HAL
open science

Dépôts d'argent sur des surfaces de nickel : organisation et structure d'un système métal sur métal

Carole Chambon

To cite this version:

Carole Chambon. Dépôts d'argent sur des surfaces de nickel : organisation et structure d'un système métal sur métal. Physique [physics]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2009. Français. NNT : . tel-00505723

HAL Id: tel-00505723

https://theses.hal.science/tel-00505723

Submitted on 25 Jul 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ligne de lumière **S**ix**S**
Synchrotron **SOLEIL**

Laboratoire **M**atériaux
et **P**hénomènes **Q**uantiques

UNIVERSITE DENIS DIDEROT (Paris 7)

Ecole doctorale 107 physique de la région parisienne

Thèse de doctorat

Spécialité : Sciences des Matériaux

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Denis Diderot

par

Carole Chambon

Dépôts d'argent sur des surfaces de nickel : organisation et structure d'un système métal sur métal

soutenue le 17 décembre 2009 devant le jury composé de

Bernard CROSET	Président
Francine SOLAL	Rapporteur
Guy TREGLIA	Rapporteur
Dominique CHANDESRIS	Examinateur
Stéphane ANDRIEU	Examinateur
Yves GARREAU	Directeur
Alessandro COATI	Examinateur invité
Jérôme CREUZE	Examinateur invité

Remerciements

Je commencerais ces quelques pages par un merci général à toutes les personnes qui ont bravé la neige et la grève pour venir m'écouter le jour de ma soutenance. Sachez que cette attention m'a beaucoup touchée.

Denis Raoux puis Michel Van-der-Rest à SOLEIL, Vincent Berger puis Sylvie Rousset à MPQ m'ont successivement accueillie dans leurs laboratoires et je les en remercie.

Je remercie très sincèrement les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail, Guy Tréglia et Francine Solal de leurs rapports, Dominique Chandesris et Stéphane Andrieu de leurs remarques et suggestions, et enfin Bernard Croset de l'avoir présidé.

Yves Garreau a dirigé ma thèse, il fait pour moi partie de ces quelques personnes dont on fait des mentors. J'ai été parfois indisciplinée, mais tu as toujours su me faire avancer, avec un savant mélange d'autorité et de pédagogie dont tu as le secret. Tu es en tous les cas - et je ne suis pas la seule à le dire - un excellent professeur et un excellent chercheur. Merci pour tout le temps que tu m'as consacrée.

Alessandro Coati aussi m'a consacrée beaucoup de son temps, puisqu'il a co-encadré ma thèse, et encadré mon stage de master. Spesso, il tuo aiuto e i tuoi incoraggiamenti mi hanno tirato su e nel corso degli anni, sei diventato per me molto più che un "capo", ma un confidente, un amico.

Jérôme Creuze est à l'origine de toute la partie simulation de ma thèse, et c'est vraiment une chose agréable que de mettre à la fois les mains dans les manips et dans les calculs. C'était toujours pour moi un plaisir d'organiser des réunions avec toi et d'avoir cette œil extérieur qui donnait une respiration, un nouveau souffle, à mon (notre) travail.

L'équipe SixS à SOLEIL a deux autres membres que je n'oublie pas : Michèle Sauvage et Benjamin Voisin. La grande expérience de Michèle et son enthousiasme ont été pour moi de grands atouts pendant la dernière année de ma thèse, et je l'en remercie grandement. Benjamin m'a apporté un vrai soutien moral, mais aussi parfois un soutien technique, toujours disponible lorsque je l'appelais au secours !

J'ai eu la chance d'effectuer ma thèse dans deux laboratoires, un synchrotron et une unité mixte de recherche. Je remercie tous les personnels, chercheurs, supports techniques, administratifs, et cætera, à SOLEIL comme a MPQ qui ont pu me côtoyer, m'encourager et m'aider lors de ces 3 années de thèse. Je voudrais tout spécialement remercier l'ensemble de l'équipe STM à MPQ, Vincent Repain, Cyril

Chacon, Jérôme Lagoute, Yann Girard, Jean Klein et (re) Sylvie Rousset, ainsi que les membres du Laboratoire Surfaces de SOLEIL : Stephan Kubsky et François Nicolas.

Je tiens aussi à remercier nos "contacts locaux" des manips synchrotrons, qui nous ont tous accueillis avec beaucoup de générosité : Roberto Fellici sur ID03 à l'ESRF et toute l'équipe de ALOISA à ELETTRA, Alberto Verdini, Albano Cossaro, Luca Floreano et Alberto Morgante. J'en profite pour remercier chaleureusement Rachid Belkhou et Gilles Cauchon pour les manips LEEM et PEEM effectuées à ELETTRA pendant mon stage de master.

Le temps passé au labo créer aussi des liens personnels, qui peuvent devenir de vraies amitiés. Entre les cafés, thés, bières, pots, déjeuners et diners partagés, les parties de Mölkky sur la terrasse, les manifs et les séances d'escalade, nombreuses sont les personnes que je voudrais remercier pour les activités non-scientifiques. Alors merci l'ami Quentin Glorieux pour tous les chouettes moments passés ensemble et aussi pour le bon mangé. Les cafés du matin et nos conversations parfois sérieuses, le plus souvent sans queue ni tête me manquent, merci Simon Pigeon d'avoir écouté patiemment mes états d'âmes les derniers mois de ma thèse. J'ai partagé mes bureaux avec vous, et bien plus encore, merci Nicolas Moreau, Sébastien Blanc, Ludivine Chauvière, Pauline Rovillain, Shruti Menhendale, Paolo Campiglio, Mernoush Valamanesh, David Barate, Léo Kawarani et Lisa Bardin. Pour les moments à la cafet, sur la terrasse, sur les murs et ailleurs, merci à Alessandro Nicolaou, Xavier Caillet, Romain Dubessy, David Hagenmuller, Erwan Guillotel, Alexandre Delga, Sébastien Rémoville, Amina Taleb, Luca Guidoni, Maximilien Cazayous et Cyril Langlois.

Les filles du 31 Mars ont droit à leur propre paragraphe, parce que c'est trop rigolo qu'on soit si nombreuse ! ! De septembre à janvier on a pu voir dans le rez-de-jardin d'une maison de Gentilly deux nanas partager des plats issus d'un mélange de cuisine française et chinoise, parfois un peu éméchées, d'autres fois studieuses travaillant à leur correction de thèse. Merci à Hong Lin d'avoir partagé ces moments et été ce soutien nécessaire. Nous nous sommes connues à Grenoble à l'occasion d'Hercules, ou une question se posait souvent à nous : "salade ou ravioles à la crème ? Rhooo... Ravioles à la crème !", quelques kilos après Fanny Rodolakis s'installait dans mon bureau à Soleil. Les kilos depuis nous les avons perdus, reste l'amitié, merci Fanny, de quoi aurais-je eu l'air à ma soutenance sans ton aide vestimentaire ? Béatrice Rousseau partage la vie de mon frère Marc depuis quelques années maintenant, merci frangine d'apporter cette touche féminine à la famillia ainsi que pour ton aide logistique pour le pot de ma soutenance.

D'ailleurs, si la fraternité existe en ce monde, c'est sûr elle rime avec p'tits Chambon. Merci les gars d'avoir toujours été là, vous savez l'importance que vous avez pour moi. Merci Marc Chambon de savoir toujours être un grand frère plein de conseils et de maturité, et de savoir si bien choisir le vin ! Merci Rémi Chambon de t'être intéressé à mon travail et d'avoir passé tant de temps (tes nuits sur la fin !) à corriger les fautes de français de ma thèse. Et enfin merci Bastien Chambon d'accepter de jouer les petits frères quand j'ai envie de jouer à la grande sœur et pour la finesse de ton humour.

Tout ce petit monde a une maman, Hélène Quillet. Les mots ne suffisent pas pour lui exprimer toute ma reconnaissance et mon admiration. J'espère un jour être aussi forte que toi.

Frantz Guehl a partagé ma vie de thésarde presque jusqu'à la fin, et croyez le ou non, je suis pas facile tous les jours ! Merci à toi pour les bons moments passés (moins epsilon qu'on négligera) ainsi que d'avoir, toi aussi, corrigé ma thèse des vilaines fautes et inélégances. Je voudrais aussi remercier mon père, Christian Chambon, d'être venu assister à ma soutenance malgré l'accident qui l'a touché quelques jours plus tôt, ainsi que sa compagne, Rézika Amri de l'avoir accompagné. Un pré requis à l'obtention d'un doctorat de physique est la connaissance de l'écriture, la lecture et le calcul. Aussi je voudrais exprimer toute ma gratitude et mon respect à l'égard de mon maître d'école élémentaire, qui a continué à me suivre d'un œil longtemps après la primaire, Monsieur Daniel Favraud. Si Yves est mon professeur, vous restez mon maître.

Table des matières

Introduction Générale **11**

1 Croissance et facettage des surfaces cristallines **13**
1.1 Structure atomique des surfaces cristallines 14
1.1.1 Généralités sur les surfaces cristallines 14
1.1.2 Relaxation et reconstruction de surface 15
1.1.3 Structure atomique d'une couche adsorbée 17
1.2 Croissance sur une surface 18
1.2.1 Les différents modes de croissance 18
1.2.2 Diffusion en surface et sites de nucléation 19
1.2.3 Croissance de nanostructures périodiques 21
1.3 Phénomène de facettage 22
1.3.1 Stabilité des surfaces vicinales 23
1.3.2 Modèle de l'auto-organisation 1D 24
1.4 Le système Ag/Ni 25
1.4.1 Propriétés et intérêt du système 25
1.4.2 Choix des surfaces de nickel 26

2 Méthodes expérimentales et modélisation **31**
2.1 Dispositifs expérimentaux et environnement échantillon 32
2.1.1 L'environnement ultra-vide 32
2.1.2 Préparation des échantillons 32
2.1.3 Dispositifs expérimentaux 35
2.2 Caractérisation chimique des surfaces 37
2.2.1 Introduction 37
2.2.2 Spectroscopie d'électrons Auger 38
2.2.3 Spectroscopie de photoélectrons X 41
2.3 Analyse structurale des surfaces : diffraction 43
2.3.1 Introduction 43
2.3.2 Diffraction par une surface cristalline 43
2.3.3 Diffraction d'électrons 46
2.3.4 Diffraction des rayons X en incidence rasante 49
2.3.5 Diffraction de photoélectrons X 51
2.4 Analyse structurale des surfaces : microscopies 53
2.4.1 Microscopie à effet tunnel 53

2.4.2 Microscopie d'électrons lents et de photoélectrons 56
2.5 Modélisation 59
2.5.1 Introduction 59
2.5.2 Potentiel 59
2.5.3 Dynamique moléculaire trempée 62
2.6 Conclusion 65

3 Croissance d'argent sur une surface (111) de nickel 67
3.1 Présentation du système 68
3.1.1 Synthèse bibliographique 68
3.1.2 Le substrat Ni(111) 69
3.1.3 Procédure expérimentale 71
3.2 Ordre atomique 72
3.2.1 Résultats expérimentaux 72
3.2.2 Etude énergétique des reconstructions de surface 77
3.2.3 Discussion 86
3.2.4 Synthèse 89
3.3 Ordre mésoscopique 89
3.3.1 Etude par microscopie de l'évolution en température 89
3.3.2 Dynamique de croissance 101
3.3.3 Résultats obtenus sur ALOISA 101
3.3.4 Synthèse 111
3.4 Conclusion 111

4 Facettage d'une surface vicinale de nickel induit par dépôt d'argent 113
4.1 Présentation du système 114
4.1.1 La surface Ni(322) 114
4.1.2 Dépôts d'argent à température ambiante 118
4.1.3 Traitements thermiques 119
4.2 Influence du traitement thermique sur le facettage 123
4.2.1 Recuits rapides 123
4.2.2 Evolution avec la durée du recuit 132
4.2.3 Recuit de longue durée : STM et GIXD 136
4.2.4 Conclusion 142
4.3 Reconstruction sur les facettes (211) 143
4.3.1 La facette (211) 143
4.3.2 Résultats expérimentaux 145
4.3.3 Modélisation de la reconstruction 147
4.3.4 Discussion 156
4.4 Conclusion 156

Conclusion Générale 159

Bibliographie 161

Glossaire des sigles

AES	:	Spectroscopie d'électrons Auger *Auger Electron Spectroscopy*
BC	:	Bicouche
cfc	:	Cubique à faces centrées
GIXD	:	Diffraction des rayons X en incidence rasante *Grazing Incidence X-ray Diffraction*
hc	:	Hexagonal compact
LEED	:	Diffraction d'électrons lents *Low Energy Electron Diffraction*
LEEM	:	Microscopie d'électrons lents *Low Energy Electron Microscopy*
MC	:	Monocouche
PEEM	:	Microscopie de photoélectrons *PhotoEmission Electron Microscopy*
QMD	:	Dynamique moléculaire trempée *Quenched Molecular Dynamics*
RD	:	Réseau direct
RHEED	:	Diffraction d'électrons de haute énergie en géométrie de réflexion *Reflexion High Energy Electron Diffraction*
RR	:	Réseau réciproque
RX	:	Rayons X
STM	:	Microscopie à effet tunnel *Scanning Tunnelling Microscopy*
TBSMA	:	Approximation du second moment des liaisons fortes *Tight-Binding Second Moment Approximation*
TF	:	Transformée de Fourier
TOF-ICISS	:	Spectroscopie en temps de vol de collision d'ion *Time Of Flight Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy*

UHV	:	Ultra-vide *Ultra-High Vacuum*
XPD	:	Diffraction de photoélectrons X *X-ray Photoelectron Diffraction*
XPS	:	Spectroscopie de photoélectrons X *X-ray Photoelectron Spectroscopy*

Introduction Générale

Au cours des dernières décennies, l'intérêt porté à l'élaboration de nanostructures organisées par des voies *bottom-up* n'a cessé de croître. Les propriétés physiques (magnétiques, catalytiques) de ces objets, différentes de celles du matériau massif, et l'ordre à longue distance de ces structures en font des objets au fort potentiel industriel. Les surfaces vicinales, formées d'une succession de terrasses et de marches, sont des surfaces pré-structurées à l'échelle nanométrique. Aussi, elles apparaissent comme des gabarits intéressants pour la formation de nano-objets par des phénomènes d'auto-organisation. Un dépôt d'une faible quantité de matière sur de telles surfaces peut, suivant les cas, conduire à la formation de nano-plots ordonnés (Co/Au(788) [1]), de nano-fils (Co/Pt(997) [2]) ou encore de nano-facettes (Ag/Cu(433) [3]).

Dans ce contexte, ce travail propose d'étudier l'organisation d'une surface métallique après l'adsorption d'un métal. Pour ce type d'étude le systéme Ag/Ni apparaît comme un bon candidat : les deux métaux présentent des propriétés structurales similaires et sont immiscibles dans le volume. Ceci induit une ségrégation de l'argent à la surface du nickel et une séparation de phase abrupte entre le substrat et l'adsorbat.

Afin de bien maîtriser ce système, des dépôts d'argent sur deux surfaces présentant des densités de marches differentes ont été étudiés : Ni(111) et Ni(322). Le mode de croissance de l'argent sur la surface Ni(111), dont l'interprétation diffère dans la littérature, a été étudié à l'aide d'un ensemble de techniques expérimentales et numériques. Une fois déposé sur une surface vicinale, telle que la surface Ni(322), l'argent induit un facettage périodique. L'étude de la morphologie et de la structure atomique de la surface facettée induites par l'adsorption de l'argent constitue le second axe de cette thèse.

Organisation du manuscrit :

Le premier chapitre introduit les phénomènes de croissance et d'auto-organisation observés lors de ce travail. Il débute par la présentation de la structure atomique d'une surface cristalline, avant et après dépôt d'un adsorbat. La croissance et la

1. Repain et al., *EPL (Europhysics Letters)* 58, 730–736 (2002).
2. Gambardella et al., *Surface Science* 449, 93–103 (2000).
3. Garreau et al., *Phys. Rev. Lett.* 91, 116101 (2003) ; Coati et al., *Phys. Rev. B* 72, 115424 (2005).

diffusion en surface sont ensuite développées, puis le phénomène de facettage des surfaces vicinales est introduit, pour finir par la présentation des propriétés du système Ag/Ni.

Le second chapitre concerne les méthodes expérimentales et de modélisation utilisées lors de ce travail. L'environnement des échantillons et leur préparation seront d'abord présentées. Les techniques expérimentales seront ensuite détaillées en commençant par les méthodes de caractérisation chimique, ensuite seront développées les méthodes de diffraction, et enfin les méthodes de microscopie. Les méthodes de modélisation numériques seront enfin présentées à la fin du chapitre.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude de la couche d'argent sur la surface Ni(111). L'étude de ce système a été séparée en deux parties, la première s'intéressant à l'ordre atomique en surface avec une étude énergétique, [4] la seconde concernant l'ordre à l'échelle mésoscopique. [5]

Le quatrième chapitre est consacré au système Ag/Ni(322). L'étude de la morphologie et particulièrement du facettage de la surface en fonction de la température et de la durée du recuit ainsi que de la quantité d'argent déposée sera développée. [6] La reconstruction induite par la couche d'argent sera ensuite étudiée.

4. Chambon et al., *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 79, 125412 (2009).
5. Chambon et al., *Surface Science* 602, 2363–2367 (2008).
6. Chambon et al., *ESRF Highlights* 77 –78 (2008).

Chapitre 1

Croissance et facettage des surfaces cristallines

1.1 Structure atomique des surfaces cristallines 14
1.1.1 Généralités sur les surfaces cristallines 14
1.1.2 Relaxation et reconstruction de surface 15
1.1.3 Structure atomique d'une couche adsorbée 17
1.2 Croissance sur une surface 18
1.2.1 Les différents modes de croissance 18
1.2.2 Diffusion en surface et sites de nucléation 19
1.2.3 Croissance de nanostructures périodiques 21
1.3 Phénomène de facettage 22
1.3.1 Stabilité des surfaces vicinales 23
1.3.2 Modèle de l'auto-organisation 1D 24
1.4 Le système Ag/Ni 25
1.4.1 Propriétés et intérêt du système 25
1.4.2 Choix des surfaces de nickel 26

La croissance d'un métal sur une surface métallique cristalline suscite un intérêt constant depuis le début du vingtième siècle. [1] Dans ce contexte, l'utilisation de surfaces nanostructurées telles que les surfaces reconstruites ou vicinales peut donner lieu à des phénomènes d'auto-organisation ou d'auto-assemblage. Ces gabarits permettent en effet d'obtenir des structures périodiques aux dimensions nanométriques. Sera ici plus spécifiquement étudié le phénomène de facettage induit, qui permet d'obtenir une surface constituée d'une alternance de bandes de métal A et B de largeurs nanométriques avec un ordre à longue distance.

Dans ce chapitre, la structure atomique des surfaces critallines métalliques est présentée dans un premier temps. Ensuite seront développés les phénomènes de croissance et de diffusion atomique sur de telles surfaces. Puis sera aborder plus spécifiquement le phénomène de nanofacettage des surfaces vicinales pour finir par la présentation du système étudié : Ag/Ni.

1.1 Structure atomique des surfaces cristallines

1.1.1 Généralités sur les surfaces cristallines

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons au cas particulier des surfaces cristallines métalliques de structure cubique à faces centrées où les atomes occupent les nœuds du réseau.

Une surface cristalline est obtenue en coupant un cristal suivant un plan cristallographique. Par convention, on appelle nominales ou denses les surfaces de bas indices de Miller (h, k, l), correspondant aux plans de haute symétrie de la structure. Dans un cristal cubique, ces surfaces correspondent aux familles de plans $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$.

Une surface vicinale au sens strict est une surface dont l'orientation est voisine de celle d'une surface nominale, c'est-à-dire dont l'angle de coupe est faiblement désorienté par rapport à cette dernière. Aussi, les surfaces vicinales ne correspondent-elles pas forcément à des directions cristallographiques particulières. Par abus de langage, on appelle aussi surfaces vicinales des surfaces qui ont un angle de désorientation par rapport à la nominale allant jusqu'à plusieurs dizaines de degrés. Dans la suite de ce travail, cette dernière convention sera privilégiée et nous nous intéresserons à des surfaces périodiquement ordonnées à l'échelle atomique et dont l'orientation cristallographique est bien définie.

A l'échelle atomique, une surface vicinale est constituée de terrasses et de marches, ces dernières pouvant être droites ou crantées. Une surface vicinale, tout comme une surface nominale, est caractérisée par des indices de Miller h_{vic}, k_{vic} et l_{vic}, la direction $[h_{vic}\ k_{vic}\ l_{vic}]$ correspondant à la normale à la surface moyenne. De ces indices dépendent l'angle de désorientation et, par là même, la largeur des terrasses et la densité des marches associées. Ces surfaces sont caractérisées par leur

1. STRANSKI et KAISCHEW, *Physikalische Zeitschrift* 36, 393–403 (1935) ; BERKÓ et al., *Surface Science* 603, 2556–2563 (2009).

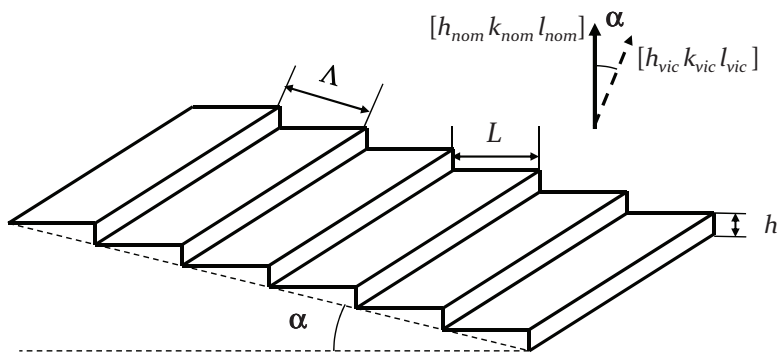


FIGURE 1.1 – Représentation schématique d'une surface vicinale, avec α l'angle de désorientation par rapport à la surface nominale, L la largeur des terrasses, Λ la période de bord de marche à bord de marche et h la hauteur des marches, toutes ces valeurs étant définies par les indices de Miller h_{vic}, k_{vic} et l_{vic}.

angle de désorientation α par rapport à la surface nominale, par la largeur des terrasses L, la période Λ de bord de marche à bord de marche et la hauteur des marches h.

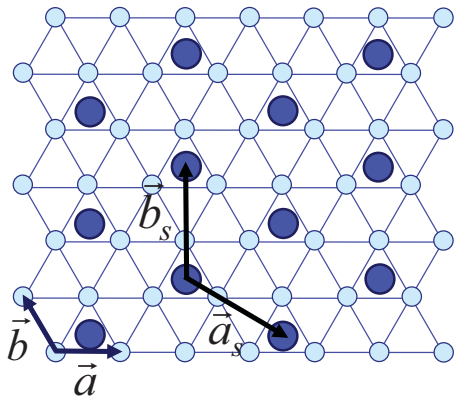
1.1.2 Relaxation et reconstruction de surface

La position des atomes d'une surface n'a aucune raison d'être la même que celle du volume. En effet, cette structure résulte de la minimisation de l'énergie totale du système et, à la surface, cela peut s'accompagner d'un réarrangement atomique. On classe usuellement ces réarrangements en deux catégories : les relaxations et les reconstructions de surface. Dans le cas d'une relaxation, la distance entre atomes est modifiée, sans changement de la périodicité de la surface. Pour les surfaces métalliques, une diminution de la distance inter-atomique entre le plan de surface et le plan sous-jacent est le plus souvent observée. Une reconstruction se traduit quant à elle par une modification de périodicité de la surface par rapport au volume et s'accompagne éventuellement d'une modification de la stœchiométrie. Ce phénomène est courant dans les semi-conducteurs, [2] plus rare lorsqu'il s'agit de surfaces métalliques. [3]

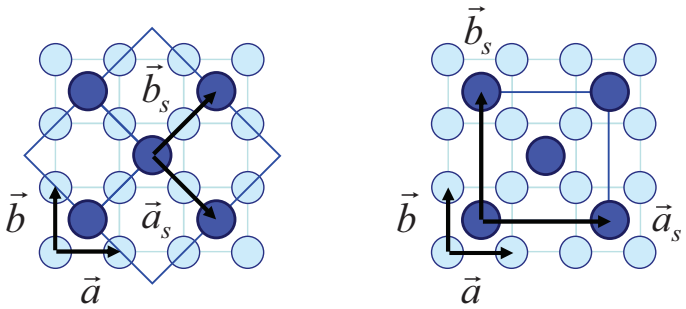
Une reconstruction est désignée par sa périodicité par rapport au réseau de la surface non reconstruite. La maille de reconstruction sera désignée par la base $(\boldsymbol{a}_s, \boldsymbol{b}_s)$ que l'on repère par rapport à la base $(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b})$ de la maille non reconstruite. L'exemple illustré en Figure 1.2 (a) montre une reconstruction de surface à symétrie hexagonale. La démarche consiste à définir les vecteurs de base du réseau de reconstruction en fonction des vecteurs de base du réseau du plan sous-jacent. Ici on

2. SMIT et al., *Surface Science* 163, 315–334 (1985) ; TROMP et VAN LOHNEN, *Surface Science* 155, 441–479 (1985) ; TAKAYANAGI et al., *Surface Science* 164, 367–392 (1985).

3. BACH et al., *Phys. Rev. Lett.* 78, 4225 (1997).



(*a*) $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$R30°



(*b*) $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45°$ ou (*c*) $C(2\times 2)$

FIGURE 1.2 – (*a*) Représentation d'une reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$ d'un réseau hexagonal. (*b*) Deux représentations d'une même reconstruction sur réseau carré : $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45°$ et $C(2\times 2)$.

remarque que $\|\boldsymbol{a}_s\| = \|\boldsymbol{b}_s\| = \sqrt{3}\|\boldsymbol{a}\|$ et que la base $(\boldsymbol{a}_s, \boldsymbol{b}_s)$ est tournée de 30° par rapport à la base $(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b})$. Par convention, on notera cette reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$.

D'une façon générale, une reconstruction de surface s'écrira :

$$(\|\boldsymbol{a}_s\|/\|\boldsymbol{a}\| \times \|\boldsymbol{b}_s\|/\|\boldsymbol{b}\|)\, R\theta$$

où θ est l'angle de rotation entre les deux bases. Il faut ajouter que les notations qui désignent le motif de la maille (P pour primitive, C pour centrée...) s'utilisent aussi pour les reconstructions. Aussi la reconstruction illustrée en Figure 1.2 (*b*) pourra indifféremment se noter $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45°$ ou $C(2\times 2)$.

Cette nomenclature s'applique aussi au cas des reconstructions induites par le dépôt d'un adsorbat sur un substrat, en gardant la base du substrat comme référence.

