étant des résidus de ces structures qui pour une raison inconnue conserveront une structure métastable. On peut en effet penser que ces structures anormales sont certainement assez rapidement instables quand leur taille croît. D'après Ino⁴, la taille critique au-dessous de laquelle les structures icosaédriques sont stables étant pour le platine inférieure à celles que l'on peut espérer pour l'or (100 Å pour l'or et 50 Å pour le platine). Bien que pour l'or on ait observé que la transformation de la structure icosaédrique en structure c.f.c. multimaclée pouvait conserver approximativement la forme des particules⁵, on ne peut pas espérer qu'il en soit de même pour les particules de platine, car dans ce dernier cas l'énergie de macle est beaucoup plus élevée que dans le cas de l'or. Ainsi la transformation des particules ayant une structure icosaédrique instable en particules de structure c.f.c. pourrait entraîner un réarrangement atomique complet des particules, réarrangement qui serait d'autant plus facile qu'il interviendrait pour des petites tailles. On peut également envisager, pour la destruction de ces particules, une coalescence par suite de leur diffusion sur le support, la coalescence de deux particules icosaédriques donnant, par exemple, après réarrangement atomique une particule c.f.c. d'orientation (001), comme ceci a été observé par Métois²⁰ pour les particules d'or orientées (111) sur KCl.

4.3. Hypothèse d'un autre mécanisme de croissance des particules icosaédriques et pentagonales

Dans le cas des particules icosaédriques ou pentagonales d'or nous avons admis⁵ qu'initialement se formait un germe ayant avec le minimum d'atomes la forme et les arrangements atomiques des particules icosaédriques et pentagonales observées, puis que par la suite ce germe se développait d'une manière homothétique et couche par couche. En plus de ce modèle de croissance continue, d'autres modèles ont été proposés¹⁰ et en particulier celui qui consiste en des maclages successifs et préférentiels à partir d'un germe tétraédrique. Ces modèles ont été confirmés par des

observations *in situ* réalisées par Yagi *et al.*⁷ Si on admet que dans le cas du platine les particules avec des symétries pentagonales sont formées par ce mécanisme de maclages successifs à partir d'un cristallite tétraédrique, il est évident que sur NaCl ces particules seront peu nombreuses car les cristallites tétraédriques avec un plan d'accolement dépôt-support (111) sont eux-mêmes peu nombreux. D'autre part ce mécanisme doit être d'autant plus favorisé que l'énergie de macle est faible; comme cette énergie est pour le platine relativement grande, la nucléation en position de macle sur une face d'un cristallite sera difficile. Ceci pourrait alors expliquer pourquoi sur le mica on observe peu de particules icosaédriques ou pentagonales bien qu'il y ait beaucoup de cristallites (111). Ainsi du moins dans une première analyse le fait d'observer peu de particules anormales serait en accord avec l'hypothèse d'un modèle de croissance par maclages successifs.

5. CONCLUSION

Dans ce travail qui concerne une première étape dans l'étude de la structure et de la croissance des petites particules de platine obtenues par condensation des vapeurs métalliques sur un support monocristallin, nous avons pu mettre en évidence une certaine différence entre la croissance et les structures des particules de platine et d'or obtenues dans des conditions semblables, lorsque ces particules ont des tailles comprises entre 20 et 100 Å. En particulier, nous avons remarqué qu'il y avait beaucoup moins de cristallites avec un plan d'accolement dépôt-support (111) dans le cas du platine que dans celui de l'or, et que la proportion de particules de platine avec une structure anormale (icosaédrique ou pentagonale) par rapport à ceux de structure c.f.c. était beaucoup plus faible dans les dépôts de platine que dans ceux d'or. Pour expliquer cette dernière différence, nous avons fait plusieurs hypothèses. Dans l'état actuel de notre étude, nous ne pouvons pas dire quelle est la bonne, mais il apparaît indispensable de faire des observations sur des particules dont la taille est inférieure à 20 Å.

RÉFÉRENCES

- 1 S. Ino, *J. Phys. Soc. Jpn*, 21 (1966) 346.
S. Ino et S. Ogawa, *J. Phys. Soc. Jpn*, 22 (1967) 1365.
- 2 J. G. Alpress et J. V. Sanders, *Surf. Sci.*, 7 (1967) 1.
- 3 T. Komoda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 7 (1968) 27.
- 4 S. Ino, *J. Phys. Soc. Jpn*, 27 (1969) 941.
- 5 E. Gillet et M. Gillet, *Thin Solid Films*, 15 (1973) 249.
E. Gillet, A. Renou et M. Gillet, *Thin Solid Films*, 15 (1975) 1.
- 6 T. P. Darby et C. M. Wayman, *J. Cryst. Growth*, 28 (1975) 41.
- 7 K. Yagi, K. Takayanagi, K. Kobayashi et G. Honjo, *J. Cryst. Growth*, 28 (1975) 117.
- 8 H. R. Thirsk, *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B*, 63 (1950) 833.
- 9 Y. Kainuma, *J. Phys. Soc. Jpn*, 6 (1951) 135.
- 10 E. Votava, *Naturwissenschaften*, 10 (1953) 290.
- 11 L. Capella, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 86 (1963) 157.
- 12 A. J. Melmed et D. O. Hayward, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 545.
- 13 I. Papirov et L. S. Palatnik, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 7 (1962) 222.
- 14 W. R. Graham, D. A. Reed et F. Hutchinson, *J. Appl. Phys.*, 43 (1972) 2951.
- 15 D. Walker et J. A. Joebstl, *J. Vac. Sci. Technol.*, 12 (1975) 933.
- 16 J. J. Burton, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 345; 26 (1971) 1.

- 17 M. R. Hoare et P. Pal, *Adv. Phys.*, 20 (1971) 161; *Nature (London)*, 35 (1972) 236.
- 18 A. Bonissent et B. Mutaftschiev, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 3727.
- 19 A. Julg, M. Benard, M. Bourg, M. Gillet et E. Gillet, *Phys. Rev. B*, 9 (1974) 3248.
- 20 J. J. Métois, *Thèse d'Etat*, 1974.