1.1.3 Structure atomique d'une couche adsorbée

Le dépôt d'un adsorbat sur la surface d'un substrat peut engendrer l'apparition d'une reconstruction de surface. En effet, dans le cas d'une hétéroépitaxie, l'adsorbat et le substrat sont de nature différente et ont donc des rayons atomiques différents. De plus, il se peut qu'ils cristallisent dans un système cristallographique différent. Dans certains cas, lorsque le rayon de l'adsorbat est proche de celui du substrat, une monocouche adsorbée peut épouser parfaitement le réseau sous-jacent : les paramètres de maille de la couche adsorbée et de la surface du substrat sont identiques. On parle alors de pseudomorphie. Ce phénomène est illustré en Figure 1.3 (*a*). Dans ce cas, l'adsorbat est forcément contraint et peut adopter une structure différente de celle adoptée par son volume.

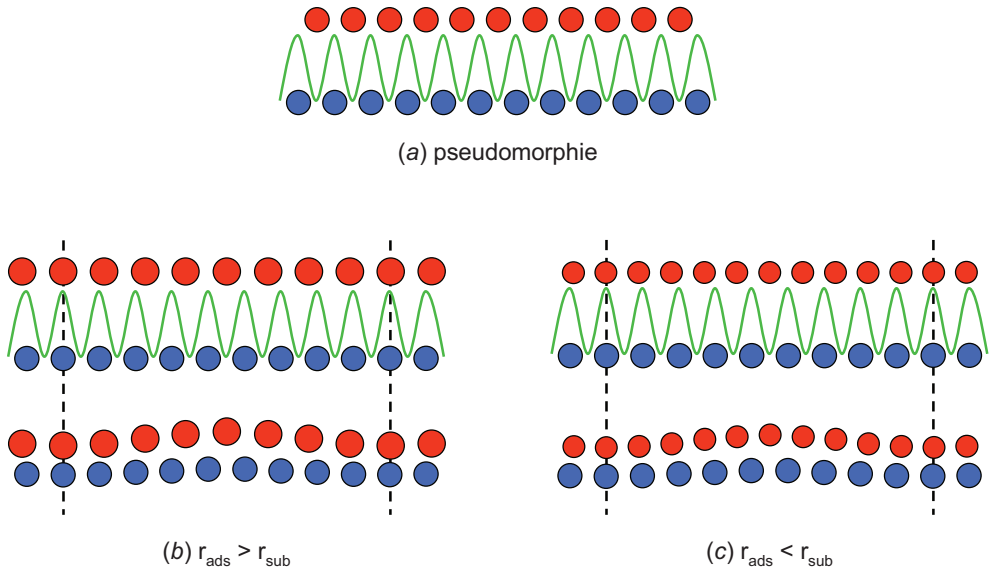


FIGURE 1.3 – Structure atomique d'une couche adsorbée sur un substrat. (*a*) pseudomorphie, (*b*) et (*c*) formation d'un moiré de reconstruction. En vert sont illustrées les variations de potentiel du substrat à la surface.

Dans le cas d'une différence de paramètres de maille volumiques importante entre l'adsorbat et le substrat, dite "misfit" et exprimée en pourcentage, deux réseaux de paramètres de maille différents se forment. Deux cas peuvent alors se présenter :

- Les deux réseaux ne coïncident jamais. On parle d'incommensurabilité.
- Les réseaux d'adsorbat et de substrat coïncident en certains points, une surstructure de périodicité définie est formée. On parle de reconstruction de surface.

Les reconstructions de surfaces formées par une couche d'adsorbat sur un sub-

strat sont définies par rapport au réseau du substrat avec la nomenclature décrite au paragraphe 1.1.2. Les deux cas $r_{ads} > r_{sub}$ et $r_{ads} < r_{sub}$ sont illustrés dans un cas 1D en Figure 1.3, avec une périodicité identique pour la reconstruction égale à 9 atomes de substrat. Cet exemple montre que l'environnement des différents atomes adsorbés n'est pas le même sur toute la surface. De cette différence d'environnement va résulter une modulation de hauteur des atomes adsorbés, illustrée sur la même figure. Dans le cas de grandes mailles, la structure spécifique engendrée par ces modulations de hauteur, de quelques fractions de distance inter-atomique (de l'ordre de quelques dizaines de picomètres), est usuellement appelée "moiré de reconstruction".

1.2 Croissance sur une surface

La croissance d'un adsorbat métallique sur une surface métallique cristalline va maintenant être abordée. Cette croissance est influencée par les énergies et les phénomènes de diffusion à la surface. Par ailleurs, le choix de surfaces présentant des sites d'adsorption préférentiels, peut permettre de contrôler la localisation des atomes d'adsorbat déposés.

1.2.1 Les différents modes de croissance

Trois modes principaux de croissance, schématisés en Figure 1.4, sont distingués de façon usuelle. Ces différents modes de croissance mettent en jeu les énergies libres de surface de l'adsorbat (γ_{ads}), du substrat (γ_{sub}) et de leur interface (γ_{int}) :

- Le mode de croissance couche par couche dit de Frank-van der Merwe [4] qui est favorisé dans le cas où l'énergie de surface du substrat est supérieure à la somme de l'énergie de surface de l'adsorbat et de l'énergie d'interface.

$$\gamma_{sub} > \gamma_{ads} + \gamma_{int}$$

- Le mode de croissance Volmer-Weber [5] qui induit la formation d'îlots en surface. Dans ce cas, le bilan énergétique est le contraire de celui de la croissance couche par couche, l'adsorbat n'a donc pas intérêt énergétiquement à mouiller la surface.

$$\gamma_{sub} < \gamma_{ads} + \gamma_{int}$$

- Le mode de croissance intermédiaire, Stranski et Krastanov, [6] où le début de la croissance se déroule suivant le mode Frank-van der Merwe jusqu'à une épaisseur critique au-delà de laquelle la croissance se fait en îlots. Dans ce cas, l'énergie libre de la surface, au départ supérieure à la somme de l'énergie de l'adsorbat et de l'interface, est réduite au cours du dépôt.

4. FRANK et MERWE, *Royal Society of London Proceedings Series A* 198, 205–216 (1949).
5. VOLMER et WEBER, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie–Stochiometrie Und Verwandtschaftslehre* 119, 277–301 (1926).
6. STRANSKI et KRASTANOV, *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse, Abteilung 2B : Chemie* 146, 797–810 (1938).

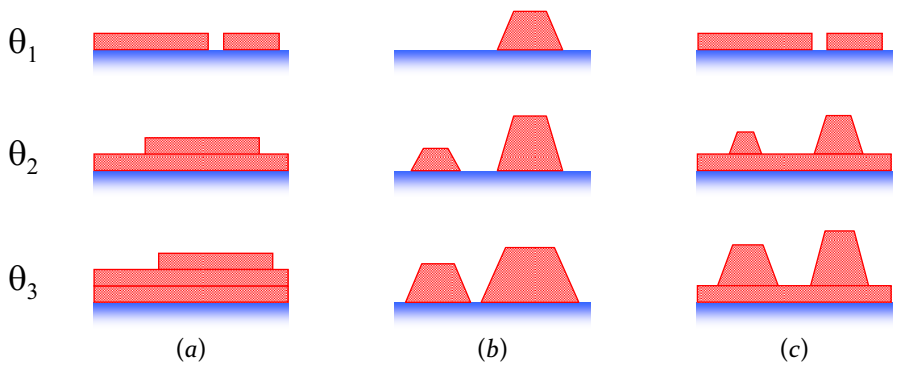


FIGURE 1.4 – Différents modes de croissance sur une surface en fonction du taux de couverture θ ($\theta_1 < \theta_2 < \theta_3$. *(a)* Mode Frank - van der Merwe ; *(b)* Mode Volmer - Weber ; *(c)* Mode Stranski - Krastanov

1.2.2 Diffusion en surface et sites de nucléation

Un atome déposé à la surface est piégé dans un puits de potentiel, comme illustré Figure 1.5 (*a*). Il pourra être ré-évaporé (ou désorbé) seulement si une énergie supérieure à la hauteur de la barrière de potentiel lui est fournie.

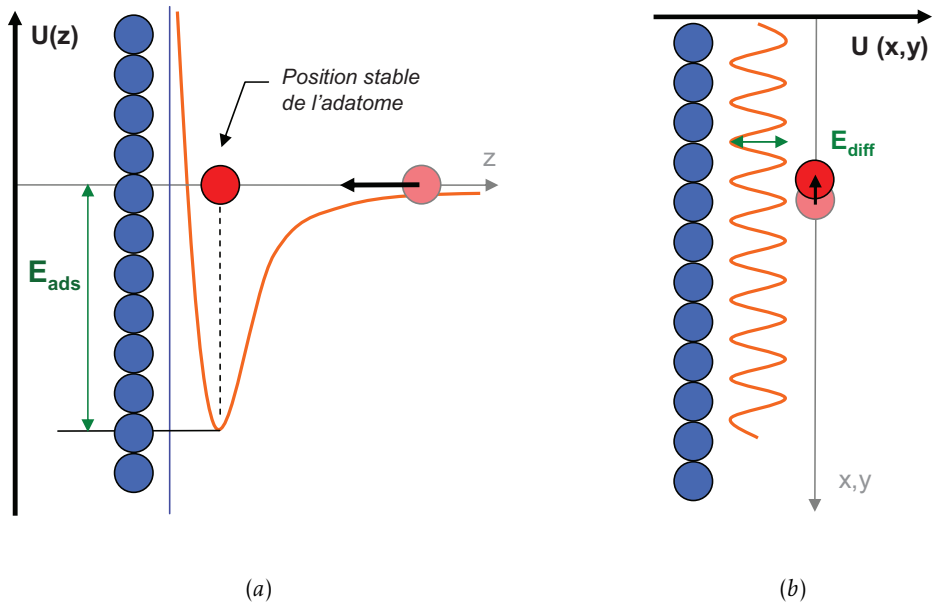


FIGURE 1.5 – Représentation schématique des puits de potentiel d'une surface.

Par ailleurs, l'arrangement atomique à la surface engendre une modulation du

potentiel parallèlement à celle-ci, comme illustré Figure 1.5 (*b*). La barrière de potentiel à franchir entre deux minima successifs dans le plan de la surface est très inférieure à la barrière à franchir pour une ré-évaporation. La particule adsorbée va donc pouvoir se déplacer sur la surface et diffuser, phénomène thermiquement activé.

Le coefficient de diffusion D peut être exprimé en fonction de la barrière de diffusion E_{diff} par la loi d'Arrhenius [7] :

$$D = D_0 exp\left(\frac{-E_{diff}}{k_B T}\right) \tag{1.1}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température et D_0 la constante de diffusion, appelée aussi préfacteur exponentiel. Exprimée en $cm^2.s^{-1}$, cette constante est indépendante de la température.

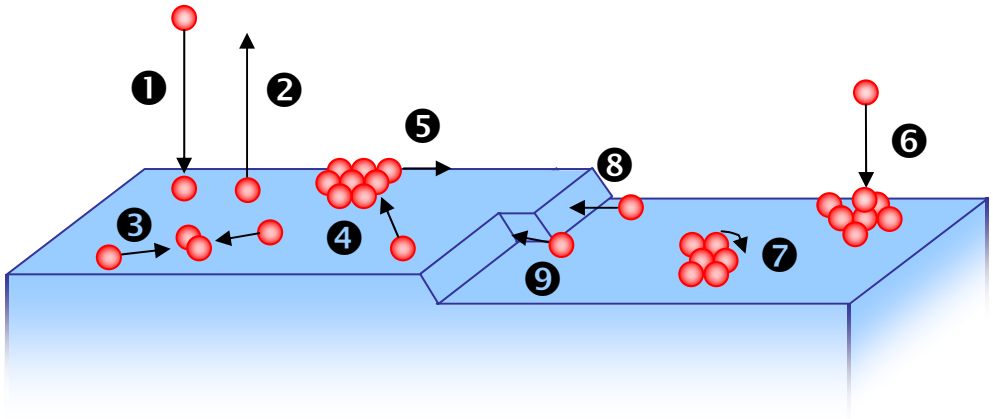


FIGURE 1.6 – Phénomènes pouvant avoir lieu sur une surface (liste non exhaustive). (1) Dépôt d'un adatome ; (2) ré-évaporation ou désorption ; (3) formation d'un dimère ; (4) attachement d'un adatome sur un îlot ; (5) détachement d'îlot ; (6) dépôt d'un adatome sur un îlot ; (7) diffusion en bord d'îlot ; (8) attachement à un bord de marche ; (9) attachement à un cran.

La particule qui diffuse en surface va rencontrer des puits de potentiel locaux plus profonds engendrés par des "défauts". Ces défauts peuvent être par exemple des marches, des crans, des lacunes, ou encore des contaminants résiduels. La minimisation de l'énergie du système pourra passer par différents processus de diffusion dont un certain nombre est illustré sur la Figure 1.6. Un adatome piégé par un puits de potentiel local pourra être libéré si l'énergie qui lui est fournie est suffisante, par exemple avec un recuit.

7. PERKINS et DEPRISTO, *Surface Science* 319, 225–231 (1994).

1.2.3 Croissance de nanostructures périodiques

Par un choix de substrat adéquat, on peut contrôler l'homogénéité et la périodicité des sites de nucléation, et ainsi influencer la croissance. Deux approches sont alors envisageables : la création artificielle de ces sites de nucléation par lithographie ou gravure (approche dite *"top-down"*), ou l'utilisation de surfaces naturellement pré-structurées comme des surfaces auto-organisées ou des surfaces vicinales (approche dite *"bottom-up"*). Dans les deux cas, des sites d'adsorption préférentiels sont présents à la surface et vont permettre de piéger des particules dans des sites particuliers.

Approche *top-down*

Un exemple d'utilisation d'un substrat lithographié comme gabarit pour la croissance de nano-objets est illustré en Figure 1.7 et extrait de la référence [8]. Il s'agit ici de plots de germanium qui ont crû dans des trous formés par lithographie sur un substrat de Si(111). Le substrat est préparé par une technique de lithographie (Figure (*a*)) et le germanium déposé par la suite va venir se loger dans les trous de la structure (Figures (*b*) et (*c*)) et former une structure périodique aux dimensions nanométriques.

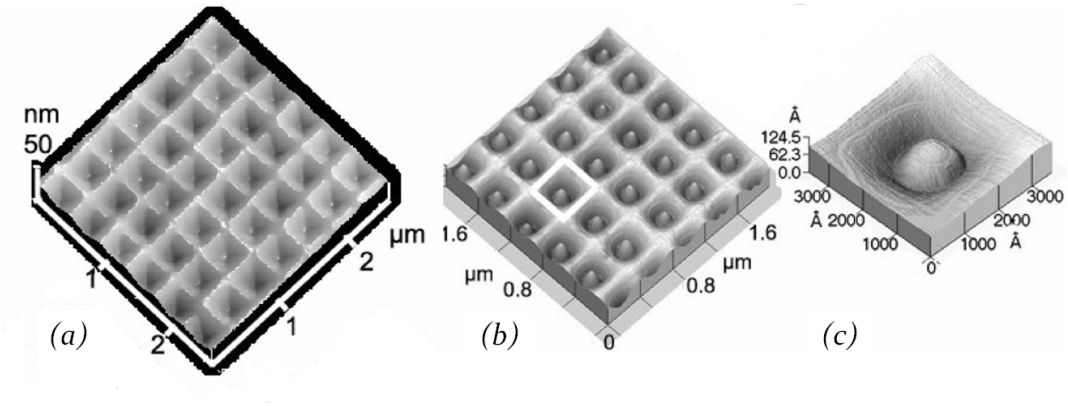


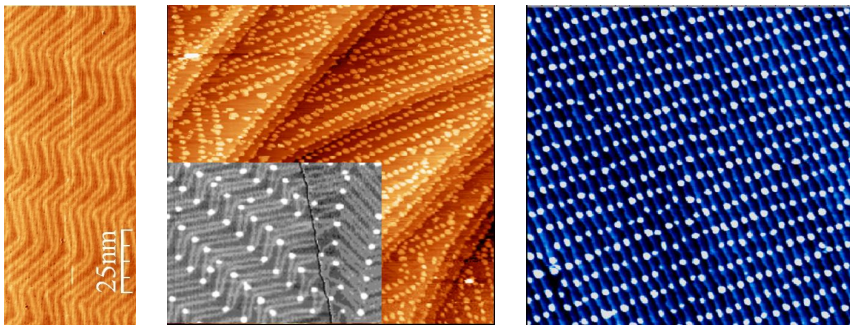
FIGURE 1.7 – (*a*) Image topographique 3D du substrat de Si(111) lithographié, (*b*) surface après dépôt de 4 monocouches de germanium, (*c*) image de l'intérieur d'un plot. Images extraites de Zhong et Bauer, *APL* **84** 1922 (2004).

Approche *bottom-up*

L'utilisation de surfaces naturellement pré-structurées est illustrée Figure 1.8 (*b*), avec le cas de dépôt de cobalt sur une surface reconstruite d'or (111), extrait

8. ZHONG et BAUER, *Applied Physics Letters* 84, 1922–1924 (2004).

de la référence [9]. Sur cette surface, les coudes de la reconstruction en chevrons (cf. Figure 1.8 (*a*)) sont des sites de nucléation préférentiels car ils présentent une modification de la coordinence des atomes. Les atomes de cobalt déposés sur la surface Au(111) vont s'organiser sous la forme d'îlots distribués périodiquement.



(*a*) (*b*) (*c*)

FIGURE 1.8 – (*a*) image STM de la reconstruction de la surface Au(111), (*b*) plots de cobalt déposés sur une surface Au(111), (*c*) plots de cobalt sur une surface vicinale Au(788) (Repain *et al*, *EPL* **58** 730 (2002)).

Malgré la précision de la préparation des échantillons, il persiste le plus souvent des marches sur les surfaces nominales. Ces marches, qui sont elles-mêmes des sites de nucléation préférentiels (cf. paragraphe 1.2.2), sont autant de défauts qui empêchent d'avoir un ordre à longue distance. Une bonne façon de s'affranchir de ce type de problème est l'utilisation de surfaces vicinales comme substrat. En effet, le paragraphe 1.3.1 montrera que l'interaction entre marches, si celles-ci sont suffisamment proches les unes des autres, peut forcer le système à avoir des terrasses toutes de la même largeur, et ainsi une surface naturellement nanostructurée à très longue portée. Il peut alors être intéressant d'utiliser les surfaces vicinales comme substrat pour la croissance de nano-objets, comme pour l'exemple des plots de cobalt sur une surface Au(788) illustré en Figure 1.8 (*c*).

Parmi les systèmes auto-organisés, le facettage des surfaces vicinales sera plus particulièrement étudié dans ce travail.

1.3 Phénomène de facettage

Une surface vicinale n'est pas toujours stable : un facettage, c'est-à-dire la formation d'une succession de facettes d'orientations différentes, peut apparaître sur la surface. Ce processus peut avoir lieu spontanément ou peut être induit par le dépôt d'un adsorbat.

9. REPAIN et al., *EPL (Europhysics Letters)* 58, 730–736 (2002).

1.3.1 Stabilité des surfaces vicinales

Une surface est caractérisée par son énergie libre γ. Dans le cas d'une surface vicinale idéale, cette énergie s'écrit généralement comme la somme de trois termes : une énergie de terrasse (énergie de la surface nominale), une énergie de marche et une énergie d'interaction entre marches. Si on note α l'angle entre les directions $[h_{nom}, k_{nom}, l_{nom}]$ et $[h_{vic}, k_{vic}, l_{vic}]$, l'énergie libre peut s'écrire sous la forme :

$$\gamma(\alpha) = \gamma_{nom} + \frac{\beta}{h}|\tan\alpha| + g|\tan\alpha|^3 \tag{1.2}$$

avec h la hauteur des marches et $\tan\alpha = h/L$ où L est la largeur des terrasses. γ_{nom} est l'énergie d'une surface d'orientation nominale, β l'énergie libre d'une marche isolée par unité de longueur et le terme g permet de prendre en compte les interactions entre marches, répulsives si $g > 0$.

Les interactions entre marches contrôlent la stabilité des surfaces vicinales. Ces interactions peuvent être de type entropique, électrostatique, électronique, thermique ou élastique. Dans le cas où les termes γ_0, β et g de l'équation 1.2 sont positifs et indépendants de l'angle α, la fonction $\gamma(\alpha)$ est concave et l'on s'attend à observer des surfaces vicinales stables présentant un réseau régulier de marches monoatomiques comme illustré Figure 1.9. Dans le cas contraire, la fonction est convexe et la surface vicinale ne sera pas stable mais donnera lieu à des phénomènes de regroupement de marches, créant des facettes d'orientations différentes sur la surface.

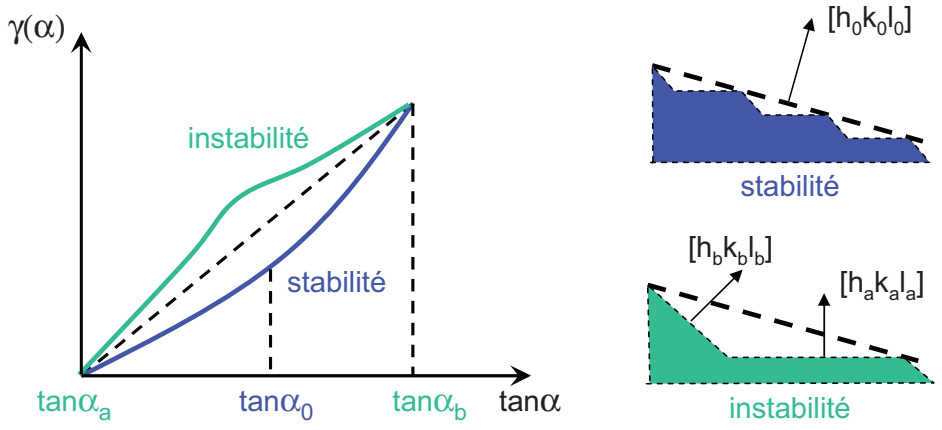


FIGURE 1.9 – Allure générale de l'énergie de surface dans le cas d'une surface vicinale stable (en bleu) et instable (en vert). (RAOUAFI et al., *Phys. Rev. B* 66, 045410 (2002) ; DESJONQUÈRES et al., *Phys. Rev. Lett.* 88, 056104 (2002)).

Lorsqu'une surface vicinale est instable, elle va chercher à minimiser son énergie en développant des facettes. Dans ce cas, l'orientation moyenne de la surface reste inchangée mais plusieurs domaines d'orientations différentes coexistent. Dans l'exemple montré Figure 1.9, deux domaines coexistent, l'un de normale $[h_a\ k_a\ l_a]$ et d'angle de désorientation α_a et l'autre de normale $[h_b\ k_b\ l_b]$ et d'angle de désorientation α_b. Ce processus s'effectue toujours à densité de marches monoatomiques constante. A partir d'une surface de densité de marche d_0, on va donc créer une succession de deux facettes de densité de marches d_a et d_b avec $l_0 d_0 = l_a d_a + l_b d_b$.

1.3.2 Modèle de l'auto-organisation 1D

Une surface facettée peut présenter un arrangement périodique à grande distance. C'est à ce phénomène d'auto organisation que nous nous intéressons dans cette partie.

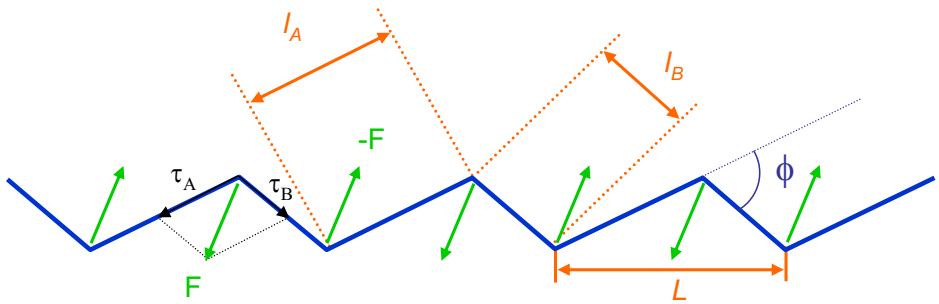


FIGURE 1.10 – Vue de profil d'une surface facettée. La force F résulte de la discontinuité des tensions de surface τ_A et τ_B. $\|F\|^2 = (\tau_A - \tau_B \sin(\phi))^2 + (\tau_B \sin(\phi))^2$.

L'auto-organisation 1D a été expliquée par des considérations élastiques au début des années 1980 par Vladimir I. Marchenko et Alexander Ya. Parshin.[10] Le point de départ du modèle se base sur la présence de deux phases A et B à la surface qui dans notre cas correspondra à la présence de deux orientations différentes de la surface. A la frontière entre deux facettes apparaît un coin qui peut s'identifier à un défaut linéaire de surface. Cette ligne de défauts va participer de deux façons différentes à l'énergie libre de la surface obtenue. La première contribution correspond à l'énergie nécessaire pour la création d'une telle frontière. La seconde est due au gain d'énergie élastique obtenu par la relaxation des contraintes générées à cette même frontière. En effet, la discontinuité de la contrainte de surface entre deux facettes va générer une ligne de force illustrée Figure 1.10. La périodicité du système résulte de la compétition entre la minimisation de l'énergie élastique et l'énergie de coût de formation d'une frontière. En effet, la première va dans le sens d'une

10. MARCHENKO et PARSHIN, *Sov. Phys. JETP* 51, 129 (1980) ; MARCHENKO, *Sov. Phys. JETP* 54, 605 (1981).

réduction de la taille des facettes, la seconde dans le sens d'une augmentation de la taille des facettes (pour réduire leur nombre). Finalement, le minimum de l'énergie libre est obtenu pour la période P suivante :

$$P = \frac{\pi a}{\sin(\pi\theta)} \exp\left(1 + \frac{C_1}{C_2}\right) \tag{1.3}$$

où θ est le taux de couverture (c'est-à-dire le rapport entre l'aire de la phase A et l'aire de la phase B), C_1 le coût énergétique de formation d'une frontière entre deux phases et C_2 le gain d'énergie élastique, avec $C_2 = (1-\sigma^2)\|F\|^2/(\pi E)$, σ étant le coefficient de Poisson et E le module d'Young.

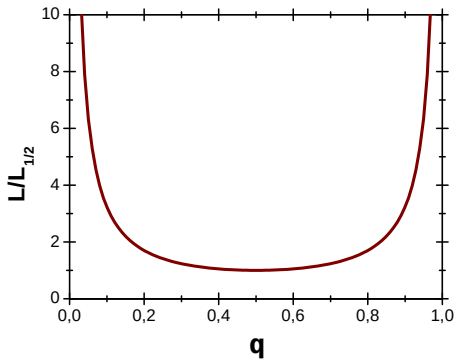


FIGURE 1.11 – Période réduite des facettes $L/L_{1/2}$ en fonction du taux de couverture θ.

La période des facettes suit donc une loi en $1/\sin\pi\theta$ qui est illustrée en Figure 1.11 (a). La période des facettes est minimale pour un taux de couverture $\theta = 0,5$ MC et devient infinie pour θ tendant vers 0 ou 1.

1.4 Le système Ag/Ni

1.4.1 Propriétés et intérêt du système

a) Propriétés de l'adsorbat d'argent

L'argent est un métal de transition de numéro atomique 47 et de configuration électronique [Kr] $4d^{10}5s^1$ qui cristallise sous la forme cubique à faces centrées et dont le paramètre de maille vaut 4,085 Å à $T = 298,15$ K.

b) Propriétés du substrat de nickel

Le nickel est un métal de transition de numéro atomique 28 et de configuration électronique [Ar] $3d^8 4s^2$ qui cristallise sous la forme cubique à faces centrées et dont le paramètre de maille vaut 3,524 Å à $T = 298,15$ K.

c) Ségrégation des atomes d'argent sur la surface de nickel

Les propriétés du système argent-nickel en font un système simple pour l'étude des couches minces métal sur métal. En effet, plusieurs paramètres physiques de ces éléments vont dans le sens de la formation d'une interface chimique abrupte, sans interdiffusion entre une couche d'argent adsorbée sur une surface de nickel.

- Tout d'abord ces deux éléments sont immiscibles en volume dans les domaines de température étudiés ici (de 300 K à 750 K). Le diagramme de phase du système Ag-Ni est donné en Figure 1.12.

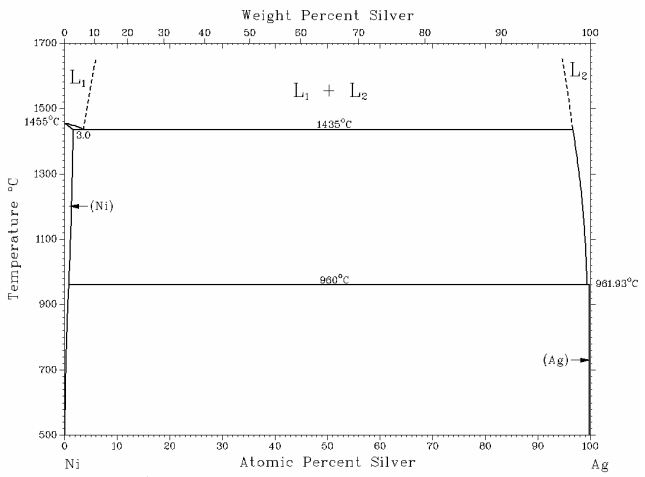


FIGURE 1.12 – Diagramme de phase du système Ag-Ni [*Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys* (P. Nash, ASM, Material Park, 1991).].

- De plus, le rayon atomique de l'argent est supérieur de 16% à celui du nickel [11] ; cette différence importante va engendrer un effet de taille qui veut que les particules les plus grosses ont une tendance naturelle à remonter au dessus des particules les plus petites.
- Enfin, l'énergie de cohésion du nickel ($E_{coh}^{Ni} = -4,44$ eV) est inférieure à celle de l'argent ($E_{coh}^{Ag} = -2,95$ eV).

Tous ces paramètres convergent dans le sens de la ségrégation des atomes d'argent à la surface du nickel.

Le système Ag/Ni est donc *a priori* un système "simple" dans lequel la couche adsorbée va rester au dessus du substrat, sans interdiffusion. Cette propriété facilite l'interprétation et la modélisation des données.

1.4.2 Choix des surfaces de nickel

Lors de ce travail, le choix a été fait d'étudier des dépôts d'argent sur deux surfaces de nickel : la surface Ni(111) et la surface Ni(322).

11. KITTEL, (1995).

a) La surface nominale Ni(111)

Le nickel cristallisant sous la forme cubique à faces centrées, les plans (111) sont les plans de plus haute densité de la structure. Ces plans sont formés par un réseau hexagonal d'atomes et sont empilés suivant une séquence ABCABC dans la direction [111] normale à la surface, tel qu'illustré en Figure 1.13, par opposition à l'empilement dit ABAB suivant la direction [0001] d'une structure hexagonale compacte. La distance premiers voisins sur la surface (111) de nickel est de 2,49 Å et une marche monoatomique a une hauteur de 2,03 Å.

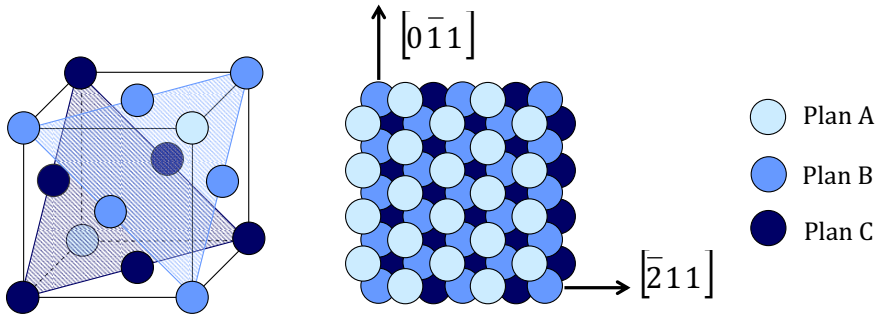


FIGURE 1.13 – Structure cristallographique de la surface Ni(111).

L'étude de la croissance de l'argent sur cette surface a fait l'objet de nombreux travaux qui présentent des contradictions. Une synthèse bibliographique et les travaux de recherche menés ici, concernant aussi bien la croissance que la structure atomique de la surface, font l'objet du Chapitre 3.

b) Les surfaces vicinales de Ni(111)

Les surfaces vicinales considérées dans ce travail sont constituées d'une succession de terrasses d'orientation (111) séparées par des marches parallèles à la direction $[0\bar{1}1]$, c'est-à-dire le long des rangées denses. Les structures cristallographiques de ces surfaces sont représentées Figure 1.14. L'empilement ABCABC des niveaux atomiques met clairement en évidence deux structures atomiques possibles pour les marches. Les marches descendantes suivant la direction de l'azimut $[\bar{2}11]$ sont caractérisées par des microfacettes {111} alors que celles descendantes suivant la direction opposée sont caractérisées par des microfacettes {100}.

Les surfaces considérées sont donc de deux types :

- les surfaces de type $(n-2,\ n,\ n)$, que l'on peut aussi écrire en notation de Somorjai $n(111)\times(\bar{1}11)$,[12] sont caractérisées par des terrasses de $n-2/3$ rangées atomiques séparées par des marches de type (111) ;

12. LANG et al., *Surface Science* 30, 440–453 (1972).

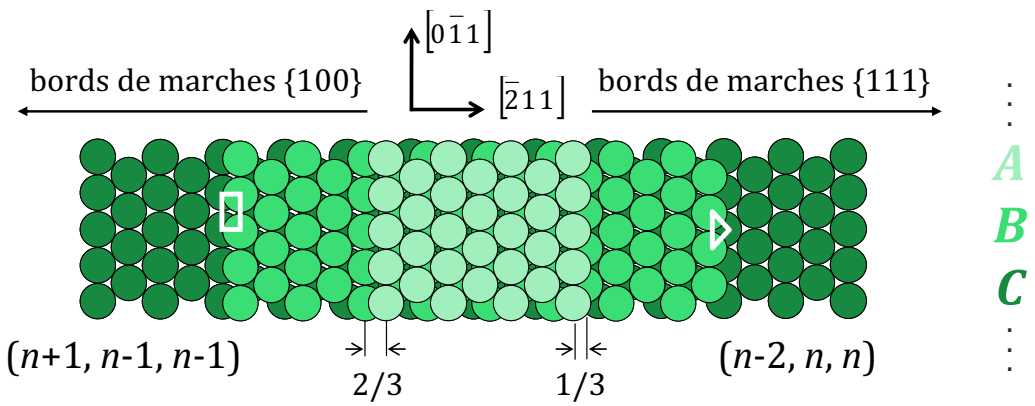


FIGURE 1.14 – Représentation schématique des surfaces vicinales de (111) de types $(n-2,\ n,\ n)$ et $(n+1,\ n-1,\ n-1)$.

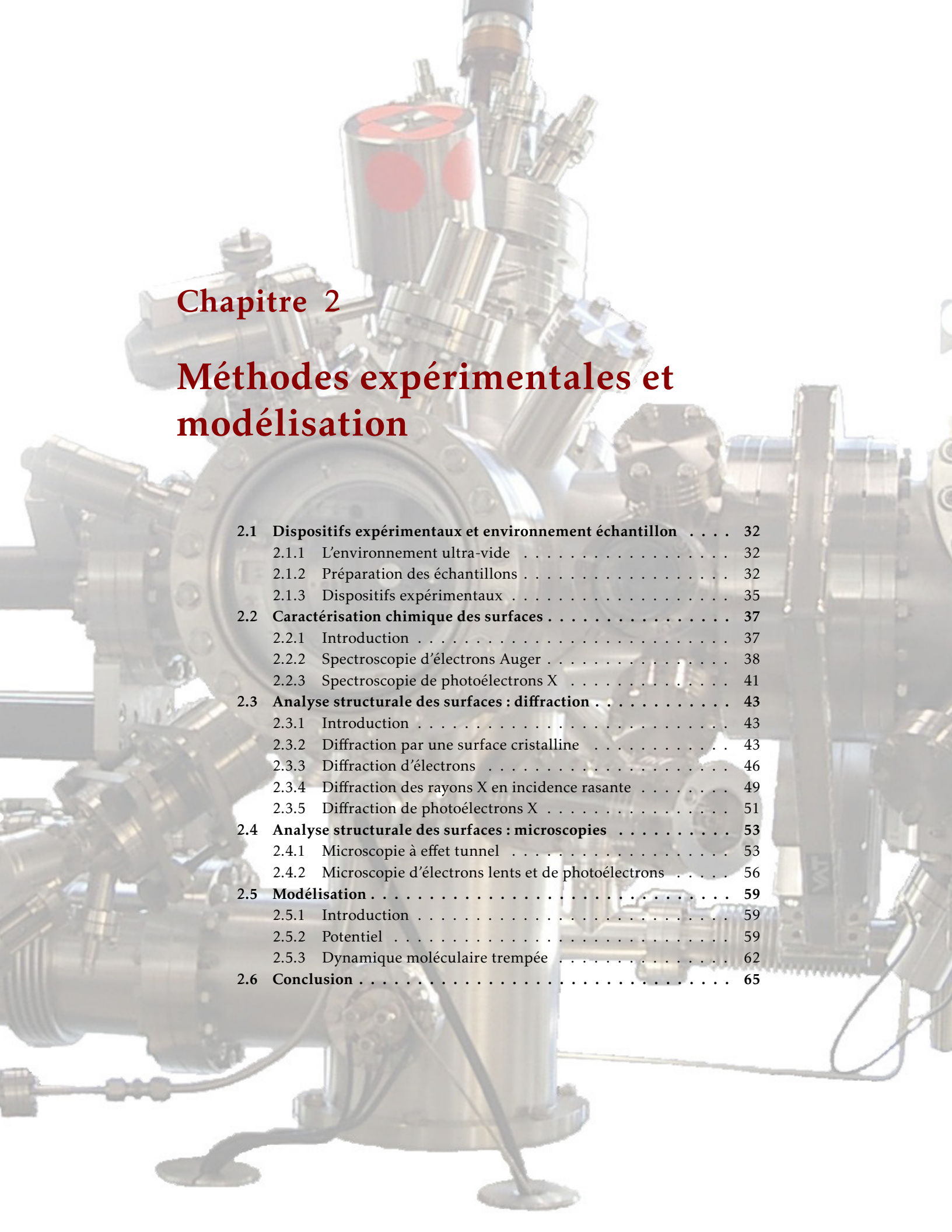
– les surfaces de type $(n+1,\ n-1,\ n-1)$, $n(111)\times(100)$ en notation de Somorjai, sont caractérisées par des terrasses de $n-1/3$ rangées atomiques séparées par des marches de type (100).

Le Tableau 1.1 présente l'angle de coupe et le nombre de rangées atomiques par terrasse pour un certain nombre de ces surfaces vicinales, ainsi que la distance marche à marche calculée en Ångström pour les éléments nickel et argent. On notera que dans ce tableau les indices de Miller $(h\,k\,l)$ reportés sont les indices réduits.

Pour étudier les dépôts d'argent sur une surface vicinale de Ni(111), nous avons choisi une surface de type $(n+1,\ n-1,\ n-1)$ avec $n=5$, soit la surface d'orientation (644), qu'on écrira (322) en utilisant les indices réduits. Cette surface est constituée de terrasses de largeur 1,03 nm, ce qui nous a semblé raisonnable dans l'optique de former des objets aux dimensions nanométriques.

h	k	l	Nombre de rangées	angle (°)	Ni	Ag
6	7	7	13 + 1/3	4.04	28.85	33.40
11	13	13	12 + 1/3	4.37	26.69	30.90
5	6	6	11 + 1/3	4.74	24.54	28.41
9	11	11	10 + 1/3	5.21	22.39	25.92
4	5	5	9 + 1/3	5.77	20.24	23.44
7	9	9	8 + 1/3	6.46	18.10	20.95
3	4	4	7 + 1/3	7.33	15.96	18.47
5	7	7	6 + 1/3	8.47	13.82	16.00
2	3	3	5 + 1/3	10.02	11.69	13.53
3	5	5	4 + 1/3	12.27	9.57	11.08
1	2	2	3 + 1/3	15.79	7.48	8.65
1	3	3	2 + 1/3	22.00	5.43	6.29
0	1	1	1 + 1/3	35.26	3.52	4.08
-1	1	1		70.53	2.16	2.50
1	0	0		54.74	2.49	2.88
3	1	1	1 + 2/3	29.50	4.13	4.78
2	1	1	2 + 2/3	19.47	6.10	7.07
5	3	3	3 + 2/3	14.42	8.17	9.46
3	2	2	4 + 2/3	11.42	10.27	11.90
7	5	5	5 + 2/3	9.45	12.40	14.35
4	3	3	6 + 2/3	8.05	14.53	16.82
9	7	7	7 + 2/3	7.01	16.67	19.30
5	4	4	8 + 2/3	6.21	18.81	21.78
11	9	9	9 + 2/3	5.57	20.96	24.27
6	5	5	10 + 2/3	5.05	23.11	26.75
13	11	11	11 + 2/3	4.62	25.26	29.24
7	6	6	12 + 2/3	4.26	27.41	31.73
15	13	13	13 + 2/3	3.95	29.56	34.23
8	7	7	14 + 2/3	3.68	31.72	36.72
17	15	15	15 + 2/3	3.44	33.87	39.21

TABLE 1.1 – Largeur (en Å) marche à marche et nombre de rangées atomiques par terrasse des surfaces $(h\,k\,l)$ vicinales de (111) de types $(n-2,\ n,\ n)$ et $(n+1,\ n-1,\ n-1)$ pour les éléments nickel et argent.



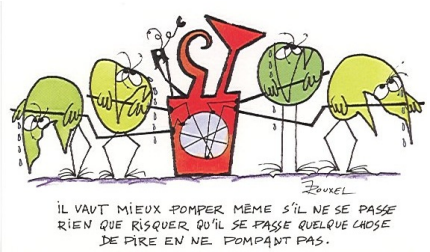
Chapitre 2

Méthodes expérimentales et modélisation

2.1 Dispositifs expérimentaux et environnement échantillon 32
2.1.1 L'environnement ultra-vide 32
2.1.2 Préparation des échantillons 32
2.1.3 Dispositifs expérimentaux 35
2.2 Caractérisation chimique des surfaces 37
2.2.1 Introduction 37
2.2.2 Spectroscopie d'électrons Auger 38
2.2.3 Spectroscopie de photoélectrons X 41
2.3 Analyse structurale des surfaces : diffraction 43
2.3.1 Introduction 43
2.3.2 Diffraction par une surface cristalline 43
2.3.3 Diffraction d'électrons 46
2.3.4 Diffraction des rayons X en incidence rasante 49
2.3.5 Diffraction de photoélectrons X 51
2.4 Analyse structurale des surfaces : microscopies 53
2.4.1 Microscopie à effet tunnel 53
2.4.2 Microscopie d'électrons lents et de photoélectrons 56
2.5 Modélisation 59
2.5.1 Introduction 59
2.5.2 Potentiel 59
2.5.3 Dynamique moléculaire trempée 62
2.6 Conclusion 65

2.1 Dispositifs expérimentaux et environnement échantillon

2.1.1 L'environnement ultra-vide



Les expériences présentées dans ce travail nécessitent que l'échantillon soit placé dans un environnement ultra-vide ou UHV (pour *ultra-high vacuum*). Cette appellation est utilisée pour désigner des pressions inférieures à 10^{-9} mbar. L'utilisation de l'ultra-vide s'impose pour des raisons de propreté des échantillons. En effet, les surfaces de monocristaux métalliques peuvent être très réactives à l'air et s'oxyder ou adsorber divers contaminants. Dans un environnement UHV, les surfaces vont pouvoir résister quelques heures à la pollution engendrée par les molécules du gaz résiduel. Il sera cependant nécessaire d'effectuer souvent une décontamination des surfaces (cf. paragraphe 2.1.2).

D'autre part, travailler dans un environnement sous vide a aussi un intérêt instrumental. Les techniques utilisant des faisceaux d'électrons, qui peuvent interagir avec les molécules en suspension dans l'air, nécessitent une pression inférieure à 10^{-7} mbar.

Dans notre cas, les moyens techniques mis en œuvre pour obtenir des pressions de l'ordre de 10^{-10} mbar sont les suivants : pompage primaire, turbomoléculaire, ionique et sublimateur de titane. La pression résiduelle dans l'enceinte est mesurée par des jauges à vide et peut être analysée par un spectromètre de masse adapté.

2.1.2 Préparation des échantillons

a) Substrat de nickel

Les échantillons de nickel étudiés ont tous été fournis par la société *Surface Preparation Laboratory*. Ces échantillons, dont l'orientation est garantie à $0,1°$ près, ont été élaborés à partir de monocristaux de pureté $99,99\%$, orientés par diffraction de Lauë en retour, coupés par électroérosion et polis avec des grains de $0,1$ μm de diamètre. Le Tableau 2.1 récapitule les dimensions des différents échantillons utilisés dans ce travail.

		dimensions latérales	épaisseur
Ni(111)	échantillon 1	(4×4) mm^2	2 mm
	écahntillon 2	diamètre 9 mm	2 mm
	échantillon 3	diamètre 9 mm	2 mm
	échantillon 4	diamètre 9 mm	2 mm
	échantillon 5	diamètre 10 mm	3 mm
Ni(322)		diamètre 9 mm	2 mm

TABLE 2.1 – Tableau récapitulatif des différents échantillons utilisés

Une fois l'échantillon introduit dans l'enceinte ultra-vide, il est nécessaire de le nettoyer afin de retirer la couche d'écrouissage de quelques nanomètres présente en surface ainsi que les différents solvants utilisés lors de sa préparation. Ce nettoyage s'effectue dans un premier temps par dégazage (recuit) essentiellement pour retirer les solvants (eau, alcool, acétone) puis par la réalisation de plusieurs cycles de "bombardement recuit". Le terme bombardement désigne le procédé qui consiste à abraser la surface à l'aide d'ions accélérés par un canon à ions, ce qui a pour effet d'en retirer les premières couches atomiques. Une fois ce bombardement effectué, il est nécessaire de recuire l'échantillon à une température d'environ 0,6 fois la température de fusion de l'élément. Ce recuit a pour objectif de rétablir l'ordre cristallin des atomes de la surface, après la dégradation engendrée par le bombardement. Les surfaces de nickel étudiées ont été bombardées avec des ions Ar^+ d'énergie 1 keV ou $1,5$ keV ($p_{Ar} = 5.10^{-6}$ mbar) pendant plusieurs dizaines de minutes et recuites à environ 1000 K. Après la préparation, la qualité cristallographique de la surface a été vérifiée par LEED ou RHEED (voir paragraphe 2.3.3).

Ce traitement de décontamination, notamment le recuit à haute température, peut engendrer une ségrégation en surface de certains polluants contenus initialement dans le volume des échantillons. Par ailleurs, le soufre est connu pour être un polluant classique du nickel massif. Une attention toute particulière a donc été apportée à cet élément lors de l'analyse des données spectroscopiques (cf. paragraphes 2.2.2 et 2.2.3) après recuit de l'échantillon. Le procédé utilisé classiquement lorsqu'une telle pollution est observée est de bombarder l'échantillon à chaud, c'est-à-dire pendant la ségrégation.

Les cycles de bombardement-recuit seront aussi utilisés pour retirer les dépôts d'argent effectués sur nos échantillons afin de retrouver la surface de nickel propre.

b) Dépôts d'argent

Les dépôts d'argent ont été effectués en utilisant principalement une cellule d'évaporation par bombardement électronique sous ultra-vide (modèle Omicron EFM3), qui permet des dépôts lents et précis. Le principe de cette cellule consiste à chauffer par bombardement électronique un barreau ou des pépites de métal pur situées dans un creuset, afin d'obtenir un flux d'atomes contrôlé vers l'échantillon. L'ensemble de l'appareillage est refroidi à l'eau afin de maintenir un bon vide (inférieur à 5.10^{-10} pendant le dépôt). Les dépôts d'argent ont été effectués à partir de pépites d'argent pur ($99,999\%$) situées dans un creuset en molybdène. Les conditions d'évaporation qui ont été choisies (haute tension 700 V, courant du filament $1,80$ A, courant d'émission $8,3$ mA) correspondent à une vitesse de dépôt d'environ 10^{12} atomes d'argent par cm^2 et par seconde soit 8.10^{-4} monocouche (MC) par seconde.

L'étalonnage des cellules d'argent (c'est-à-dire le contrôle de la vitesse de dépôt) est un des paramètres les plus critiques lorsque l'on cherche à reproduire des expériences dans différents dispositifs expérimentaux. En effet, les paramètres de dépôt tels que le type d'évaporateur, la distance évaporateur-échantillon, la quantité d'ar-

gent dans le creuset et l'alimentation électrique de l'évaporateur varient souvent d'une enceinte à l'autre et modifient les conditions d'évaporation. Dans la mesure du possible, nous avons utilisé de préférence notre évaporateur, ou *a minima* notre creuset mouillé d'argent lors de nos déplacements. Quoi qu'il en soit, l'utilisation systématique des différentes techniques de spectroscopie (cf. paragraphe 2.2.2 et 2.2.3) disponibles dans les enceintes de préparation, corrélées aux images de microscopie et aux résultats de diffraction, nous ont permis d'avoir une information sur la quantité d'argent déposée à 10% près. Les quantités d'argent seront dans ce travail exprimées en fraction de monocouche(s) (MC), une monocouche étant définie comme la quantité de matière nécessaire pour recouvrir toute la surface du substrat avec une couche d'adsorbat d'une hauteur atomique. Cette valeur ne correspond pas à une densité atomique absolue. En effet, en fonction des relaxations du plan atomique, le nombre d'atomes dans la couche peut être modifié, cette densité étant cependant proche de $1,4.10^{15}$ atomes d'argent par cm^2.

c) Traitements thermiques

Comme évoqué dans le paragraphe sur la préparation des échantillons de nickel, il est nécessaire de recuire ceux-ci à haute température après un bombardement (Figure 2.1). De plus, après un dépôt d'argent, pour favoriser la diffusion des atomes et donc se rapprocher de l'équilibre thermodynamique, différents traitements thermiques ont été effectués. L'échantillon a été généralement chauffé par un four résistif et la température y a été mesurée à l'aide d'un thermocouple.

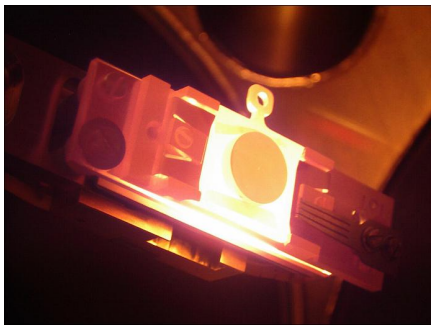


FIGURE 2.1 – Photographie d'un échantillon lors d'un recuit à haute température (> 1000 K) sur le bras manipulateur du dispositif STM.

La mesure de la température n'est pas une chose évidente sur des surfaces miroir, mal adaptées aux pyromètres du fait de leur faible émissivité, et de plus situées sous ultra-vide. C'est pourquoi lorsque l'on change l'environnement de l'échantillon (lors de campagnes synchrotron par exemple), d'importantes différences de mesure de température peuvent apparaître. Ces différences peuvent être dues à l'étalonnage du four, au système de thermocouple et à sa localisation par rapport à la surface. En tout état de cause, l'observation à l'œil de la couleur de l'échantillon, particulièrement à haute température, permet d'éviter les grosses erreurs.

2.1.3 Dispositifs expérimentaux

Tout comme les techniques, les dispositifs expérimentaux utilisés lors de ce travail sont variés. Une description rapide des instruments d'analyse disponibles dans les différentes enceintes UHV s'impose.

Le dispositif de microscopie à effet tunnel du Laboratoire Surfaces de SOLEIL, dont on peut voir une photographie en Figure 2.2, est composé de deux chambres. Une chambre de préparation et d'analyse, pourvue d'un canon à ions Ar^+, d'un évaporateur d'argent, d'un LEED et d'un spectromètre Auger et une seconde chambre munie d'un STM (modèle Omicron-VT). Un bras manipulateur chauffant permet de transférer les échantillons de l'une à l'autre des chambres. La majorité des images STM présentées dans ce manuscrit a été acquise avec cet instrument. Occasionnellement, d'autres STM, très similaires au précédent, ont été utilisés au laboratoire MPQ de l'université Denis Diderot.

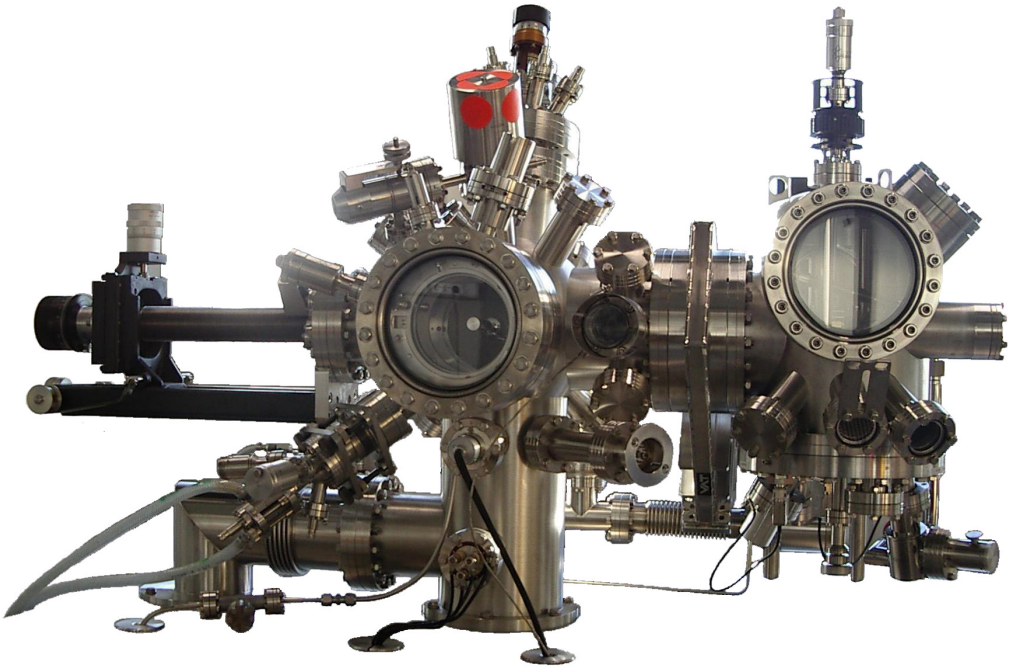
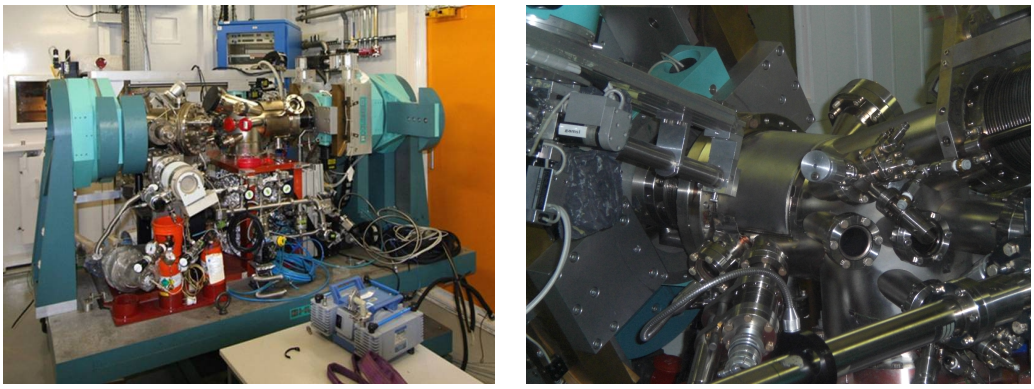


FIGURE 2.2 – Photographie du dispositif expérimental de microscopie à effet tunnel sous ultra-vide à SOLEIL. La chambre de gauche, dite chambre de préparation et d'analyse, est munie d'un bras manipulateur chauffant, d'un canon à ions, d'un LEED et d'un spectromètre d'électrons Auger. La chambre de droite contient le microscope à effet tunnel.

Les données de diffraction en incidence rasante (GIXD) ont été collectées à diverses périodes sur différentes lignes de lumière : DW12 de LURE en juin et juillet 2003, BM32 de l'ESRF en octobre 2004, ID03 de l'ESRF en mai 2008 et ALOISA d'ELETTRA en novembre 2008. Seuls les dispositifs expérimentaux des deux der-

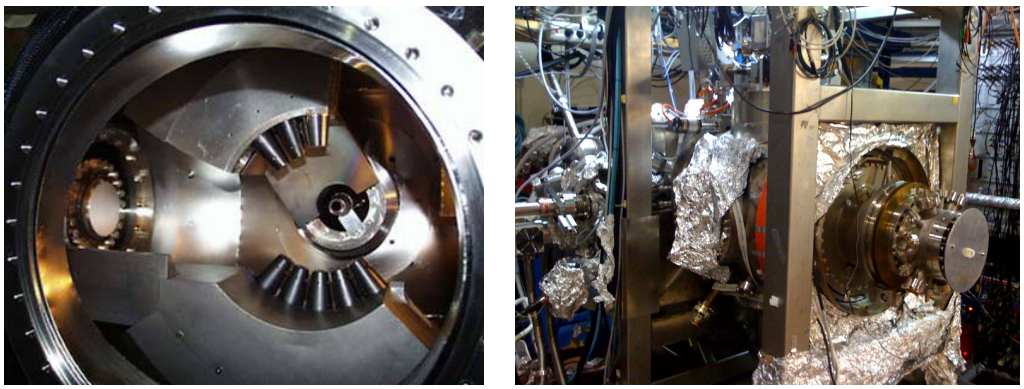
nières seront décrits dans ce manuscrit, les données recueillies en 2003 et 2004 étant antérieures au début de cette thèse de doctorat.



(*a*) (*b*)

FIGURE 2.3 – Photographies du dispositif expérimental de la ligne de lumière ID03 à l'ESRF. (*a*) vue d'ensemble ; (*b*) chambre d'analyse sur laquelle on identifie la fenêtre de béryllium.

Le dispositif expérimental de la ligne de lumière ID03 de l'ESRF (Figure 2.3) est pourvu des outils nécessaires à la préparation des échantillons (canon à ions, four, évaporateur). La chambre est munie d'une grande fenêtre de béryllium cylindrique, permettant l'exploration d'une vaste région de l'espace réciproque. Les expériences de GIXD ont été effectuées sur cette ligne à une énergie de 15 keV.

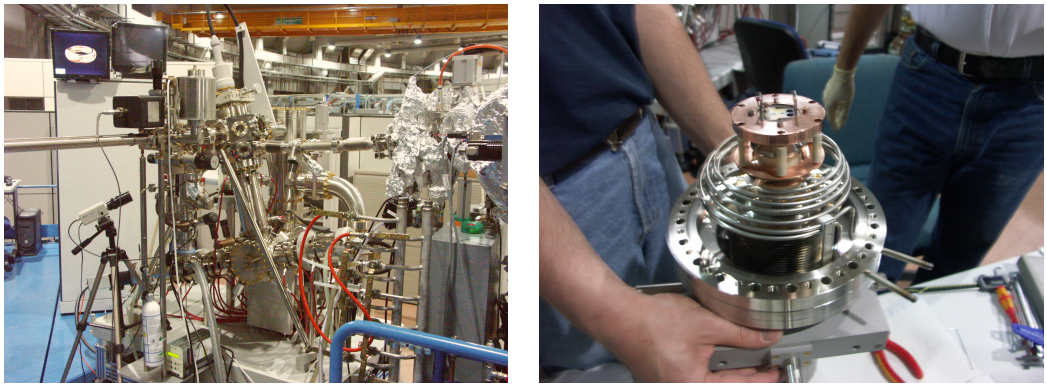


(*a*) (*b*)

FIGURE 2.4 – (*a*) Photographie de l'intérieur de la chambre d'analyse de la ligne de lumière ALOISA à ELETTRA. (*b*) Vue d'ensemble du dispositif.

Le dispositif expérimental de la ligne de lumière ALOISA à ELETTRA (Figure 2.4) est un dispositif complexe séparé en deux chambres permettant l'utilisation

de diverses techniques synchrotron. De nombreux outils sont disponibles dans la chambre de préparation de la ligne. Pour nos expériences, nous avons utilisé le canon à ions, le RHEED et le manipulateur chauffant. La chambre a été spécifiquement équipée d'un évaporateur d'argent et d'une vanne de fuite permettant l'introduction de monoxyde de carbone gazeux. Le bras manipulateur, qui a six degrés de liberté, permet de transférer l'échantillon dans la chambre d'analyse dans laquelle des données XPS, XPD et GIXD peuvent être recueillies. Les gammes d'énergie des photons utilisés pour nos expériences vont de 600 eV à 900 eV pour la photoémission et de 6 keV à 7 keV pour la diffraction.



(*a*) (*b*)

FIGURE 2.5 – (*a*) Vue d'ensemble du dispositif LEEM-PEEM. (*b*) Intérieur du dispositif.

Les données de microscopie d'électrons lents et de photoélectrons ont été collectées sur la branche française de ligne de lumière Nanospectroscopy à ELETTRA. Ce dipositif sera prochainement installé définitivement à SOLEIL. Toutes les données présentées ici ont été recueillies sans utilisation du faisceau synchrotron. Le dispositif expérimental est séparé en deux chambres : une chambre de préparation, essentiellement utilisée pour les bombardements-recuits et une chambre d'analyse, pourvue d'évaporateurs, d'un four et d'un cryostat. Ce dispositif permet l'acquisition en temps réel et sous des conditions de croissance des données LEED, LEEM et PEEM. Une photographie de ce dispositif est proposée Figure 2.5.

2.2 Caractérisation chimique des surfaces

2.2.1 Introduction

Les techniques de spectroscopie d'électrons ont été utilisées dans ce travail afin d'analyser la composition chimique des surfaces.

Le principe consiste à détecter les électrons, primaires ou secondaires, résultant d'une excitation des niveaux électroniques d'un atome. En effet, comme illustré

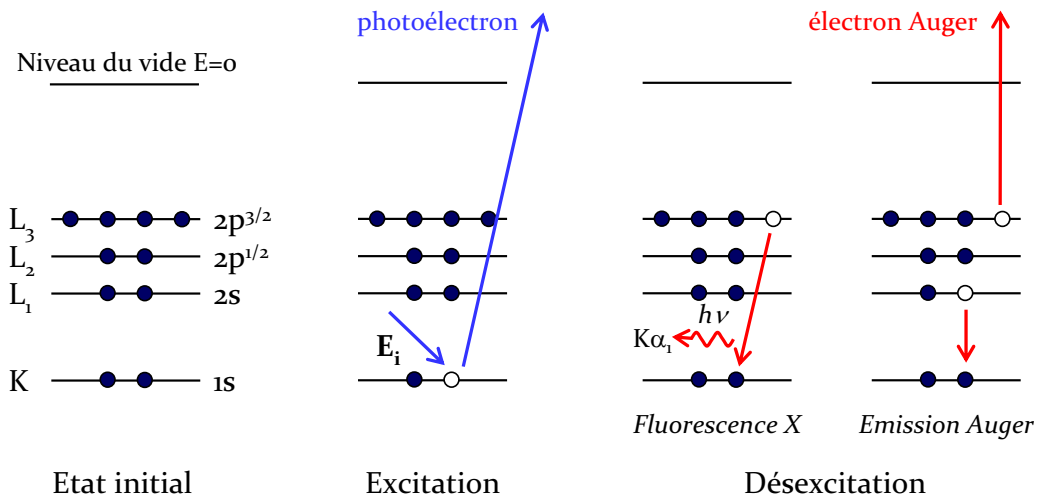


FIGURE 2.6 – Exemple de processus d'excitation / désexcitation atomique.

Figure 2.6, un faisceau de photons ou d'électrons arrivant sur un atome avec l'énergie suffisante E_i va éjecter un électron des niveaux de cœur (électron primaire) et ainsi créer un trou dans ce niveau, laissant l'atome dans un état instable. Le retour à l'équilibre peut alors s'accompagner de deux phénomènes : l'émission d'un photon X (désexcitation radiative) ou l'émission d'un électron secondaire appelé électron Auger (désexcitation non radiative). Comme l'énergie des électrons et des photons émis dépend des transitions électroniques, elle est spécifique de la nature de l'atome. Les méthodes spectroscopiques, qui détectent les électrons émis en fonction de leur énergie, donnent donc une information sur les espèces chimiques présentes. De plus, comme les électrons éjectés ont un libre parcours moyen limité dans la matière (cf. Figure 2.7), les données recueillies concernent essentiellement la surface de l'échantillon.

2.2.2 Spectroscopie d'électrons Auger

La spectroscopie d'électrons Auger ou AES (pour *Auger electron spectroscopy*) est une méthode qui utilise la propriété qu'a une substance d'émettre des électrons secondaires lorsqu'elle a été préalablement excitée. Ce phénomène a été observé indépendamment par Lise Meitner en 1923 [1] et par Pierre Auger en 1925 [2], ce dernier lui laissera son nom. La chambre de préparation et d'analyse du microscope à effet tunnel de SOLEIL est pourvue d'un spectromètre Auger, comme on peut le voir sur la Figure 2.2.

1. MEITNER, *Journal of Zeitschrift Physics* 17, 54–66 (1923).
2. AUGER, *Journal de Physique et le Radium* 6, 205–208 (1925).

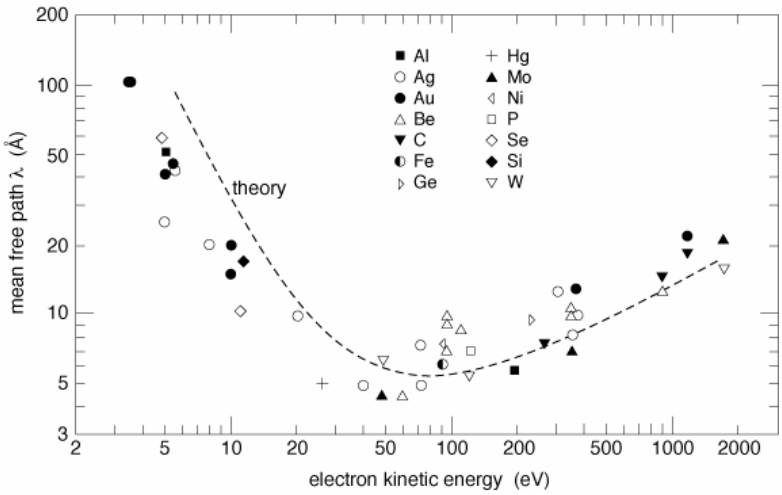


FIGURE 2.7 – Libre parcours moyen des électrons dans la matière pour quelques éléments en fonction de l'énergie des électrons. [A. ZANGWILL, *Physics at Surfaces* (Cambridge Univ. Press, 1988).]

Le principe de l'AES consiste à exciter les niveaux de cœur d'un atome avec un faisceau d'électrons ou de photons puis à analyser les électrons secondaires éjectés lors de la désexcitation. L'énergie du faisceau incident est généralement choisie au moins trois fois supérieure à celle du niveau que l'on veut exciter. Dans le cas présent, un faisceau d'électrons d'énergie 3 keV a été utilisé. Une illustration de l'effet Auger est donnée en Figure 2.6 avec l'exemple d'une transition KL_1L_3 : un électron d'un niveau L comble le trou du niveau K et l'énergie libérée est transmise à un autre électron de niveau L qui est éjecté. Pour un atome, on a ainsi plusieurs transitions électroniques possibles qui sont néanmoins spécifiques, puisqu'elles dépendent directement du diagramme d'énergie de ses niveaux de cœur. Aussi, la spectroscopie Auger permet, à l'aide de tables répertoriant les spectres d'émission Auger par élément, de connaître les espèces chimiques présentes en surface. [3] Les énergies caractéristiques des transitions Auger des principaux éléments étudiés dans ce travail sont répertoriées dans le Tableau 2.2.

La spectroscopie Auger peut aussi être utilisée comme méthode d'analyse quantitative de la chimie des surfaces. En effet, l'intensité des pics Auger dépendant du nombre d'atomes excités, on peut effectuer une étude des variations relatives des éléments présents en surface et en déduire sa composition chimique. Ce procédé a été utilisé lors de cette étude pour évaluer la quantité d'argent déposée sur la

3. CXRO, (version électronique).

Element		*KLL*	*LMM*	*LVV*	*MNN*	*MVV*
6	C	272				
7	N	380				
8	O	512				
16	S	2116	152			
18	Ar		212			
28	Ni		848	846	62	59
47	Ag				356	

TABLE 2.2 – Energie des transitions Auger (en eV). [CXRO : http://www-cxro.lbl.gov/]

surface de nickel, en utilisant les variations des intensités relatives des pics correspondant aux transitions MNN de l'argent (356 eV) et LMM du nickel (848 eV) et en les comparant au paramètre de flux donné par l'évaporateur d'argent.

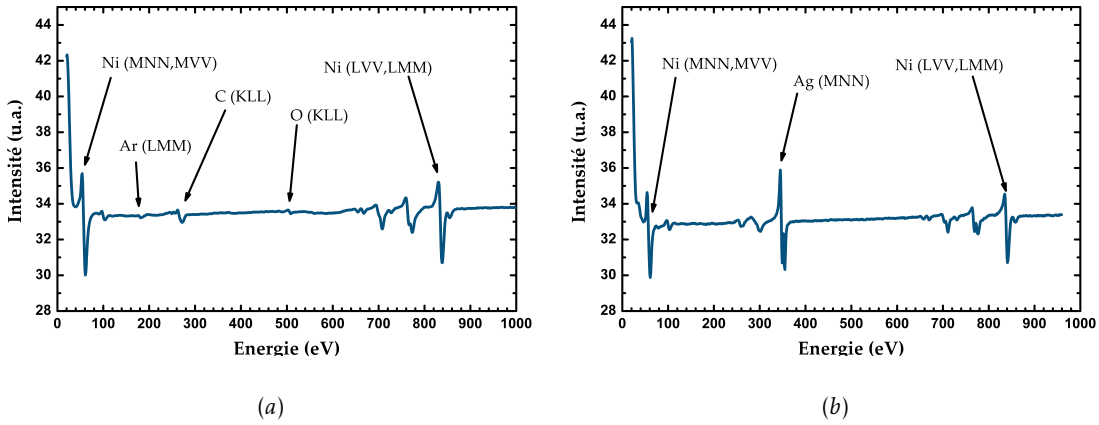


FIGURE 2.8 – Exemples de spectres AES en mode dérivé : (*a*) spectre caractéristique d'une surface de nickel contaminée, (*b*) spectre caractéristique d'une surface de nickel après dépôt de 1,2 MC d'argent.

Des spectres Auger ont ainsi été mesurés systématiquement lors de toutes les étapes de préparation des échantillons destinés à l'analyse STM, avec un balayage en énergie de 40 eV à 900 eV, afin de détecter une éventuelle pollution sur la surface et d'évaluer la quantité d'argent déposée. Deux exemples des spectres obtenus sont montrés en Figure 2.8. Le premier est caractéristique d'une surface de Ni(111) contaminée, avant nettoyage par bombardement-recuit, le second d'une surface Ni(111) propre après dépôt d'argent et traitement thermique. On constate sur ces spectres l'une des limites de la spectroscopie Auger pour l'étude du système Ag/Ni. En effet, il se trouve que le pic caractéristique de la présence de carbone sur la surface ($E = 272$ eV) n'est pas identifiable lorsque de l'argent a été déposé car son

énergie correspond à celle d'un pré-pic de l'argent. Aussi, une éventuelle pollution au carbone ne peut être identifiée par cette technique que sur la surface de nickel propre.

2.2.3 Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X ou XPS (pour *X-ray photoelectron spectroscopy*) est une méthode d'analyse chimique mise au point à l'université d'Uppsala (Suède) dans les années 1960, sous la direction de Kai Siegbahn [4], qui a obtenu le prix Nobel en 1981 pour ces travaux.

Cette technique s'intéresse aux électrons directement éjectés de l'échantillon lors d'un processus d'excitation par un faisceau de photons X ou UV (cf. Figure 2.6) qui peut provenir d'une source de laboratoire ou, comme ici, d'une source synchrotron. Elle permet de détecter la présence en surface (0,4 nm à 10 nm, voir Figure 2.7) de tous les éléments, mis à part l'hydrogène et l'hélium.

L'énergie cinétique mesurée E_c du photoélectron détecté est liée à l'énergie du faisceau incident $h\nu$ et à l'énergie de liaison E_l des électrons dans les différentes orbitales concernées :

$$E_c = E_l - h\nu + \Phi \tag{2.1}$$

où Φ est le travail de sortie de l'échantillon. Pour éjecter un électron, il faudra donc que l'énergie du faisceau incident $h\nu$ soit supérieure à l'énergie de liaison E_l plus le travail de sortie Φ.

Les énergies de liaison des éléments étudiés dans ce travail sont répertoriées dans le Tableau 2.3. Ces énergies sont notées en suivant la référence des niveaux quantiques impliqués ($1s$, $2s$, $2p_{1/2}$...), contrairement à la nomenclature utilisée pour les spectres Auger (K, L, M...).

Element		$1s$	$2s$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$	$4s$	$4p_{1/2}$	$4p_{3/2}$
6	C	284,2											
7	N	409,9	37,3										
8	O	543.1	41.6										
16	S	2472	230.9	163.6	162.5								
18	Ar	3205.9	326.3	250.6	248.4	29.3	15.9	15.7					
28	Ni	8333	1008.6	870.0	852.7	110.8	68.0	66.2					
47	Ag	25514	3806	3524	3351	719.0	603.8	573.0	374.0	368.3	97.0	63.7	58.3

TABLE 2.3 – Energie de liaison de quelques éléments (en eV).

Comme le processus de désexcitation engendre des électrons secondaires (y compris des électrons Auger cf. Figure 2.6) qui sont aussi détectés par l'instrument,

4. NORDLING et al., *Phys. Rev.* 105, 1676 (1957) ; SOKOLOWSKI et al., *Arkiv For Fysik* 12, 301–318 (1957).

le spectre XPS sera composé de pics provenant à la fois des photoélectrons et des électrons Auger éjectés. Afin de les différencier, on peut changer l'énergie du faisceau incident : la position des pics Auger ne variera pas, alors que celle des pics XPS sera modifiée.

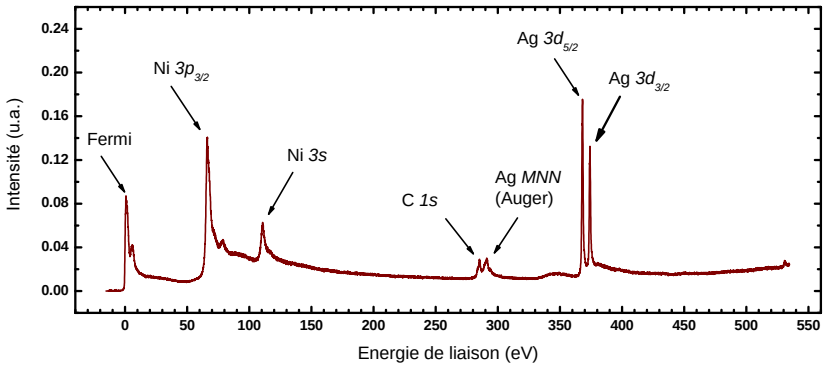


FIGURE 2.9 – Exemple de spectre XPS ($h\nu$ = 650 eV) sur un échantillon de Ni(111) après dépôt d'argent. l'échantillon est contaminé par du carbone en surface.

Un exemple de spectre XPS obtenu sur un échantillon de Ni(111) plusieurs heures après un dépôt d'argent est montré en Figure 2.9. Dans ce spectre, le niveau de Fermi correspond au zéro de référence de l'énergie cinétique et intègre le travail de sortie Φ de l'échantillon. On identifie les espèces en présence à l'aide des énergies de liaison données dans le Tableau 2.3. On reconnait les pics $3p$ et $3d$ du nickel et $3d$ de l'argent ainsi que deux pics à 284 eV et 291 eV respectivement, caractéristiques du niveau $1s$ du carbone et de la transition Auger MNN de l'argent. Ce spectre XPS complet permet de conclure à une pollution au carbone de la surface, tout en excluant une pollution au soufre, à l'oxygène ou à l'azote.

Cette méthode permet aussi d'effectuer une étude quantitative des espèces présentes en surface. On étudie alors les variations des intégrales des intensités des pics.

Les données XPS ont été recueillies sur la ligne de lumière ALOISA du synchrotron italien ELETTRA.

2.3 Analyse structurale des surfaces : diffraction

2.3.1 Introduction

Les techniques de diffraction permettent d'étudier de façon globale la structure d'une surface. Le principe général est d'envoyer un faisceau d'électrons ou de rayons X sur une surface et de recueillir l'intensité diffractée en divers points de l'espace réciproque. La diffraction d'électrons pour l'étude des surfaces permet l'utilisation d'instruments de laboratoire (LEED et RHEED). La diffraction des rayons X en incidence rasante nécessite quant à elle l'utilisation du rayonnement synchrotron, en raison de la faiblesse du signal diffracté par la surface. L'intérêt d'utiliser la diffraction des rayons X pour l'étude des surfaces est que, dans ce cas, le formalisme est plus simple que pour la diffraction d'électrons. En effet, l'analyse du signal des électrons diffractés nécessite *a priori* d'utiliser la théorie dynamique, alors que dans le cas de la diffraction de surface des rayons X, on peut utiliser la théorie cinématique (ou approximation de Born). Dans ce cas, on considère que l'intensité du faisceau diffusé est très faible devant celle du faisceau incident. Tous les atomes reçoivent donc le même faisceau incident et la diffusion multiple est négligée. Le traitement théorique sera par la suite effectué dans ce contexte. Cette approximation peut par ailleurs être utilisée pour l'étude qualitative des résultats obtenus par diffraction d'électrons.

2.3.2 Diffraction par une surface cristalline

a) Définition des réseaux

Considérons un cristal tri-dimensionnel. On peut y associer un réseau de base $(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})$. Le vecteur $\boldsymbol{R} = u\boldsymbol{a} + v\boldsymbol{b} + w\boldsymbol{c}$ avec u, v, w entiers repère une maille du réseau cristallin. Dans cette maille, la position de l'atome j est caractérisée par le vecteur $\boldsymbol{r}_j = x_j\boldsymbol{a} + y_j\boldsymbol{b} + z_j\boldsymbol{c}$, avec x_j, y_j et z_j réels compris entre 0 et 1.

La base du réseau réciproque $(\boldsymbol{a}^*, \boldsymbol{b}^*, \boldsymbol{c}^*)$ associée à ce cristal est définie par les relations :

$$\boldsymbol{a}.\boldsymbol{a}^* = \boldsymbol{b}.\boldsymbol{b}^* = \boldsymbol{c}.\boldsymbol{c}^* = 2\pi \tag{2.2}$$

$$\boldsymbol{a}.\boldsymbol{b}^* = \boldsymbol{a}.\boldsymbol{c}^* = \boldsymbol{b}.\boldsymbol{a}^* = \boldsymbol{b}.\boldsymbol{c}^* = \boldsymbol{c}.\boldsymbol{a}^* = \boldsymbol{c}.\boldsymbol{b}^* = 0 \tag{2.3}$$

Un vecteur $\boldsymbol{q}$ du réseau réciproque s'écrira $\boldsymbol{q} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*$, avec h, k et l réels.

b) Diffraction des rayons X

Le faisceau incident de vecteur d'onde $\boldsymbol{k}_i$ est diffusé par le cristal. Le vecteur d'onde diffusé $\boldsymbol{k}_f$ est de même norme que le vecteur d'onde incident $\boldsymbol{k}_f = \boldsymbol{k}_i = 2\pi/\lambda$ avec λ la longueur d'onde du rayonnement.

L'intensité de l'onde diffusée s'exprime en fonction du vecteur de diffusion $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k}_f - \boldsymbol{k}_i$:

$$I(\boldsymbol{q}) = |A(\boldsymbol{q})|^2 = \left| F(\boldsymbol{q}) \sum_{u,v,w} \exp(i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{R}) \right|^2 \tag{2.4}$$

avec A l'amplitude de l'onde diffusée et où le facteur de structure, $F(\boldsymbol{q})$, représente l'amplitude diffractée par une maille élémentaire :

$$F(\boldsymbol{q}) = \sum_j f_j(\boldsymbol{q}) \exp(i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}_j) \tag{2.5}$$

où f_j est le facteur de diffusion de l'atome j, repéré par le vecteur $\boldsymbol{r}_j$. Le facteur de diffusion doit dans la pratique être pondéré par le facteur d'atténuation de Debye-Waller.

Dans le cas d'un cristal infini, l'amplitude diffractée peut alors s'exprimer de la façon suivante :

$$A(\boldsymbol{q}) = F(\boldsymbol{q}) \sum_{u=-\infty}^{+\infty} \exp(2i\pi hu) \sum_{v=-\infty}^{+\infty} \exp(2i\pi kv) \sum_{w=-\infty}^{+\infty} \exp(2i\pi lw) \tag{2.6}$$

où les sommes sont non-nulles pour h, k et l entiers. On appelle ces entiers indices de Miller, ils correspondent aux nœuds du réseau réciproque.

c) Tiges de troncature

Considérons maintenant le cas d'un cristal semi-infini, c'est-à-dire le cas d'un cristal limité suivant la direction $\boldsymbol{c}$, où $\boldsymbol{c}$ est choisi tel que $\boldsymbol{c} \perp (\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b})$. La somme sur w de l'expression 2.6 est maintenant demi-infinie et s'écrit :

$$\sum_{w=-\infty}^{0} \exp(2i\pi lw) \tag{2.7}$$

que l'on peut écrire de la manière suivante :

$$\sum_{w=-\infty}^{0} \exp(2i\pi lw) \approx \frac{\exp(i\pi l)}{2isin(\pi l)} \tag{2.8}$$

On définit alors le terme de troncature par [5] :

$$F_{CTR}(l) = \frac{\exp(i\pi l)}{2isin(\pi l)} \tag{2.9}$$

La troncature du cristal s'accompagne donc d'une distribution continue de l'intensité diffractée sur des tiges perpendiculaires à la surface et passant par les nœuds

5. ROBINSON, *Phys. Rev. B* 33, 3830 (1986).

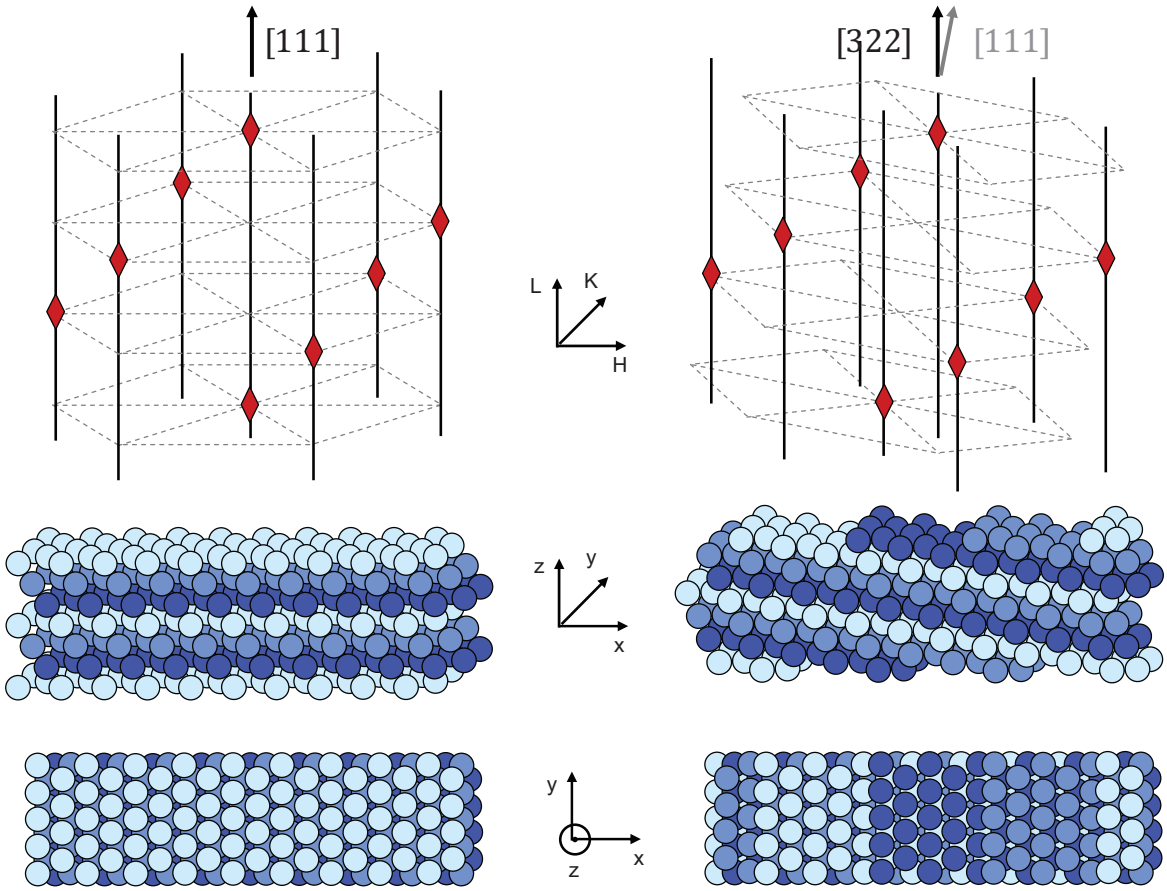


FIGURE 2.10 – Représentation schématique des réseaux réciproques de cristaux cfc présentant l'un une surface (111) et l'autre une surface (322).

du réseau réciproque du cristal. Ces tiges sont communément appelées "tiges de troncature" ou CTR (pour *crystal truncation rod*). L'intensité des tiges de troncature est minimale aux positions dites anti-Bragg (soit à égale distance de deux nœuds de Bragg). C'est à cette position que le signal est le plus sensible à la surface.

Une illustration du réseau réciproque d'un cristal cfc présentant une surface plane (111) et une surface à marches (322) est donnée en Figure 2.10. On voit dans les deux cas le réseau réciproque induit par la structure cfc du cristal et les tiges de troncature, toujours dans la direction normale à la surface. Les tiges de troncature de la surface (322) ne rejoindront que très loin un second pic de Bragg.

d) Effet d'une reconstruction de surface

Lorsque la surface est reconstruite, le super réseau va induire des tiges supplémentaires à des positions fractionnaires de h et/ou k du réseau précédemment décrit.

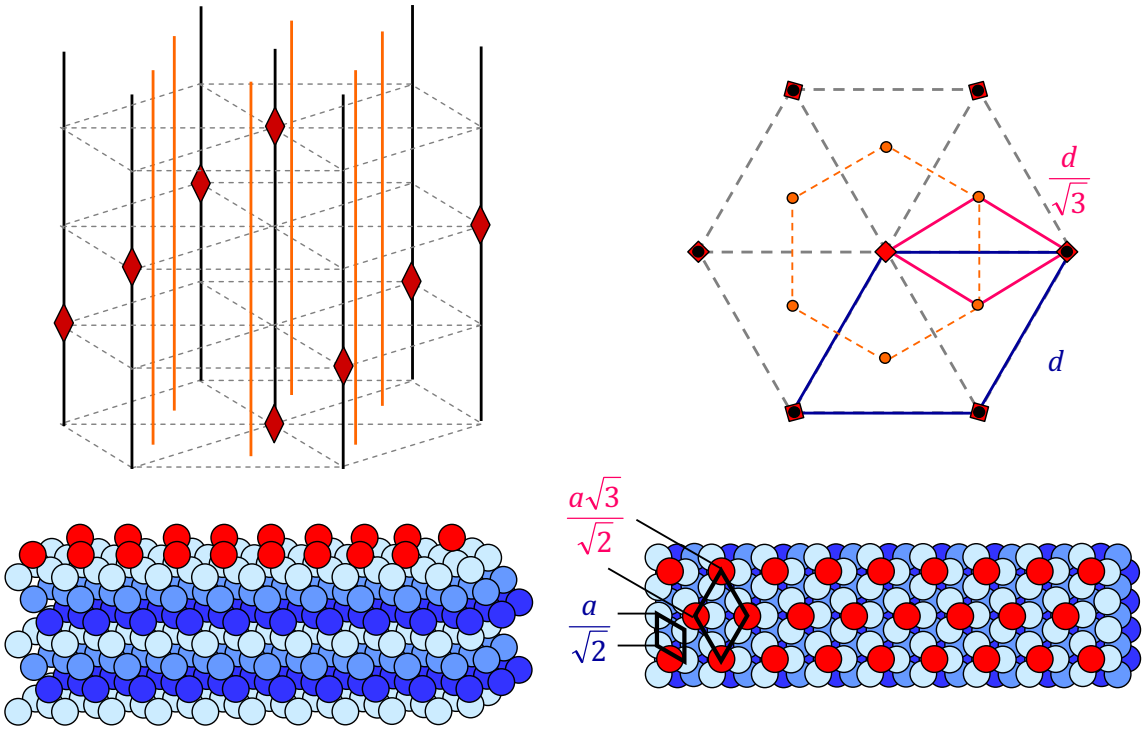


FIGURE 2.11 – Représentation schématique du réseau réciproque d'une reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30°$ sur une surface (111) de cfc en trois dimensions (a) et suivant un plan parallèle à la surface (b).

Une illustration de ce phénomène est montrée en Figure 2.11. L'exemple pris est celui d'une reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30°$ sur une surface (111) d'un cristal cfc. Dans l'espace réciproque, cette reconstruction de surface va induire l'apparition de nouvelles tiges de diffusion, aux positions (1/3, 2/3) et (2/3, 1/3) par rapport au réseau réciproque de la surface initiale.

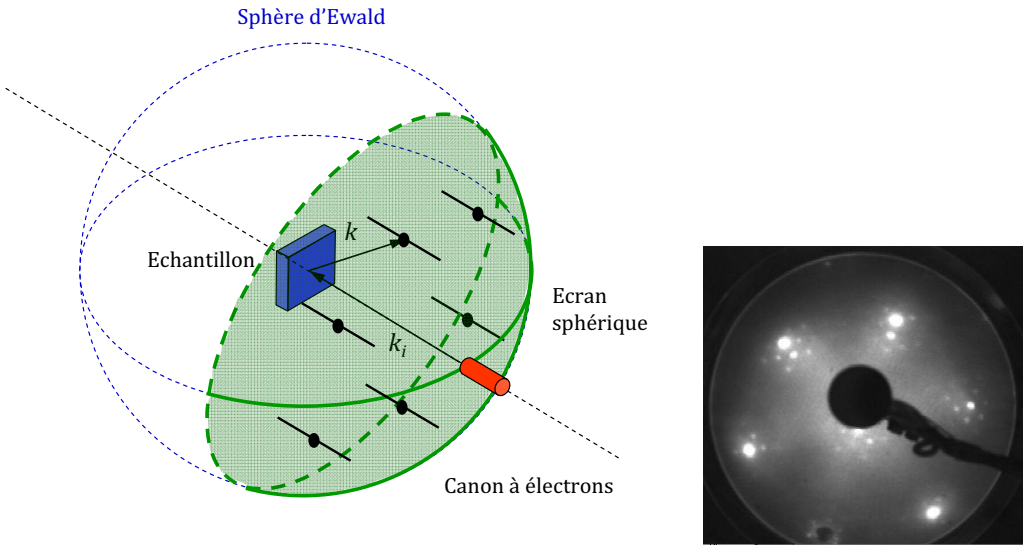
2.3.3 Diffraction d'électrons

a) Diffraction d'électrons lents

La diffraction d'électrons lents ou LEED (pour *low energy electron diffraction*) est une technique basée sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons de faible énergie, dont l'ordre de grandeur est la centaine d'électronvolts. Du fait de leur faible

énergie, ces électrons ont un libre parcours moyen inférieur à deux nanomètres (voir Figure 2.7), l'information recueillie va donc porter sur les premières couches atomiques de la surface. Cette technique a été introduite dès 1927 par Clinton J. Davisson et Lester H. Germer [6] et a connu son essor dans les années 1960 avec le développement des techniques du vide.

La géométrie du LEED est présentée en Figure 2.12. Un faisceau d'électrons de faible énergie est envoyé perpendiculairement à la surface à analyser. Les électrons diffractés sont recueillis directement sur un écran fluorescent de forme sphérique placé derrière le filament émetteur. Cette géométrie permet d'avoir accès à une coupe shérique du réseau réciproque sur un grand espace angulaire. Sur la Figure 2.12, on a artificiellement fait correspondre la sphère d'Ewald à l'écran fluorescent par souci de lisibilité. On recueille une coupe du réseau réciproque perpendiculairement aux tiges de troncature induites par la surface.



(*a*) (*b*)

FIGURE 2.12 – (*a*) Schéma de principe du LEED ; (*b*) Exemple de LEED du système Ag/Ni(111) caractéristique d'une reconstruction de surface de périodicité (7×7).

En changeant l'énergie des électrons, le rayon de la sphère d'Ewald est modifié suivant la relation :

$$r = \frac{2\pi}{\lambda_e} = 0,513\sqrt{E} \tag{2.10}$$

avec r le rayon de la sphère d'Ewald, λ_e la longueur d'onde de *de Broglie* et E l'énergie des électrons en eV. Explorer le réseau réciproque et en déduire la périodicité de la surface devient ainsi possible.

6. DAVISSON et GERMER, *Nature* 119, 558 (1927).

Un exemple de LEED est montré en Figure 2.12. Il témoigne de la présence d'une reconstruction de surface formée par l'argent sur une surface Ni(111). En comparant sa dimension à celle du réseau de nickel, la périodicité de la surstructure formée peut être déterminée. On a ici, par exemple, une reconstruction de périodicité (7×7) puisque la distance entre deux spots de reconstruction est égale à un septième de la distance entre deux spots dus au réseau du substrat. L'étude structurale effectuée spécifiquement sur ce système est développée paragraphe 3.2.

La chambre de préparation et d'analyse du microscope à effet tunnel de SOLEIL est pourvue d'un LEED comme on peut le voir sur la Figure 2.2. Des analyses LEED ont aussi été effectuées sur la branche française de la ligne Nanospectroscopy à ELETTRA.

b) Diffraction d'électrons de haute énergie en géométrie de réflexion

La diffraction d'électrons de haute énergie en géométrie de réflexion ou RHEED (pour *reflection high energy electron diffraction*) est une technique de diffraction électronique de surface.

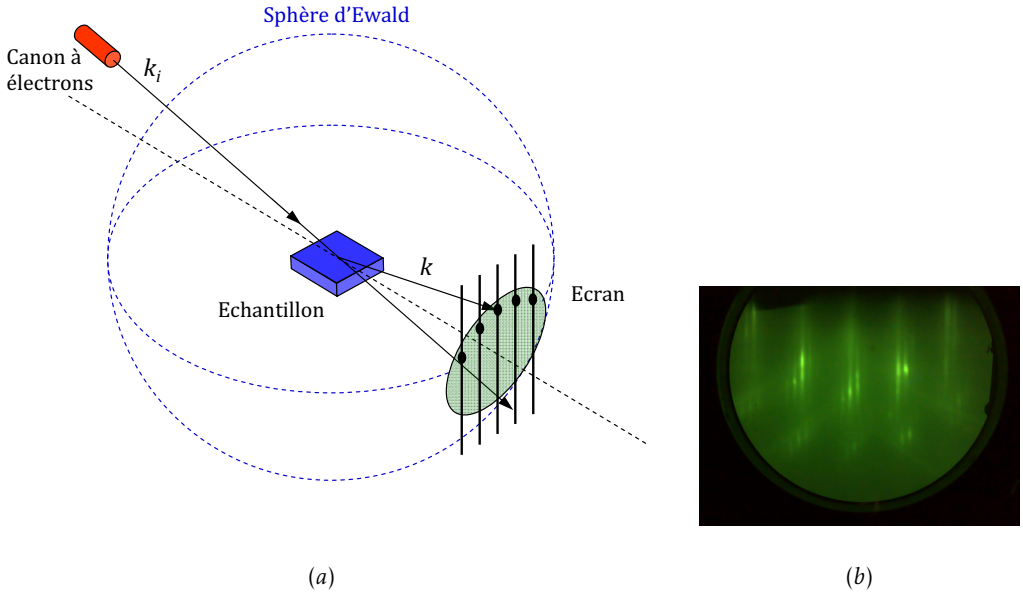


FIGURE 2.13 – (*a*) Schéma de principe du RHEED ; (*b*) Exemple de RHEED du système Ag/Ni(111) caractéristique d'une reconstruction de surface de périodicité (7×7).

Un faisceau d'électrons de haute énergie (entre 10 keV et 100 keV) arrive sur la surface en incidence rasante (quelques degrés), ce qui permet de n'être sensible qu'aux premières couches atomiques, malgré la longueur de pénétration des électrons dans cette gamme d'énergie. Une fois diffractés, les électrons sont recueillis sur un écran fluorescent selon la géométrie illustrée en Figure 2.13. Contrairement

au LEED qui donne une image du réseau réciproque parallèlement à la surface, le RHEED permet d'obtenir une image du réseau réciproque perpendiculairement à la surface, faisant donc apparaître directement à l'écran les tiges de troncature induites par celle-ci. Comme pour le LEED, le rayon de la sphère d'Ewald, et donc la région du réseau réciproque sondée, dépend de l'énergie des électrons. De plus, une rotation de l'échantillon autour de la normale à la surface permet d'explorer la structure cristalline suivant différents azimuts.

Un exemple de RHEED illustrant une reconstruction engendrée par un dépôt d'argent sur une surface Ni(111) est montré en Figure 2.13. La distance entre deux tiges caractéristiques de la reconstruction est égale à un septième de la distance entre deux tiges provenant du réseau du substrat. Comme pour l'exemple pris pour illustrer le LEED (Figure 2.12), la reconstruction observée est aussi de périodicité (7×7).

Les diagrammes de RHEED ont été recueillis dans la chambre de préparation de la ligne de lumière ALOISA du synchrotron italien ELETTRA.

2.3.4 Diffraction des rayons X en incidence rasante

a) Principe

La diffraction des rayons X en incidence rasante ou GIXD (pour *grazing incidence X-ray diffraction*) est une technique d'analyse de la structure des surfaces.

Les rayons X, dont les longueurs d'onde sont de l'ordre de l'Ångström, sont particulièrement bien adaptés à l'étude de la structure des cristaux. Cependant, contrairement aux électrons, ils interagissent peu avec la matière et ont donc une profondeur d'analyse du matériau importante sous la surface. Afin de n'être sensible qu'aux premières couches de la surface, la technique utilise une spécificité du domaine des rayons X durs selon laquelle l'indice de réfraction des matériaux est légèrement inférieur à 1. Ceci conduit à l'existence d'un angle de réflexion au-dessous duquel il y a réflexion totale, ce qui implique une forte réduction de la longueur de pénétration.

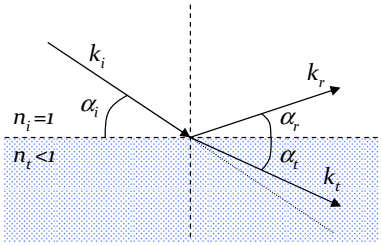


FIGURE 2.14 – Représentation schématique des faisceaux incident, transmis et réfléchi.

Le faisceau de rayons X monochromatique, provenant d'une source synchrotron, arrive sur la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence α_i. Il est alors séparé

en un faisceau réfléchi et un faisceau transmis (cf. Figure 2.14) qui peut alors être diffracté par le cristal. La loi de Snell-Descartes qui relie les faisceaux incident et transmis s'écrit :

$$n_i \cos \alpha_i = n_t \cos \alpha_t \tag{2.11}$$

où α_i est l'angle d'incidence, n_i l'indice de réfraction du milieu incident (dans le vide, $n_i = 1$), α_t l'angle du faisceau transmis et n_t l'indice de réfraction du matériau étudié.

Lorsque la longueur d'onde du faisceau incident est de l'ordre de l'Ångström (domaine des rayons X durs), l'indice de réfraction d'un matériau s'écrit :

$$n_t = 1 - \delta + i\beta \tag{2.12}$$

avec

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} \frac{e^2}{mc^2} \frac{F(0)}{V} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\lambda \mu}{4\pi}$$

où δ est caractéristique de la polarisabilité du matériau et β de l'absorption. λ est la longueur d'onde du faisceau incident, $F(0)$ est le facteur de structure pour un vecteur de diffusion nul, V est le volume de la maille élémentaire, $e^2/mc^2 = 5,82.10^{-13}$ cm et μ est le coefficient d'absorption. Pour un faisceau de rayons X incident d'énergie 15 keV, on a $\delta_{Ni} = 7,72.10^{-6}$, $\beta_{Ni} = 4,13.10^{-7}$, $\delta_{Ag} = 8,34.10^{-6}$ et $\beta_{Ag} = 2,58.10^{-7}$ [7].

On peut alors définir un angle critique α_c, de quelques dixièmes de degrés, au-dessous duquel il y a réflexion totale de la lumière incidente à partir de la partie réelle de l'indice de réfraction :

$$\cos \alpha_c = \frac{Re(n_t)}{n_i} = n, \text{ soit } \alpha_c \approx \sqrt{2\delta} \tag{2.13}$$

Pour un angle d'incidence inférieur à cet angle critique, la profondeur de pénétration du faisceau de rayons X dans un cristal chute de façon très significative, comme le montre la Figure 2.15 qui représente la longueur de pénétration d'un faisceau de rayons X d'énergie 15 keV dans le nickel en fonction de l'angle d'incidence. On y voit que pour $\alpha_i = \alpha_c$, la longueur de pénétration est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Expérimentalement, on se placera à un angle d'incidence proche de l'angle critique. [8]

b) Dispositif expérimental

L'intensité diffractée dans les conditions d'incidence rasante donne accès à la position des atomes de surface et aux relaxations dans les premières couches du substrat.

7. CXRO, (version électronique).
8. FEIDENHANS'L, *Surface Science Reports* 10, 105–188 (1989) ; ROBINSON et TWEET, *Reports on Progress in Physics* 55, 599–651 (1992).

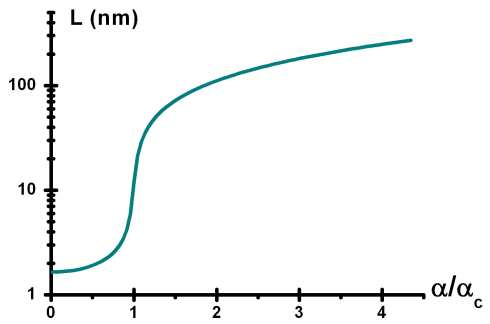


FIGURE 2.15 – Longueur de pénétration d'un faisceau de rayons X d'énergie 15 keV dans le nickel en fonction de l'angle réduit (c'est-à-dire de l'angle d'incidence α_i divisé par l'angle critique α_c) (CXRO : http://www-cxro.lbl.gov/).

Les données expérimentales de GIXD de ce travail ont été collectées sur différents dispositifs expérimentaux et à des époques différentes : pour le système Ag/Ni(111), les données ont été collectées sur la ligne de lumière ALOISA du synchrotron italien ELETTRA ; pour le système Ag/Ni(322), elles ont été recueillies successivement sur la ligne DW12 de LURE, ainsi que sur les lignes BM32 et ID03 de l'ESRF.

2.3.5 Diffraction de photoélectrons X

La diffraction de photoélectrons X ou XPD (pour *X-ray photoelectron diffraction*) a été observée pour la première fois en 1970 par Kai Siegbahn sur un échantillon de NaCl. [9] Cette technique consiste à analyser les modulations angulaires de l'intensité des pics de photoémission générées par les atomes d'un solide cristallin.

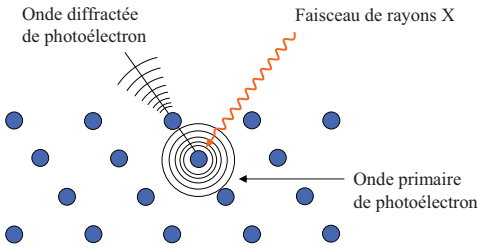


FIGURE 2.16 – Schéma de principe du XPD.

Contrairement au LEED ou au RHEED, pour lesquels la source d'électrons est extérieure à l'échantillon, la source d'électrons lors d'une expérience XPD se situe

9. SIEGBAHN et al., *Physics Letters A* 32, 221–222 (1970) ; SIEGBAHN et al., *Physica Scripta* 1, 272–276 (1970).

au sein même de l'échantillon. En effet, un atome excité par une source de rayons X va éjecter un photoélectron. Ce photoélectron se comporte alors comme une onde sphérique qui peut diffuser jusqu'aux atomes voisins (voir Figure 2.16). On analyse alors les modulations d'intensité des raies de photoémission dues aux interférences entre cette onde primaire et les ondes diffusées par les atomes voisins.

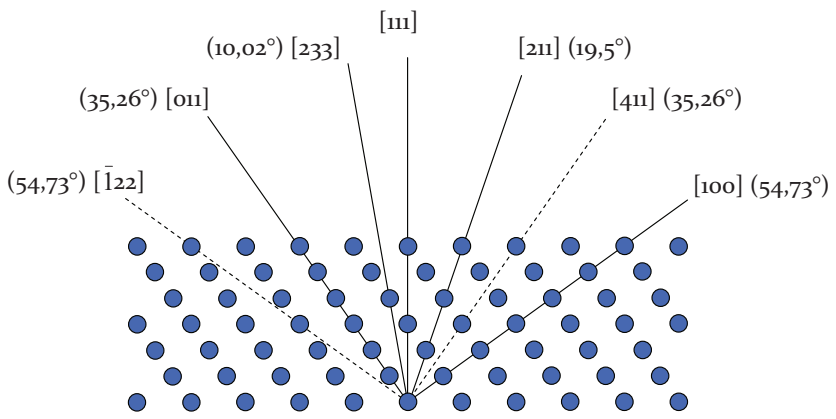


FIGURE 2.17 – Plan (01$\bar{1}$) d'un cristal cubique à faces centrées.

Une représentation des rangées d'atomes voisins pour un plan de coupe (01$\bar{1}$) d'une structure cfc est donnée en Figure 2.17. On voit que les maxima d'intensité des spectres XPD vont permettre d'identifier l'épaisseur d'une couche adsorbée. En effet, un signal dans la direction [411] sera par exemple caractéristique de l'existence d'au moins 4 couches atomiques.

Les données XPD ont été collectées sur la ligne de lumière ALOISA à ELETTRA. La géométrie du système est illustrée en Figure 2.18, définissant l'angle azimutal θ et l'angle polaire φ. On notera que des corrections, notamment de bruit de fond, ont été effectuées sur les données brutes.

Dans la pratique, on recueille deux types de spectres, illustrés Figure 2.18 pour une surface Ni(111) propre :

- Spectres polaires : $I = f(\theta)$, où $h\nu$ et φ sont fixés. L'information recueillie porte alors sur la position des atomes dans les plans perpendiculaires à la surface.
- Spectres azimutaux : $I = f(\varphi)$, où $h\nu$ et θ sont fixés. L'information recueillie porte sur la position des atomes proches voisins de l'atome émetteur dans les plans parallèles à la surface et permet, par exemple, d'orienter une couche d'adsorbat par rapport au substrat. Sur l'exemple, on identifie les pics correspondant aux directions $< 100 >$ et $< \bar{1}22 >$. L'intensité du pic en $< \bar{1}22 >$ est inférieure à celle observée en $< 100 >$, ceci étant dû à une densité atomique moins importante dans cette direction (il y a donc moins d'atomes qui contribuent au signal, cf Figure 2.17).

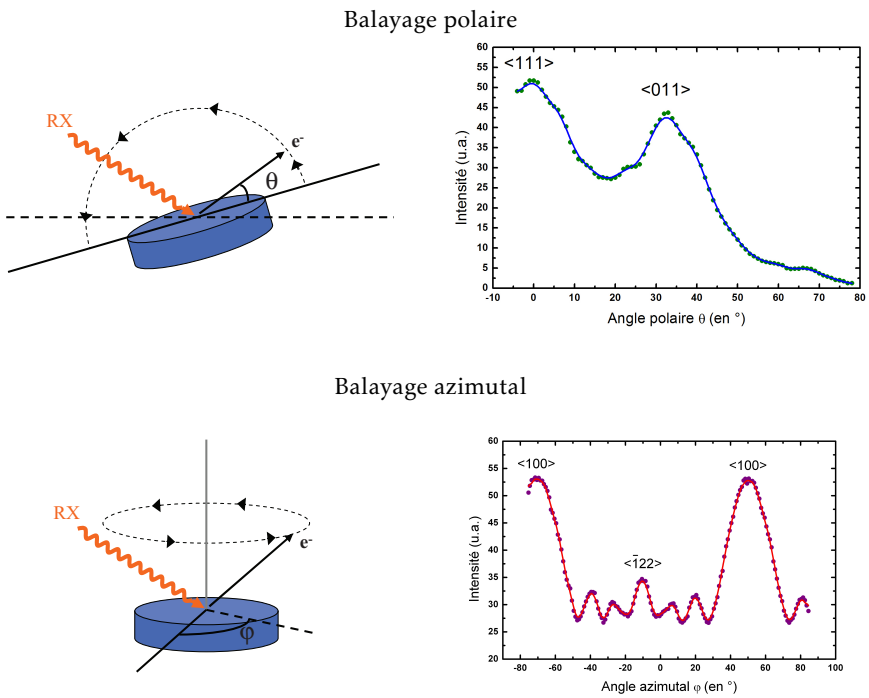


FIGURE 2.18 – Différentes géométries du XPD et exemples de spectres expérimentaux obtenus sur une surface Ni(111) propre.

Par ailleurs, on peut aussi effectuer une cartographie complète en fonction de φ et θ et ainsi obtenir une projection stéréographique expérimentale de la surface.

2.4 Analyse structurale des surfaces : microscopies

2.4.1 Microscopie à effet tunnel

En 1982, Gerd Binnig et Heinrich Rohrer [10] mettent au point la microscopie à effet tunnel ou STM (pour *scanning tunnelling microscopy*), ce qui leur vaudra d'obtenir le prix Nobel en 1986. Elle permet de visualiser à l'échelle atomique la structure d'une surface dans l'espace direct.

Cette technique de champ proche est basée sur le phénomène quantique permettant à une particule (électron) de traverser une barrière de potentiel (distance pointe-échantillon) par effet tunnel. Le principe consiste alors à balayer à courte distance la surface d'un échantillon conducteur ou semi-conducteur avec une pointe, elle-même conductrice, tout en appliquant une tension V entre ces deux électrodes. Le courant tunnel I_t ainsi obtenu varie exponentiellement avec la distance pointe-échantillon d. Il est donc très sensible à la corrugation de la surface.

10. BINNIG et al., *Applied Physics Letters* 40, 178–180 (1982).

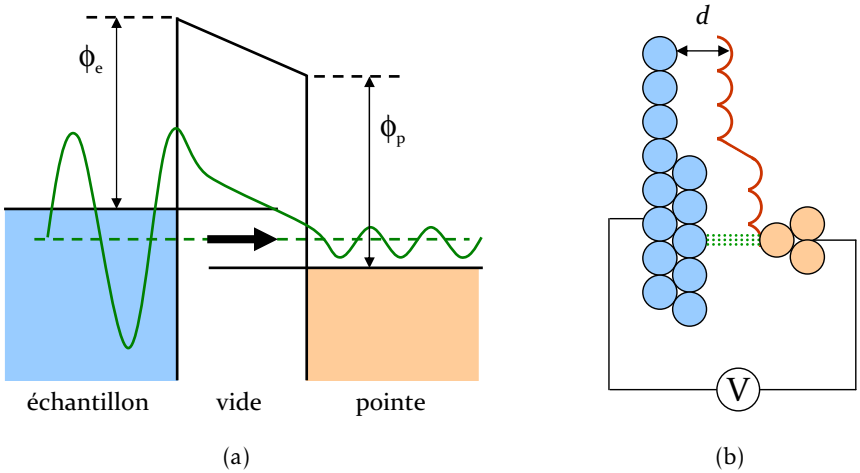


FIGURE 2.19 – (a) Représentation schématique du principe du STM en terme de densité d'états occupés. (b) Schéma de principe du STM en mode courant constant.

La hauteur de la barrière de potentiel ϕ séparant les deux électrodes métalliques (la pointe et l'échantillon) est donnée par la valeur moyenne des travaux de sortie des deux électrodes. Les électrons sont décrits par leur fonction d'onde Ψ, leur probabilité de présence en $\boldsymbol{r}$ étant donnée par $|\Psi(\boldsymbol{r})|$. A la surface d'un cristal, Ψ transite d'une fonction de Bloch dans le solide à une fonction exponentiellement décroissante dans le vide (Figure 2.19 (*a*)). Lorsque la distance entre les électrodes est de l'ordre de quelques Ångströms, les fonctions d'onde de la pointe et de l'échantillon commencent à se recouvrir, donnant lieu à une densité d'électrons non négligeable entre la pointe et l'échantillon. En appliquant une tension tunnel entre la pointe et l'échantillon, ces électrons donnent lieu à un courant continu : le courant tunnel, comme illustré Figure 2.19.

On peut montrer que le courant tunnel s'écrit [11] :

$$I_t \propto V e^{-2\kappa d} \tag{2.14}$$

avec V la tension appliquée, d l'épaisseur de la barrière tunnel (distance pointe-échantillon) et $\kappa = \sqrt{2m_e\phi/\hbar}$ (avec m_e la masse de l'électron). Le courant d'électron traversant une barrière de hauteur ϕ et d'épaisseur d dépend exponentiellement de l'épaisseur de cette barrière. Typiquement, $I_t \approx 1$ nA pour un potentiel appliqué $V_t = 100$ mV, une distance pointe-échantillon $d = 5$ Å et une barrière de potentiel $\phi = 3$ eV.

Les images STM de ce travail ont été enregistrées en mode courant constant (appelé aussi mode topographique). Ce mode de fonctionnement consiste, comme son nom l'indique, à balayer la surface de l'échantillon à courant constant. Ainsi, comme illustré Figure 2.19 (*b*), la pointe suit la topographie de la surface à une

11. SIMMONS, *Journal of Applied Physics* 34, 1793–1803 (1963).

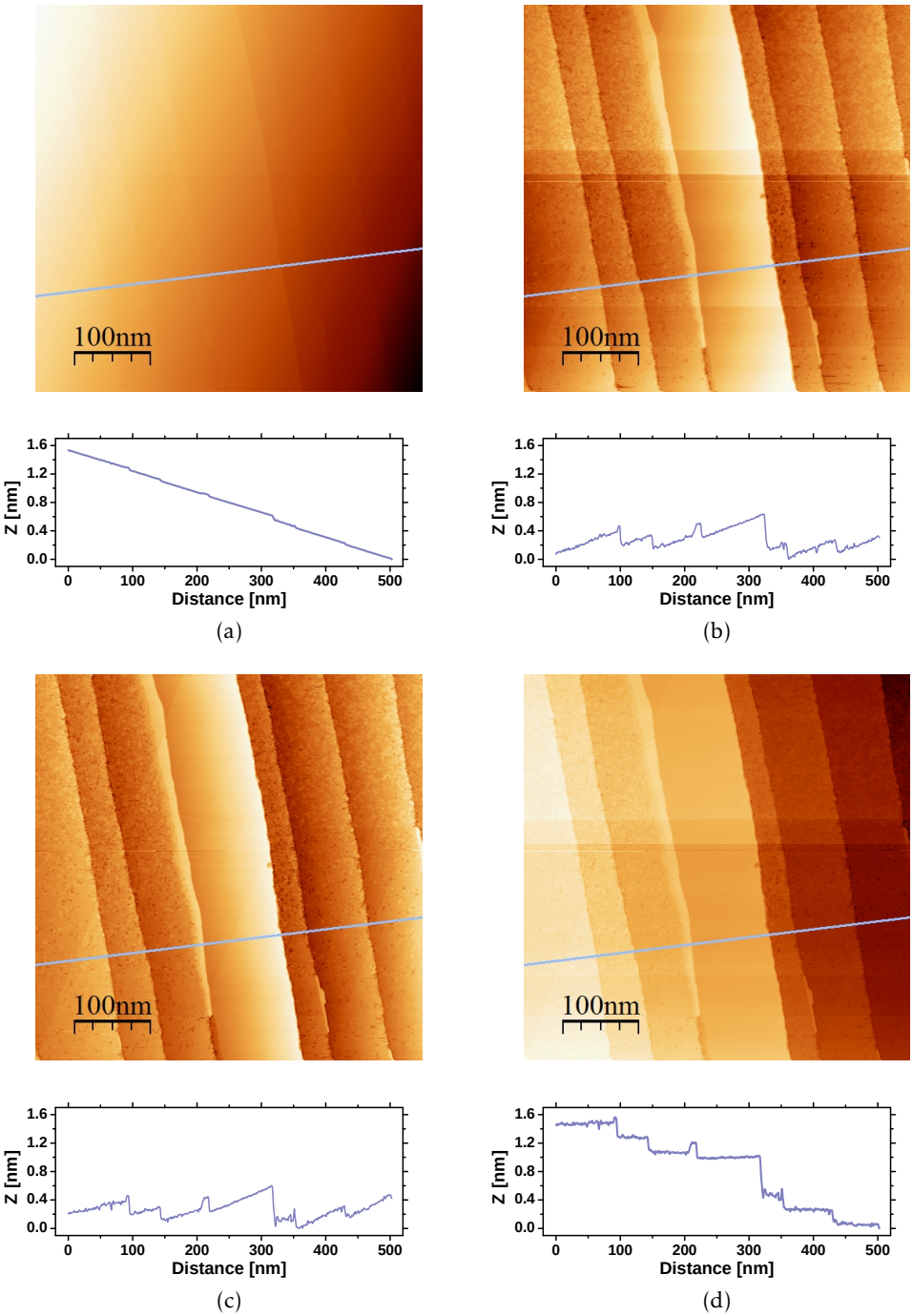


FIGURE 2.20 – Exemple d'images STM (500×500) nm^2 et profils correspondants d'une surface Ni(111) après dépôt d'argent et recuit à $T = 700$ K. (*a*) Image brute ; (*b*) Image après traitement : remise à plat globale ; (*c*) après remise à plat sur chaque ligne ; (*d*) après remise à plat locale d'une terrasse.

distance d constante de celle-ci et les variations en z des piézoélectriques dirigeant la pointe sont enregistrées. On obtient ainsi une image topographique de la surface. En pratique, la vitesse de balayage ne permet pas au courant d'être constant et l'on enregistre à la fois les variations de hauteur z et les faibles variations du courant tunnel I_t.

Le dispositif expérimental utilisé principalement lors de ce travail, dont on peut voir une photographie en Figure 2.2, est un STM-VT Omicron situé au Laboratoire Surfaces de SOLEIL. Il permet d'enregistrer des images de quelques nm^2 à quelques μm^2. Des pointes en tungstène ont été utilisées pour effectuer les images. Certaines des images STM de ce travail ont en outre été recueillies sur le même type de STM au laboratoire MPQ de l'université Denis Diderot.

Les images STM ont été analysées et traitées avec le logiciel libre *WSxM* développé par *Nanotec*. [12]

Un exemple d'image STM illustrant certains des traitements d'analyse que l'on peut effectuer est montré en Figure 2.20. Cette image correspond à une surface Ni(111) après dépôt d'argent et recuit à $T = 700$ K. Le substrat de nickel présente des marches monoatomiques. A partir de l'image brute (a), différents traitements ont été effectués à l'aide du logiciel WSxM pour obtenir les images (b), (c) et (d). Pour obtenir l'image (b), une remise à plat globale de l'image a été effectuée (*"plane"*) afin de pallier au fait que la pointe n'est jamais exactement perpendiculaire à la surface. Ce traitement consiste à soustraire un plan à l'image. Le traitement qui permet d'obtenir l'image (c), est une remise à plat ligne par ligne (*"flatten"*) qui consiste à soustraire à chaque ligne de l'image (a) sa propre moyenne. Ces traitements permettent d'identifier les terrasses de nickel ainsi que les parties de la surface recouvertes d'argent. Cependant, comme on peut le voir sur les profils (b) et (c), ces traitements ne permettent pas de mesurer la hauteur de la couche d'argent. Par ailleurs, dans le cas de surfaces à marches, la remise à plat ligne par ligne qui permet de contraster l'image ne sera utilisée que pour une analyse qualitative, jamais pour une analyse quantitative. Pour mesurer la hauteur des marches et l'épaisseur de la couche d'argent, il est nécessaire de remettre localement une terrasse de nickel à plat à partir de l'image brute (a), comme illustré en (d). Ce procédé permet bien de mesurer la hauteur de la couche d'argent adsorbée sur le profil correspondant. L'interprétation de ces images sera développée au Chapitre 3.

2.4.2 Microscopie d'électrons lents et de photoélectrons

La microscopie d'électrons lents ou LEEM (pour *low energy electron microscopy*) est une méthode de microscopie dont le principe a été établi par Ernst Bauer en 1962 et développée par lui-même et ses collaborateurs en 1985. [13]

Le principe, illustré en Figure 2.21, est de reconstruire une image avec un contraste morphologique et structural à partir des électrons lents soit diffractés sur le principe du LEED soit réfléchis par la surface. Dans les faits, on utilise des électrons

12. HORCAS et al., *Review of Scientific Instruments* 78, 013705 (2007).
13. TELIEPS et BAUER, *Ultramicroscopy* 17, 57–65 (1985).

de forte énergie, ralentis juste avant la surface et réaccélérés après. On peut distinguer deux régimes de fonctionnement : pour des énergies primaires inférieures à $0,5$ eV, les électrons incidents sont balistiquement réfléchis par le potentiel de surface (MEM : *Mirror Electron Microscopy*). On a ainsi accès à la morphologie et à la topologie de la surface. Les électrons d'énergie supérieure pénètrent dans l'échantillon et sont diffractés par les premiers plans atomiques. On obtient un contratse structural. L'image du contraste structural et morphologique est ensuite reconstruite par une succession d'optiques électromagnétiques. On obtient ainsi immédiatement une image de la surface, permettant d'appréhender la dynamique du système lors d'un dépôt ou d'un recuit par exemple. De plus, la résolution d'un tel instrument est complémentaire de celle du STM. En effet, le LEEM est sensible aux marches monoatomiques dans la direction perpendiculaire à la surface et a aujourd'hui une résolution inférieure à 10 nm dans le plan de la surface, le champ de l'image circulaire obtenue allant de 1 à 80 μm.

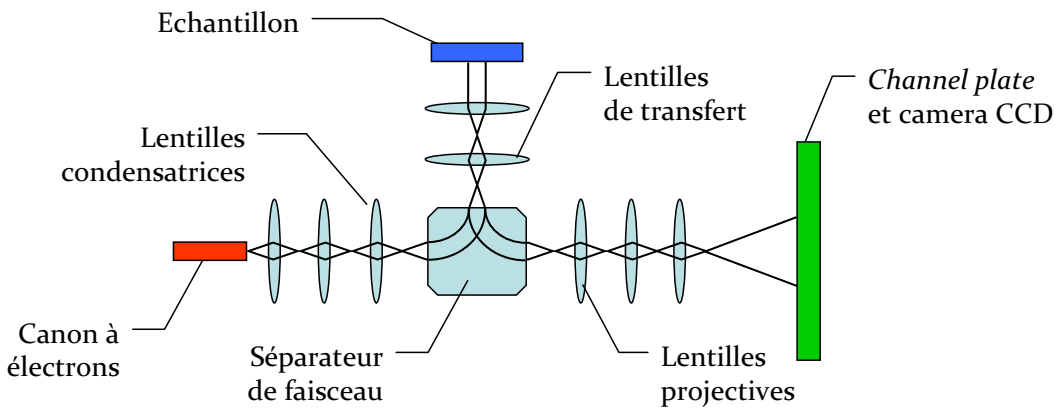
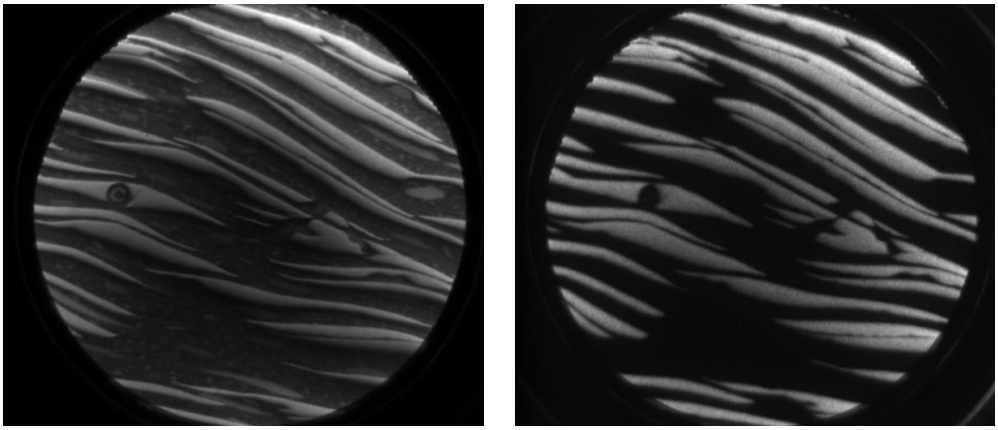


FIGURE 2.21 – Schéma de principe du LEEM.

Deux modes de fonctionnement existent en LEEM : le mode en champ clair (*bright field*) où seul le spéculaire du cliché de diffraction LEED (c'est-à-dire la tache centrale $(0,0)$) est sélectionné et le mode en champ sombre (*dark field*), où une tache fractionnaire particulière du cliché LEED est sélectionnée, caractéristique d'une reconstruction par exemple. On peut ainsi imager des domaines correspondant à différentes symétries de reconstruction.

Un autre avantage de cet instrument est qu'il peut aussi être utilisé en microscopie de photoélectrons ou PEEM (pour *photoemission electron microscopy*) en utilisant une source X ou UV, de laboratoire ou de synchrotron, à la place du canon à électrons. En choisissant la bonne énergie pour les photons, on obtient une image du contraste chimique de la surface à partir des photoélectrons de Fermi, de valence ou de cœur.

Un exemple d'une image LEEM en champ clair et de la même image obtenue



(a) (b)

FIGURE 2.22 – Exemple d'images de diamètre 10 μm (*a*) LEEM et (*b*) PEEM de la surface Ni(111) après dépôt de 0,6 MC d'argent à chaud ($T > 700$ K). L'argent est localisé sur les parties les plus claires des images.

en mode PEEM est montré en Figure 2.22. Le PEEM a été effectué avec une lampe Hg d'énergie 4,8 eV. Les travaux de sortie de l'argent et du nickel étant respectivement égaux à 4,26 eV et 5,15 eV, seuls les photoélectrons excités dans l'argent ont suffisamment d'énergie pour surmonter le travail de sortie. Ces zones apparaissent en clair. Les deux images de la Figure 2.22, de diamètre 10 μm, ont été obtenues après dépôt de 0,6 MC d'argent à chaud ($T > 700$ K) sur une surface Ni(111). Sur ces images, l'argent est localisé sur les parties les plus claires et le nickel nu sur les parties sombres. L'image PEEM nous montre le contraste chimique entre l'argent et le nickel et l'image LEEM nous montre le contraste structural entre la couche adsorbée et le substrat. Une corrélation parfaite, à la résolution de l'appareil près (l'image PEEM étant moins bien résolue), est obtenue entre les deux images. En effet, la structure de la couche d'argent sur le Ni(111) est différente de celle de la surface nue. L'exploitation de ces données sera développée au Chapitre 3.

Les images LEEM et PEEM de ce travail ont été collectées sur la branche française de la ligne de lumière Nanospectroscopy à ELETTRA, dont le dispositif expérimental sera prochainement installé de façon définitive à SOLEIL.

2.5 Modélisation

2.5.1 Introduction

Afin d'interpréter les données expérimentales, des simulations numériques ont été effectuées. La méthode utilisée est la dynamique moléculaire trempée à $T = 0$ K car elle est adaptée aux systèmes à grand nombre d'atomes et permet de modéliser les déplacements atomiques dans ces systèmes. Par ailleurs, ces simulations permettent de rendre compte de la stabilité relative d'une structure par rapport à une autre, ainsi que de simuler des spectres de GIXD à l'aide de logiciels adaptés. [14]

Ces simulations ont été essentielles à la compréhension du comportement des systèmes étudiés.

2.5.2 Potentiel

a) Modèle énergétique

Le modèle utilisé pour déterminer les potentiels qui décrivent l'énergie du système dérive de l'approximation au second moment des liaisons fortes ou TBSMA (pour *tight binding second moment approximation*), où l'énergie d'un atome n s'écrit comme la somme d'un terme attractif de bande et d'un terme répulsif :

$$E_n = E_n^{band} + E_n^{rep}, \tag{2.15}$$

avec

$$E_n^{band} = -\sqrt{\sum_{j\neq i} \xi_{IJ}^2 \exp\left[-2q_{IJ}\left(\frac{r_{ij}}{r_{IJ}^0} - 1\right)\right]} \tag{2.16}$$

et

$$E_n^{rep} = \sum_{j\neq i} A_{IJ} \exp\left[-p_{IJ}\left(\frac{r_{ij}}{r_{IJ}^0} - 1\right)\right] \tag{2.17}$$

où r_{ij} est la distance entre atomes aux sites i et j, respectivement occupés par les espèces chimiques I et J, et r_{II}^0 est la distance premiers voisins dans le métal I ($r_{IJ}^0 = (r_{II}^0 + r_{JJ}^0)/2$). Les interactions dans les équations 2.16 et 2.17 sont évaluées jusqu'à une distance r_c. Pour éviter les discontinuités dans l'énergie et les forces, l'intégrale de saut ξ et les interactions répulsives sont connectées à zéro par un polynôme d'ordre cinq entre r_c et une seconde distance de coupure $r_{c'}$. Pour cette étude, r_c est choisie égale à $\sqrt{2}r_{II}^0$ et $r_{c'}$ à $2r_{II}^0$. Pour les interactions hétéroatomiques, r_c est égale à la distance premiers voisins de l'élément de plus grand rayon atomique (ici l'argent), alors que $r_{c'}$ correspond à la distance quatrièmes voisins de l'élément de plus faible rayon atomique [15] (ici le nickel).

14. Vlieg, (ANA–ROD).
15. Berthier et al., *Interface Science* 8, 55–69 (2000).

L'énergie totale du système s'écrit alors comme la somme des énergies de chaque atome : $E = \sum_n E_n$.

Le potentiel TBSMA est obtenu par ajustement des paramètres (ξ_{IJ}, A_{IJ}, p_{IJ}, et q_{IJ}) qui caractérisent les interactions entre atomes.

b) Calcul des potentiels pour le système Ag-Ni

Pour décrire des métaux purs tels que l'argent et le nickel, la procédure d'ajustement est choisie de manière à reproduire au mieux l'équation universelle d'état [16] qui relie l'énergie totale d'un solide à la distance inter-atomique (cf. Figure 2.23) :

$$E^*(r^*) = -(1 + r^* + 0.05r^{*3})\exp(-r^*) \tag{2.18}$$

où E^* et r^* sont sans dimension et reliés à l'energie totale du système $E(r)$ et à la distance inter-atomique r par les relations :

$$E^*(r^*) = \frac{E(r)}{|E_{coh}|} \tag{2.19}$$

et

$$r^* = \frac{r - r^0}{\lambda r^0} \quad \text{avec} \quad \lambda = \sqrt{\frac{E_{coh}}{9BV}} \tag{2.20}$$

où E_{coh} est l'énergie de cohésion du cristal, r^0 la distance premiers voisins, B le module de compressibilité et V le volume atomique.

Reproduire cette équation impose que l'énergie de cohésion (E_{coh}), le paramètre de maille (a) et le module de compressibilité (B) soient strictement reproduits. De plus, le calcul conduit à l'obtention de valeurs correctes pour les constantes élastiques C' et C_{44} comme le montre le tableau de résultats 2.4. Cependant, des calculs récents à partir de ces potentiels ont montré que pour les deux éléments, la faute d'empilement, c'est-à-dire la structure hexagonale compacte, est énergétiquement favorable par rapport à la structure cubique faces centrées. Généralement, la comparaison des deux structures hcp et cfc n'est pas effectuée à partir de ces potentiels semi-empiriques ajustés de la façon décrite précédemment, car il a été montré qu'elles sont au mieux dégénérées. [17] Pour obtenir une différence énergétique favorable pour la structure cfc, il aurait fallu imposer une différence d'énergie entre les deux structures à la base. [18] Quoiqu'il en soit, la barrière énergétique à franchir entre les deux structures est trop importante et l'argent et le nickel resteront cfc.

Les paramètres décrivant les interactions entre l'argent et le nickel ont été ajustés afin de reproduire la très forte tendance à la démixion, c'est-à-dire la très faible limite de solubilité des deux solutions solides Ni(Ag) et Ag(Ni).

16. ROSE et al., *Phys. Rev. B* 29, 2963 (1984) ; SPANJAARD et DESJONQUÈRES, *Phys. Rev. B* 30, 4822 (1984).
17. CLERI et ROSATO, *Phys. Rev. B* 48, 22–33 (1993).
18. FERRANDO et al., *ACS Nano* 2, 1849–1856 (2008).

	ξ_{IJ}	A_{IJ}	p_{IJ}	q_{IJ}	a	E_{coh}	B	C_{44}	C'
Ni	1,6396	0,1217	10,7626	2,4349	3,52	−4,44	188	100	30
					(3,52)	(−4,44)	(188)	(132)	(55)
Ag	1,2672	0,1249	10,3453	3,4236	4,09	−2,95	108	41	14
					(4,09)	(−2,95)	(108)	(51)	(16)

Table 2.4 – Paramètres du modèle SMA pour l'argent et le nickel comparés aux valeurs expérimentales entre parenthèses. A_{IJ} et ξ_{IJ} sont exprimés en eV. Les valeurs expérimentales pour le paramètre de maille a (en Å) et pour l'énergie de cohésion E_{coh} (en eV/atome) sont tirées de la référence Kittel, (1995) ; celles pour les constantes élastiques B, C_{44} et C' (en GPa) de Rose et al., *Phys. Rev. B* 29, 2963 (1984).

	ΔH_{dis}	c_α (773 K)
Ni(Ag)	0,70 (0,70)	8.10^{-5} ($1,5.10^{-5}$)
Ag(Ni)	0,58 (0,58)	$2,4.10^{-4}$

Table 2.5 – Enthalpie de dissolution ΔH_{dis} (exprimées en eV/atome) et limite de solubilité c_α pour les deux solutions solides. Les données expérimentales sont reportées entre parenthèses et sont tirées de Taoud, (1989) pour c_α et de Hultgren et al., (1973) pour ΔH_{dis}.

La procédure consiste à ajuster les paramètres Ni-Ag (ξ_{Ni-Ag}, A_{Ni-Ag}, p_{Ni-Ag}, et q_{Ni-Ag}) sur les enthalpies de dissolution ΔH_{dis} des solutions solides Ni(Ag) et Ag(Ni), évaluées après relaxation et reportées dans le Tableau 2.5. Les limites de solubilité sont alors évaluées par simulations Monte Carlo avec relaxation.

Contrairement à d'autres systèmes bimétalliques, la comparaison entre les limites de solubilité simulées et expérimentales n'est pas évidente, étant donné qu'il existe peu de mesures expérimentales concernant l'alliage Ni-Ag. Par conséquent, le potentiel interatomique Ni-Ag n'a été vérifié que pour la limite de solubilité obtenue à $T = 773$ K dans la solution solide Ni(Ag),[19] qui est, à notre connaissance, la seule donnée expérimentale quantitative disponible pour ce système. Les paramètres p_{Ni-Ag} et q_{Ni-Ag} ont été choisis comme la moyenne arithmétique des valeurs pour les métaux purs. Les résultats obtenus pour les paramètres ξ_{Ni-Ag} et A_{Ni-Ag} sont les suivants :

$$A_{Ni-Ag} = 0,119 \text{ eV et } \xi_{Ni-Ag} = 1,412 \text{ eV}. \tag{2.21}$$

19. Taoud, (1989).

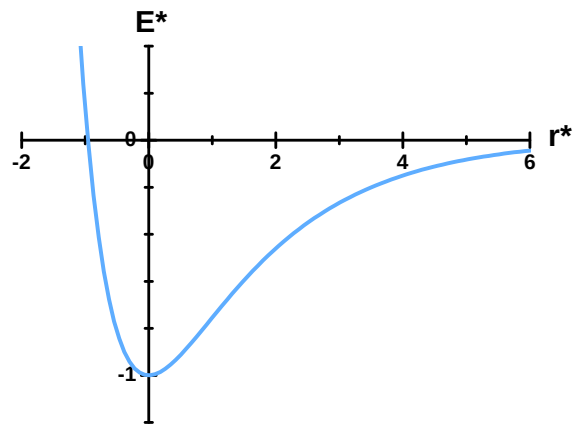


FIGURE 2.23 – Graphique représentant l'énergie (E^*) en fonction du paramètre (r^*).

2.5.3 Dynamique moléculaire trempée

Une fois les potentiels ajustés, il s'agit de déterminer la structure d'équilibre d'un système de N_{ads} atomes d'adsorbat sur N_{sub} atomes de substrat. Pour cela, on cherche à minimiser l'énergie interne du système à l'aide de simulations numériques.

a) Principe

Les simulations en dynamique moléculaire consistent à résoudre les équations de mouvement de Newton pour un système à N particules jusqu'à ce que le système soit à l'équilibre, c'est-à-dire que ses propriétés soient stationnaires dans le temps. La procédure de relaxation consiste alors à intégrer l'équation de mouvement de chaque atome de la boîte de simulation :

$$\boldsymbol{F}_i(t) = m_i \frac{d\boldsymbol{v}_i(t)}{dt} \tag{2.22}$$

où $\boldsymbol{v}_i(t)$ est la vélocité au temps t de l'atome i de masse m_i et $\boldsymbol{F}_i(t)$ est la force agissant sur cet atome au temps t, calculée en utilisant l'algorithme de Verlet. [20]

L'algorithme de Verlet permet en effet de déterminer la position d'un atome à chaque instant t. En effectuant un développement de Taylor de la coordonnée d'un atome à l'instant t, on obtient :

$$\boldsymbol{r}_i(t+\Delta t) = \boldsymbol{r}_i + \boldsymbol{v}_i(t)(\Delta t) + \frac{\boldsymbol{F}_i}{2m}(\Delta t^2) + \frac{d^3\boldsymbol{r}_i}{dt^3}(\Delta t^3) + \epsilon(\Delta t^4) \tag{2.23}$$

20. VERLET, *Phys. Rev.* 159, 98 (1967).

$$\boldsymbol{r}_i(t-\Delta t) = \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{v}_i(t)(\Delta t) + \frac{\boldsymbol{F}_i}{2m}(\Delta t^2) - \frac{d^3\boldsymbol{r}_i}{dt^3}(\Delta t^3) + \epsilon(\Delta t^4) \tag{2.24}$$

En sommant les deux équations, on obtient :

$$\boldsymbol{r}_i(t+\Delta t) + \boldsymbol{r}_i(t-\Delta t) = 2\boldsymbol{r}_i + \frac{\boldsymbol{F}_i}{m}(\Delta t^2) + \epsilon(\Delta t^4) \tag{2.25}$$

On constate que cet algorithme n'utilise pas la vitesse des particules pour calculer leur position. On peut néanmoins la calculer grâce à la relation suivante :

$$\boldsymbol{v}_i(t) = \frac{\boldsymbol{r}_i(t+\Delta t) - \boldsymbol{r}_i(t-\Delta t)}{2\Delta t} + \epsilon(\Delta t^2) \tag{2.26}$$

Les atomes inéquivalents sont donc relaxés individuellement. Afin de réduire les temps de calcul et de converger vers le minimum d'énergie potentielle à $T = 0$ K, on effectue une trempe, c'est-à-dire qu'on annule les vitesses $\boldsymbol{v}_i$ quand le produit scalaire $\boldsymbol{F}_i(t).\boldsymbol{v}_i(t)$ devient négatif. [21] Pour cette étude, un récent développement de l'algorithme de Verlet à été utilisé : la méthode FIRE (pour *fast inertial relaxation engine*). [22] Cette procédure ajoute une accélération γ, dans la direction de la pente la plus raide au temps t si $\boldsymbol{F}_i(t).\boldsymbol{v}_i(t) > 0$. Cela se traduit par une simple combinaison linéaire entre la vélocité globale (à $3N_{at}$ dimensions) et les forces via la relation :

$$\boldsymbol{v}_i = (1-\alpha_v)\boldsymbol{v}_i + \alpha_v|\boldsymbol{v}_i|\frac{\boldsymbol{F}_i}{||\boldsymbol{F}_i||} \quad \text{où} \quad \alpha_v = \gamma\Delta t \tag{2.27}$$

Le calcul est alors beaucoup plus rapide qu'avec l'algorithme de Verlet car on considère l'inertie du système dans son ensemble et non plus atome par atome. Les auteurs précisent toutefois que pour utiliser ce développement, il faut que les particules aient toutes la même masse, afin d'avoir une vitesse comparable sur la même échelle de temps. La méthode fonctionne pourtant lorsque l'on considère des interactions entre atomes, dont les masses sont comparables, mais ne fonctionne plus lorsqu'il s'agit d'étudier des molécules qui peuvent avoir des éléments de masses très différentes. Nous avons testé ce développement pour différents systèmes Ag/Ni : les minima d'énergie trouvés classiquement ou en utilisant la méthode FIRE sont identiques. Cette méthode plus rapide a donc été utilisée pour effectuer les calculs présentés ici.

b) Construction du système à étudier

On considère une boîte de simulation dans un repère orthogonal ($\boldsymbol{u}$, $\boldsymbol{v}$, $\boldsymbol{w}$) définie par son nombre de sites l_x, l_y, l_z dans les trois directions de l'espace. Dans le cadre de l'étude de surfaces, les conditions périodiques de Born-von Karman [23] ne

21. Bennett, (1975).
22. Bitzek et al., *Phys. Rev. Lett.* 97, 170201 (2006).
23. Born et Karman, *Physikalische Zeitschrift* 13, 297–309 (1912) ; Born et Karman, *Physikalische Zeitschrift* 14, 15–9 (1913).

s'appliquent que dans les directions $\boldsymbol{u}$ et $\boldsymbol{v}$, conduisant à l'existence de deux surfaces infinies au sein de la boîte de simulation. Il faut alors s'assurer que les deux surfaces n'entrent pas en interaction, ce qui implique d'avoir un nombre suffisant de couches dans la direction $\boldsymbol{w}$ pour retrouver les propriétés du substrat massif au milieu de la boîte.

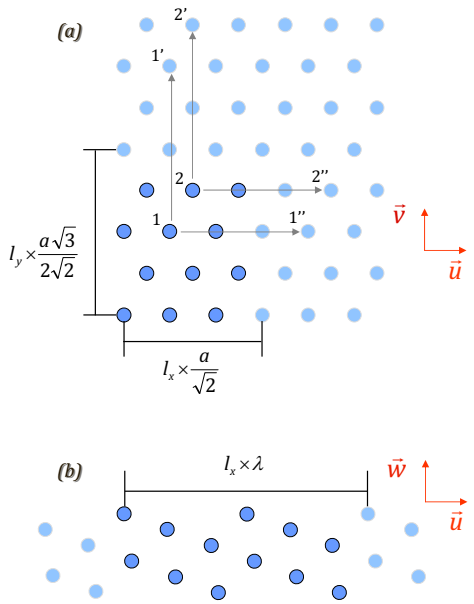


FIGURE 2.24 – Illustration de la construction des boites de simulation (a) plan ($\boldsymbol{u}$, $\boldsymbol{v}$) d'une surface (111) d'un cristal cfc ; (b) Plan ($\boldsymbol{u}$, $\boldsymbol{w}$) d'une surface vicinale de période λ.

Les boîtes sont construites plan par plan de manière que la normale à la surface soit parallèle au vecteur $\boldsymbol{w}$. Comme illustré Figure 2.24, le nombre de sites l_x, l_y et l_z multiplié par la distance entre deux sites dans les trois directions de l'espace donne la taille de la boîte. Par ailleur, l_x et l_y doivent refléter la périodicité du système. Par exemple, pour la surface (111) d'un cristal cfc, le nombre de sites l_y doit être pair. Dans le cas contraire, les conditions périodiques ne seraient pas satisfaites, le repère choisi étant orthogonal.

c) Analyse des résultats

Afin de comparer les stabilités relatives des différents systèmes adsorbat sur substrat étudiés, on définit une énergie d'adsorption $E^{ads}(\tau)$ exprimée en eV par atome d'adsorbat [24] :

$$E^{ads}(\tau) = \frac{E_{tot}(\tau) - E_{tot}(\tau = 0)}{N_{ads}} - \mu_{ads} \tag{2.28}$$

24. MOTTET et al., *Phys. Rev. B* 46, 16018 (1992).

avec $\tau = N_{ads}^{int}/N_{sub}^{int}$ le rapport de densité d'interface, N_{ads} le nombre d'atomes d'adsorbat, $E_{tot}(\tau)$ l'énergie totale du système pour un taux de couverture donné et μ_{ads} le potentiel chimique de l'adsorbat en phase gazeuse. En pratique, on prendra $\mu_{ads} = 0$.

Pour caractériser les contraintes locales sur les atomes, on définit la pression hydrostatique locale à $T = 0$ K pour le volume atomique V, supposé sphérique :

$$P_i = -\frac{dE_i}{dln(V)} \tag{2.29}$$

Le signe de P_i donne la contrainte : si $P_i > 0$, l'atome i est en compression, si $P_i < 0$, il est en tension.

2.6 Conclusion

Ce chapitre présente un vaste échantillon des techniques expériementales de caractérisation des surfaces cristallines, aussi bien chimiques (AES, XPS, PEEM) que structurales (LEED, RHEED, GIXD, XPD, STM, LEEM). Ces techniques couplées à des simulations numériques (QMD) ont contribué à la compréhension du système Ag/Ni dans son ensemble.

Chapitre 3

Croissance d'argent sur une surface (111) de nickel

3.1 Présentation du système **68**
3.1.1 Synthèse bibliographique 68
3.1.2 Le substrat Ni(111) 69
3.1.3 Procédure expérimentale 71
3.2 Ordre atomique **72**
3.2.1 Résultats expérimentaux 72
3.2.2 Etude énergétique des reconstructions de surface 77
3.2.3 Discussion 86
3.2.4 Synthèse 89
3.3 Ordre mésoscopique **89**
3.3.1 Etude par microscopie de l'évolution en température 89
3.3.2 Dynamique de croissance 101
3.3.3 Résultats obtenus sur ALOISA 101
3.3.4 Synthèse 111
3.4 Conclusion **111**

Dans ce chapitre, l'étude des premiers stades de la croissance de l'argent sur la surface Ni(111) est présentée avec l'utilisation de nombreuses techniques expérimentales de microscopie (STM et LEEM) de spectroscopie (AES et XPS) et de diffraction (LEED, RHEED, XPD et GIXD). Ces résultats expérimentaux sont complétés par des simulations numériques, notamment lors de l'étude de la structure atomique de la couche d'argent sur la surface Ni(111).

Dans une première partie, le système Ag/Ni(111) sera présenté avec une synthèse bibliographique et l'expposé de la procédure expérimentale. Puis, l'étude expérimentale et énergétique de l'ordre atomique à la surface sera développée, avec des résultats obtenus par LEED et STM et des simulations QMD. La troisième partie concerne l'ordre mésoscopique à la surface, étudié expérimentalement par des techniques de microscopie locales (STM et LEEM) et des techniques de diffraction (XPD, GIXD).

3.1 Présentation du système

3.1.1 Synthèse bibliographique

Le système Ag/Ni(111) a fait l'objet d'un certain nombre de travaux au cours des quarante dernières années. En effet, comme il n'y a pas *a priori* d'interdiffusion entre la couche d'argent adsorbée et la surface Ni(111), ce système est intéressant pour qui veut étudier la croissance métal sur métal (cf. Chapitre 1).

Les premiers travaux, dédiés à l'étude de la structure atomique du système par LEED [1] révèlent l'existence de plusieurs relations d'épitaxie entre la couche d'argent et la surface de nickel. A température ambiante, les auteurs observent une reconstruction colinéaire de périodicité (7×7) avec Ag(111) ‖ Ni(111) et Ag[$1\bar{1}0$] ‖ Ni[$1\bar{1}0$]. A partir d'une température de 423 K, ils observent une rotation de la couche d'argent d'environ 2° par rapport au substrat. Par la suite, d'autres auteurs ont aussi observé ce phénomène [2], avec cependant des températures et des angles de rotation parfois différents, allant de la température ambiante à 780 K et de 1° à 3°. De plus récentes données STM [3] ont montré des images à résolution atomique de différents moirés de reconstruction non colinéaires. L'aspect énergétique de ce phénomène, permettant d'expliquer à la fois nos observations expérimentales et celles de la littérature, est développé section 3.2.

Si les études concernant la structure atomique du système Ag/Ni(111) sont relativement convergentes, il n'en est pas de même pour celles portant sur le mécanisme de croissance. En 1988, Shapiro et al. [4] avec des expériences de photoé-

1. FEINSTEIN et al., *Surface Science* 19, 269–282 (1970).
2. MEINEL et al., *Physica Status Solidi (a)* 116, 47–54 (1989) ; MRÓZ et JANKOWSKI, *Surface Science* 322, 133–139 (1995) ; MRÓZ et al., *Surface Science* 454-456, 702–706 (2000).
3. BESENBACHER et al., tome 8, 207–257 (1997) ; NAKANISHI et al., *Phys. Rev. B* 62, 13136–13141 (2000) ; VANG et al., *Surface Science* 600, 66–77 (2006) ; TRONTL et al., *Surface Science* 603, 125 –130 (2009).
4. SHAPIRO et al., *Phys. Rev. B* 37, 3996 (1988).

mission utilisant l'adsorption de CO, concluent que la croissance est couche par couche jusqu'à un taux de couverture de 0,7 MC ; à partir de cette quantité déposée, la seconde couche commence à croître sur la première. La surface est totalement recouverte après dépôt de l'équivalent de 2 MC. Meinel et al.,[5] en utilisant la spectroscopie Auger, arrivent à la conclusion que la croissance est parfaitement couche par couche jusqu'à une quantité d'argent déposée de 5 MC. En s'appuyant sur les travaux de Shapiro et al. pour étalonner leur source d'argent, Mróz et al.[6] étudient la croissance de l'argent sur la surface Ni(111) par spectroscopie Auger. Dans leurs différentes publications sur ce sujet, les résultats présentent des contradictions. Dans leurs premiers travaux, ils concluent qu'à température ambiante, la première couche d'argent croît jusqu'à un taux de couverture de 0,7 MC, puis la seconde et la première croissent simultanément et à partir de 1,4 MC, la troisième couche commence à croître. A des températures du substrat plus élevées, les auteurs observent une croissance en bicouche. Par la suite, dans de nouveaux travaux sur le système, ils observent une croissance couche par couche pour des taux de couverture inférieurs à 2 MC et ce pour un domaine de température allant de 180 à 750 K.

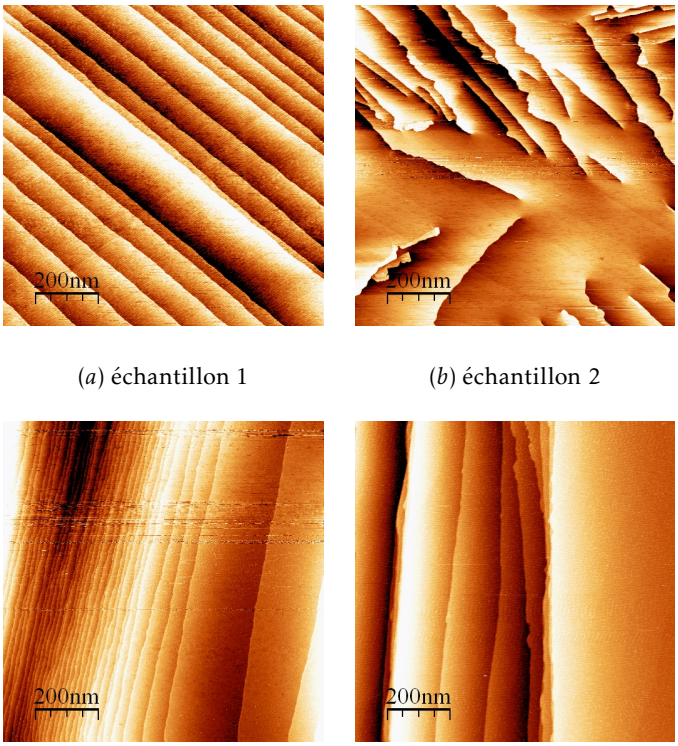
Face à ces contradictions, nous proposons une étude expérimentale de la croissance de l'argent sur la surface Ni(111). Par ailleurs, une étude énergétique des reconstructions de surface engendrées par la couche d'argent a aussi été effectuée, pour tenter de rationaliser l'ensemble de ces résultats.

3.1.2 Le substrat Ni(111)

Cinq échantillons Ni(111) monocristallins ont été étudiés lors de ce travail. Un tableau récapitulant la taille des différents échantillons numérotés de 1 à 5 est proposé au paragraphe 2.1.2. Les surfaces ont été préparées avec des cycles de bombardement-recuit suivant la procédure développée dans ce même paragraphe. La propreté du substrat a été vérifiée par AES ou XPS et son bon état cristallin ainsi que son orientation l'ont été par LEED ou RHEED.

Comme on peut le voir sur les images STM de la Figure 3.1, la densité de marches des différents échantillons n'est pas équivalente, et l'angle de coupe mesuré est souvent loin de la spécification annoncée par le fournisseur, 0,1° par rapport à la nominale. L'échantillon 1, sur lequel a été collectée la majorité des images STM de ce travail, est composé de terrasses dont la largeur est comprise entre 20 nm et 200 nm avec une moyenne de 60 nm, soit un angle de coupe d'environ 0,18°. Les marches séparant ces terrasses sont toutes monoatomiques. L'échantillon 2 n'a pas été utilisé lors des expériences décrites dans ce manuscrit. En effet, comme on peut le voir sur l'image (*b*) de la Figure 3.1, cet échantillon a beaucoup de défauts cristallins (dislocations). D'après le fournisseur, cet échantillon était issu d'une fin de barreau de nickel. L'échantillon 3 a quant à lui une forte densité de marches ;

5. Meinel et al., *Physica Status Solidi (a)* 116, 47–54 (1989).
6. Mróz et Jankowski, *Surface Science* 322, 133–139 (1995) ; Mróz et al., *Progress in Surface Science* 53, 197–204 (1996) ; Mróz et al., *Surface Science* 454-456, 702–706 (2000).



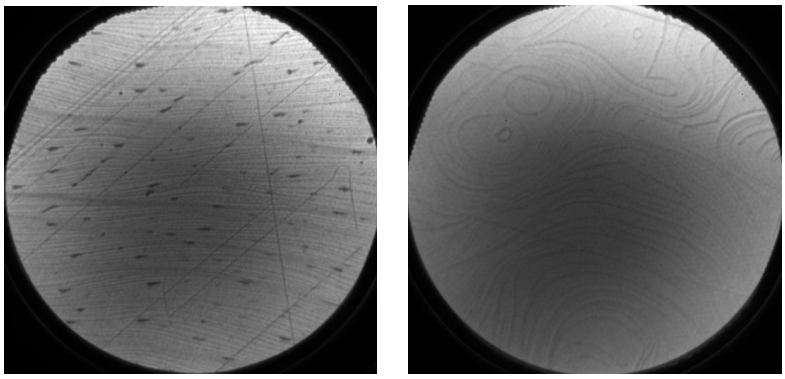
(*a*) échantillon 1 (*b*) échantillon 2

(*c*) échantillon 3 (*d*) échantillon 4

FIGURE 3.1 – Images STM $(1000 \times 1000)\text{nm}^2$ illustrant les différences de qualité entre les substrats Ni(111). Il est à noter que l'échantillon numéro 2 n'a pas été utilisé lors des expériences.

on peut d'ailleurs observer des phénomènes de regroupement de marches (ou *step bunching*) sur l'image (*c*) de la Figure 3.1. Cet échantillon peut quasiment être considéré comme vicinal. En effet, nous avons estimé son angle de coupe à $0,6°$. Cependant, la présence sur celui-ci de terrasses de largeur allant jusqu'à 1μm peut être considérée comme un atout. L'échantillon 4 présente lui aussi des regroupements de marches et de larges terrasses. Nous avons mesuré un angle de coupe meilleur pour cet échantillon, proche de $0,2°$. L'échantillon 5 n'a pas été suffisamment caractérisé pour calculer cet angle.

Les images LEEM de la Figure 3.2, de diamètre 10μm, ont été collectées sur l'échantillon 1. Sur l'image (*a*), les marches monoatomiques du substrat et la largeur des terrasses sont identifiables. On constate également des traits dans une direction différente et qui forment des angles de 60° entre eux. Ceux-ci sont dus à des défauts cristallins de l'échantillon (dislocations). Nous avons parfois observé ce type de défaut par STM, mais cette technique très locale permet de trouver facilement sur la surface une partie de l'échantillon sans défaut apparent. Il est très difficile de dire quelle est la proportion de surface concernée par ce type de défauts.



(*a*) (*b*)

FIGURE 3.2 – Images LEEM en champ clair, de diamètre 10μm, de la surface de l'échantillon 1 : (*a*) surface au début de l'expérience qui montre des dislocations, (*b*) formation de "boucles" par les marches après cinq jours d'expérience LEEM.

Le fait est que nous avons observé par LEEM, donc à l'échelle de plusieurs dizaines de micromètres, des parties de surface qui semblaient ne pas en avoir. L'image (*b*) est une image de la même surface que nous avons enregistrée après plusieurs jours d'expérience sur le LEEM. Les "boucles" (*screw dislocation*) que forment les marches sur la surface n'avaient pas été observées précédemment. Cette morphologie, souvent observée par LEEM, peut être une conséquence des contraintes exercées par le porte-échantillon qui modifieraient la surface. Malheureusement, nous n'avons pas pu effectuer à nouveau des images STM de cette surface postérieurement aux expériences LEEM.

3.1.3 Procédure expérimentale

a) Dépôts d'argent

Les premiers stades de la croissance de l'argent sur le Ni(111) ont été étudiés pour des quantités déposées allant de $0,1$ MC à $2,2$ MC. Les dépôts ont été effectués suivant la procédure développée au paragraphe 2.1.2.

Afin d'assurer la reproductibilité des expériences, des spectres AES ont été systématiquement réalisés avant et/ou après les mesures STM. D'autre part, des mesures XPS, notamment un dosage au CO, nous ont permis de quantifier la proportion de surface Ni(111) recouverte d'argent lors de la campagne d'expériences sur ALOISA à ELETTRA (cf paragraphe 3.3.3).

b) Traitements thermiques

Les dépôts d'argent ont été effectués à température ambiante, à 400 K et à 525 K. Une série de recuits a ensuite été effectuée jusqu'à une température de 800 K

afin de suivre l'évolution et la stabilité de la couche d'argent. A cette dernière température, les spectres Auger sur l'échantillon 1 montrent une chute drastique de la quantité d'argent, indiquant que l'argent désorbe de la surface.[7] Afin de prévenir la perte d'argent, deux températures de recuit ont été sélectionnées, 525 K et 700 K, températures pour lesquelles la quantité d'argent sur la surface, vérifiée par AES, n'est pas modifiée. Les deux recuits ont été effectués successivement selon la procédure suivante : montée en quelques minutes à la température nominale puis arrêt du chauffage. Les résultats expérimentaux ont tous été recueillis après retour du système à température ambiante.

3.2 Ordre atomique

3.2.1 Résultats expérimentaux

L'étude des diagrammes LEED au cours des différentes étapes de croissance a permis de mettre en évidence la formation de reconstructions différentes en fonction des traitements thermiques que l'échantillon a subi.

Après dépôt d'argent, effectué à température ambiante ou à 400 K, les spots additionnels sur les diagrammes LEED dus à la présence d'une reconstruction de surface sont diffus, particulièrement pour les faibles taux de couverture. Afin de favoriser la diffusion atomique, l'échantillon a été recuit à 525 K. L'identification des spots de reconstruction sur les diagrammes LEED est alors plus aisée, comme l'illustre la Figure 3.3 (*a*). Les spots obtenus correspondent à la relation d'épitaxie Ag(111) ‖ Ni(111) avec Ag[1$\bar{1}$0] ‖ Ni[1$\bar{1}$0]. En effet, les principaux spots additionnels forment un hexagone qui est parfaitement aligné avec les spots de diffraction dus au réseau du substrat. Nous avons trouvé une périodicité (7×7) pour la reconstruction engendrée par l'argent, pour tous les dépôts effectués (de 0,1 MC à 2,2 MC). Cette périodicité a été calculée à partir de diagrammes LEED en mesurant la distance entre deux spots dus à la reconstruction, qui est 7 fois inférieure à celle mesurée entre deux spots dus au réseau du substrat. Pour cette reconstruction, dont une représentation schématique est montrée Figure 3.8 (*a*), les rangées denses d'argent et de nickel sont alignées, avec 6 atomes d'argent sur 7 atomes de nickel. La maille de coïncidence contient ainsi $N_{Ag} = 36$ atomes d'argent et $N_{Ni} = 49$ atomes de nickel à l'interface. La couche d'argent a alors un paramètre de maille proche de son paramètre de volume. En effet, pour cette reconstruction (7×7), on a :

$$\frac{a_{Ag}}{a_{Ni}} = \sqrt{\frac{N_{Ni}}{N_{Ag}}} = \frac{7}{6} = 1,167 \tag{3.1}$$

Avec les paramètres volumiques, on aurait :

$$\frac{a_{Ag}^{vol}}{a_{Ni}^{vol}} = \frac{4,09}{3,52} = 1,162 \tag{3.2}$$

7. Mróz et al., *Progress in Surface Science* 53, 197–204 (1996).

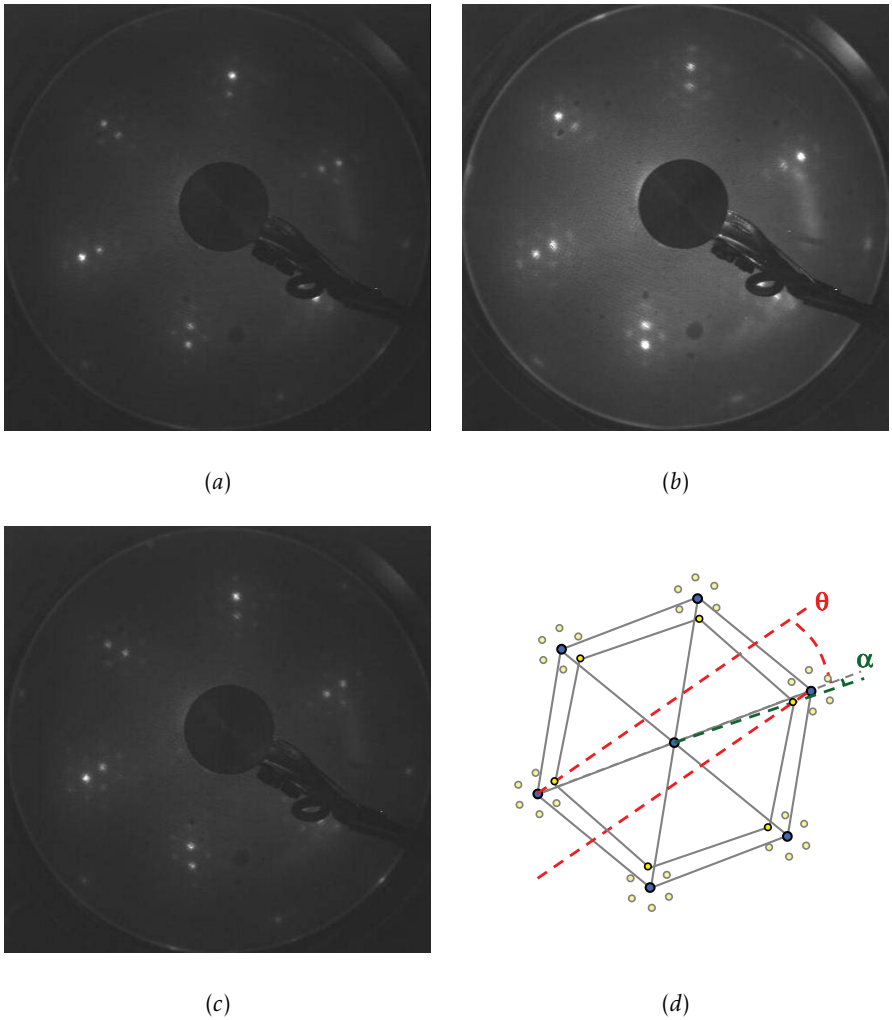


FIGURE 3.3 – LEED à 146 eV de la surface Ni(111), (*a*) après dépôt de 1,2 MC d'argent et recuit à T = 525 K, (*b*) après dépôt à T = 525 K de 1,2 MC, (*c*) après recuit à T = 700 K. Le schéma (*d*) représente le diagramme LEED (*c*), la ligne en pointillés rouges montre l'angle θ dans la reconstruction $(x \times x)R\theta$ et la ligne en pointillés verts l'angle de rotation α entre les réseaux Ag(111) et Ni(111).

Par la suite, les reconstructions de ce type, où les rangées denses des deux sous-réseaux (111) d'adsorbat et de substrat sont alignées, seront appelées reconstructions colinéaires.

Après recuit de l'échantillon à 700 K, les spots de diffraction induits par la couche d'argent ont tourné par rapport à l'orientation du substrat, comme le montre la Figure 3.3 (*c*). Les spots principaux décrivent toujours des hexagones mais qui, cette fois, ne sont pas alignés avec celui dû au substrat, signifiant que la couche d'argent a tourné sur la surface Ni(111), tout en restant composée de plans (111). On peut mesurer sur le diagramme LEED l'angle α dont a tourné le sous-réseau d'argent. Une représentation schématique est donnée en Figure 3.3 (*d*), où la ligne en pointillés verts illustre la mesure de cet angle $\alpha = -(2,4 \pm 0,4)°$ à l'interface entre les deux sous-réseaux de Ag(111) et Ni(111). Cette désorientation de la couche d'argent par rapport au substrat va induire la formation d'une nouvelle maille de coïncidence entre l'adsorbat et le substrat, tournée d'un angle θ par rapport aux rangées denses du substrat. Les lignes en pointillés rouges de la Figure 3.3 (*d*) illustrent l'orientation de cette nouvelle structure et on y mesure $\theta = (13,3 \pm 0,4)°$. On peut noter que cet angle θ est celui utilisé dans la nomenclature des reconstructions de surface $(x \times x)R\theta$, avec $x = \sqrt{N_{Ni}}$. De plus, le rapport entre le module du vecteur de base du réseau de nickel et celui de la reconstruction est proche de 1/7. Par conséquent, la maille de coïncidence pour cette reconstruction a une dimension proche d'une (7×7). Par ailleurs, une image STM à résolution atomique de cette reconstruction est montrée Figure 3.4. Elle illustre en effet que les rangées denses de l'argent ne sont pas alignées avec les modulations de hauteur dues au moiré. L'angle entre ces rangées denses et le réseau de reconstruction correspond à $\theta + \alpha$.

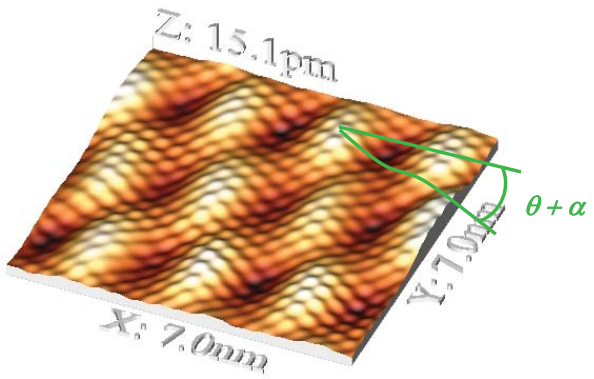


FIGURE 3.4 – Image STM $(7 \times 7)\text{nm}^2$ en 3D avec résolution atomique du moiré de reconstruction formé par l'argent sur la surface Ni(111).

Dans quelques exemples rares, un angle de rotation différent a été observé, comme illustré Figure 3.3 (*b*), obtenue après dépôt de 1,2 MC d'argent à $T = 525$K avec $\theta = (7,8 \pm 0,4)°$ et $\alpha = (1,2 \pm 0,4)°$.

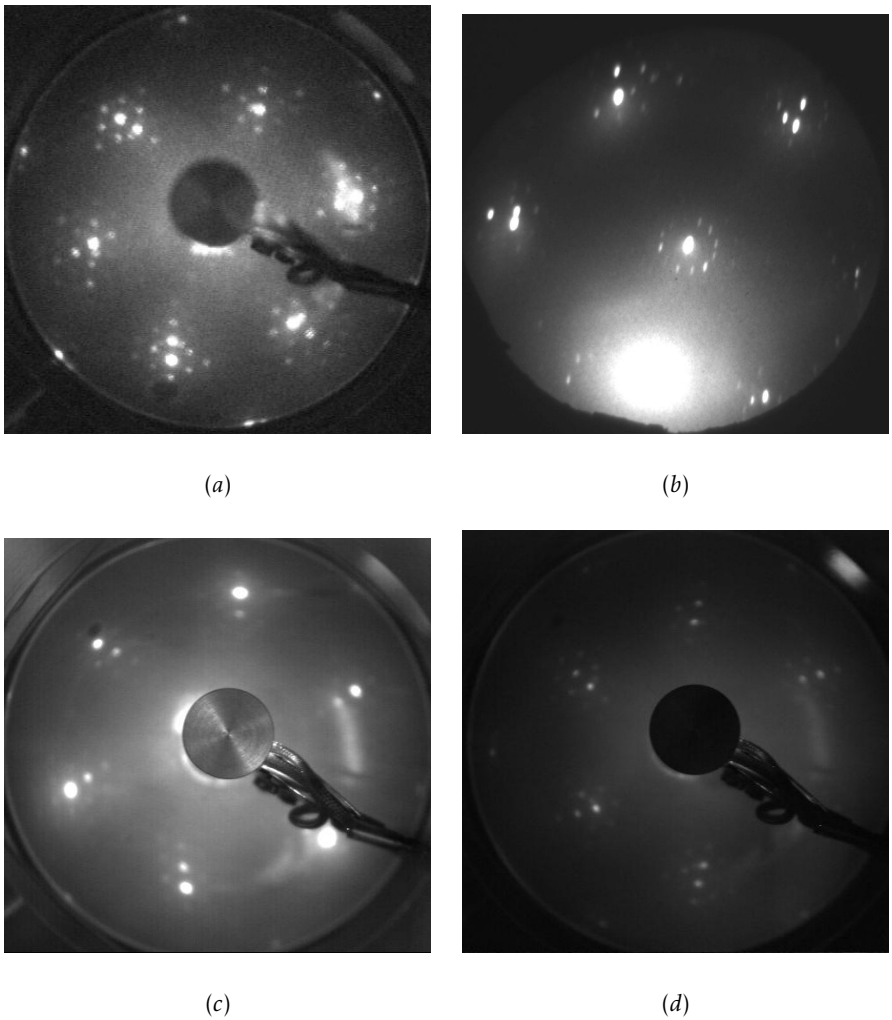


FIGURE 3.5 – Diagrammes LEED de la surface Ni(111) après dépôt d'argent et recuit à $T = 700$ K illustrant l'existence d'un ou de plusieurs domaines de reconstruction suivant l'échantillon et la préparation de surface. (*a*) échantillon 1, dépôt de $1,8$ MC d'Ag, 133 eV ; (*b*) diagramme LEED pris lors d'une expérience de LEEM ; (*c*) échantillon 4, dépôt de $1,5$ MC d'Ag, 146 eV ; (*d*) échantillon 5, dépôt de $2,2$ MC d'Ag, 140 eV.

On peut noter que pour l'échantillon présenté ici (échantillon 3), un seul domaine de reconstruction est visible sur les diagrammes LEED de la Figure 3.3. Ce résultat dépend de l'échantillon utilisé, comme le montre la Figure 3.5. Sur l'échantillon 1 (figures (*a*) et (*b*)), les deux domaines $\pm\alpha$ sont observés et des images LEEM en champ sombre montrent la répartition des deux domaines sur la surface (voir paragraphe suivant). Sur les diagrammes LEED correspondant à deux autres échantillons, Figure 3.5 (*c*) et (*d*), on observe un seul domaine de reconstruction, qui n'est pas le même pour les deux surfaces. Sur l'un des échantillons, la couche d'argent a tourné dans le sens des aiguilles d'une montre, sur l'autre dans le sens inverse. Différentes hypothèses peuvent être avancées quant à la prédominance d'un domaine par rapport à l'autre. Tout d'abord, il faut garder à l'esprit la symétrie trigonale du substrat, qui doit sans doute influencer la rotation dans un sens ou dans l'autre. De même, l'orientation et la densité des marches sont aussi à considérer. Sur un échantillon avec une forte densité de marches (terrasses d'environ 20 nm de large), nous avons toujours observé la reconstruction (7×7) après dépôt d'argent et recuit à $T = 525$ K et à 700 K, sans rotation de la couche d'argent.

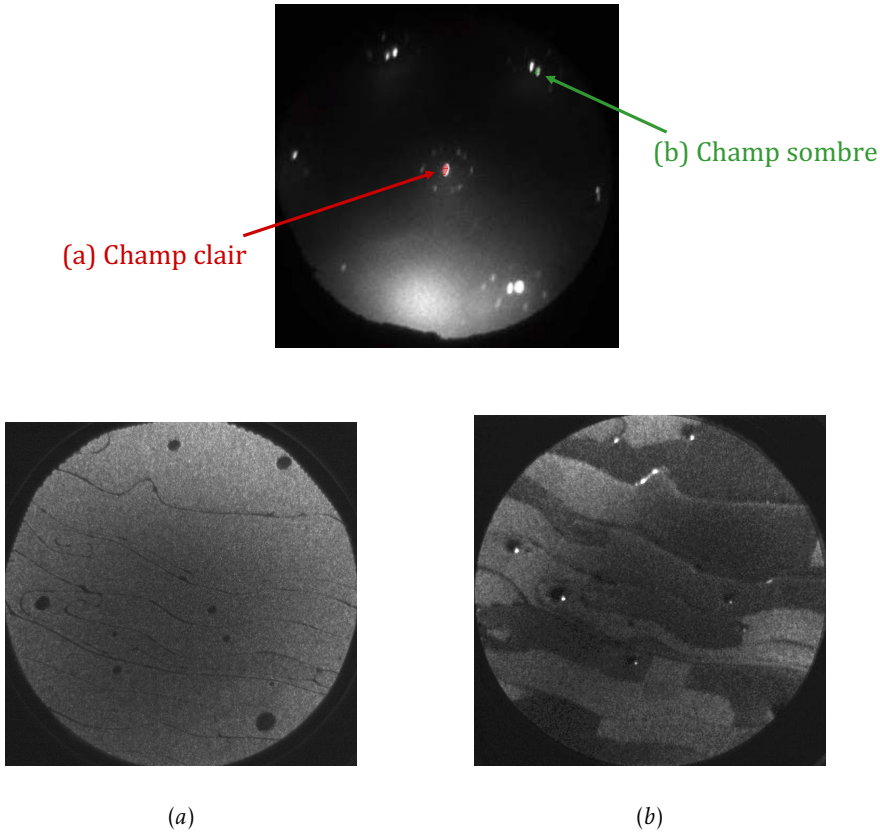


FIGURE 3.6 – Images LEEM de diamètre 10μm (*a*) en champ clair et (*b*) en champ sombre.

Pour terminer, nous présentons les résulats obtenus par LEEM sur la surface Ni(111). Rappelons-le, cette microscopie a deux modes d'utilisation : le mode champ clair et le mode champ sombre. En champ clair, seul le spéculaire du cliché de diffraction LEED (c'est-à-dire la tache centrale $(0,0)$), est sélectionné. En champ sombre, un spot particulier du cliché de diffraction est sélectionné, caractéristique par exemple d'une reconstruction. Cet outil nous a permis de délimiter les deux domaines de reconstruction tournée obtenus sur la surface après dépôt à 700 K sur l'échantillon 1. Sur la Figure 3.6 sont montrés un diagramme LEED ainsi que deux images LEEM de diamètre 10μm correspondant aux deux modes d'utilisation de l'appareil. L'image (a), en champ clair, correspond à un dépôt supérieur à 2 MC d'argent à 700 K. L'image (b) correspond à la même partie de l'échantillon mais cette fois en champ sombre. On a en effet sélectionné un spot de diffraction engendré par la reconstruction tournée (cf. paragraphe 3.2.1), le contraste étant alors entre la couche d'argent "tournée" de $+\alpha$ et la couche d'argent "tournée" de $-\alpha$. On constate que les deux domaines de reconstruction occupent de larges parties de l'échantillon, suivant la direction des bords de marches et sont probablement bloqués dans la direction perpendiculaire aux marches par des défauts cristallins (dislocations), nombreux sur la surface, comme nous avons pu le constater sur des images de la surface Ni(111) nue (cf. Figure 3.2).

3.2.2 Etude énergétique des reconstructions de surface

a) Construction des surstructures tournées commensurables

Afin de déterminer la stabilité relative des différentes surstructures, nous avons cherché à identifier les mailles de coïncidence possibles pour une monocouche déposée sur un substrat avec une symétrie hexagonale. On propose de partir d'une maille hexagonale simple pour définir le plan (111), décrite par deux vecteurs $\boldsymbol{a}$ et $\boldsymbol{b}$ avec $\|\boldsymbol{a}\| = \|\boldsymbol{b}\|$ et $\widehat{(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b})} = 120°$. On peut alors décrire une maille non-primitive de symétrie elle aussi hexagonale par une combinaison linéaire des vecteurs $\boldsymbol{a}$ et $\boldsymbol{b}$. Cette nouvelle maille peut être définie par un nouveau couple de vecteurs $\boldsymbol{A}$ et $\boldsymbol{B}$ avec $\boldsymbol{A} = m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b}$ et $\boldsymbol{B} = -n\boldsymbol{a} + (m-n)\boldsymbol{b}$, où m et n sont des entiers. Ces deux vecteurs $\boldsymbol{A}$ et $\boldsymbol{B}$ ont les mêmes propriétés que $\boldsymbol{a}$ et $\boldsymbol{b}$, $\|\boldsymbol{A}\| = \|\boldsymbol{B}\|$ et $\widehat{(\boldsymbol{A},\boldsymbol{B})} = 120°$. Ainsi, la multiplicité de cette maille non primitive (c'est-à-dire le nombre de nœuds du réseau), qui correspond dans notre cas au nombre d'atomes contenus dans la maille, est donnée par $N = m^2 + n^2 - mn$.

En utilisant cette construction, n'importe quelle configuration commensurable pour une couche adsorbée sur un substrat peut facilement être décrite. On choisit de définir une maille d'adsorbat par les deux vecteurs $\boldsymbol{A}_{ads} = m_a\boldsymbol{a}_{ads} + n_a\boldsymbol{b}_{ads}$ et $\boldsymbol{B}_{ads} = -n_a\boldsymbol{a}_{ads} + (m_a - n_a)\boldsymbol{b}_{ads}$, et une maille de substrat par $\boldsymbol{A}_{sub} = m_s\boldsymbol{a}_{sub} + n_s\boldsymbol{b}_{sub}$ et $\boldsymbol{B}_{sub} = -n_s\boldsymbol{a}_{sub} + (m_s - n_s)\boldsymbol{b}_{sub}$, où m_a, n_a, m_s et n_s sont entiers. La maille de coïncidence adsorbat-substrat est obtenue en imposant $\boldsymbol{A}_{ads} = \boldsymbol{A}_{sub}$ et $\boldsymbol{B}_{ads} = \boldsymbol{B}_{sub}$. Cela engendre, dans la plupart des cas, non seulement une rotation du réseau d'adsorbat mais aussi une dilatation ou une compression de celui-ci, en fonction de la dif-

férence de paramètre entre les réseaux. En outre, la maille de la surstructure ne suit pas obligatoirement les rangées denses du substrat ou de l'adsorbat. On peut dès lors introduire deux nouveaux paramètres caractéristiques : l'angle de rotation α entre les vecteurs des réseaux d'adsorbat et de substrat et l'angle de rotation θ de la structure moiré qui sont donnés respectivement par : $\alpha = (\widehat{\boldsymbol{a}_{sub}, \boldsymbol{a}_{ads}})$ et $\theta = (\widehat{\boldsymbol{a}_{sub}, \boldsymbol{A}_{sub}})$.

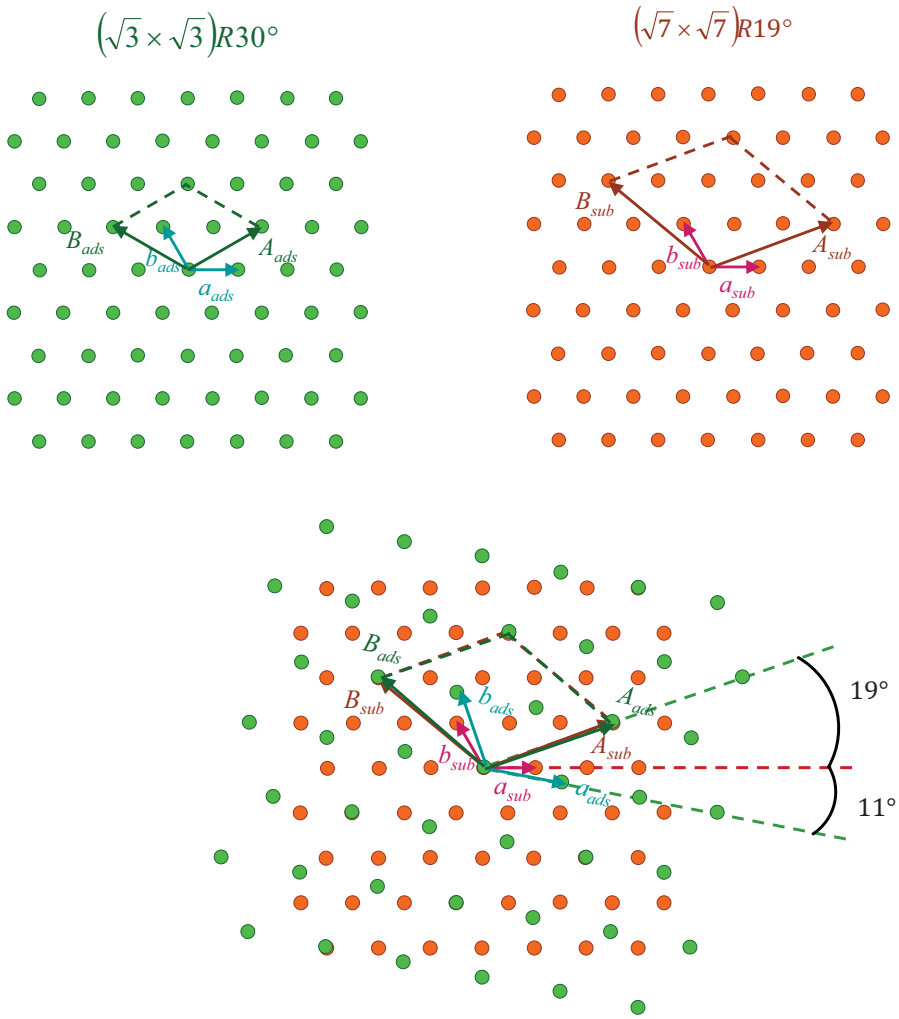
A l'interface dans la maille de coïncidence, les nombres d'atomes d'adsorbat et de substrat sont alors donnés par $N_{ads} = m_a^2 + n_a^2 - m_a n_a$ et $N_{sub} = m_s^2 + n_s^2 - m_s n_s$. Ainsi, on obtient une structure commensurable caractérisée par le rapport des densités d'interface τ, donné par :

$$\tau = \frac{N_{ads}}{N_{sub}} \tag{3.3}$$

On notera qu'à un nombre d'atomes donné $N = m^2 + n^2 - mn$, (m, n entiers) peuvent correspondre différents couples (m, n) et donc différents vecteurs de construction $\boldsymbol{A}$ et $\boldsymbol{B}$ avec la même norme. Le Tableau 3.1 récapitule les valeurs N du nombre d'atomes dans la maille en fonction des indices m et n ainsi que les angles θ_N entre la nouvelle maille et la base du réseau hexagonal, c'est-à-dire l'angle entre $\boldsymbol{a}$ et $\boldsymbol{A}$.

m	n	N	θ_N(°)	m	n	N	θ_N(°)	m	n	N	θ_N(°)	m	n	N	θ_N(°)
1	0	1	0	5	1	21	10,89	7	6	43	52,41	9	2	67	12,22
1	1	1	60	5	4	21	49,11	8	4	48	30	9	7	67	47,78
2	1	3	30	5	0	25	0	7	0	49	0	9	1	73	5,82
2	0	4	0	5	5	25	60	8	3	49	21,79	9	8	73	54,18
2	2	4	60	6	3	27	30	8	5	49	38,21	10	5	75	30
3	1	7	19,11	6	2	28	19,11	7	7	49	60	10	4	76	23,41
3	2	7	40,89	6	4	28	40,89	8	2	52	13,90	10	6	76	36,59
3	0	9	0	6	1	31	8,95	8	6	52	46,10	10	3	79	17
3	3	9	60	6	5	31	51,05	8	1	57	6,59	10	7	79	43
4	2	12	30	6	0	36	0	8	7	57	53,41	9	0	81	0
4	1	13	13,90	6	6	36	60	9	4	61	26,33	9	9	81	60
4	3	13	46,10	7	3	37	25,28	9	5	61	33,67	10	2	84	10,89
4	0	16	0	7	4	37	34,72	9	3	63	19,11	10	8	84	49,11
4	4	16	60	7	2	39	16,10	9	6	63	40,89	10	1	91	5,21
5	2	19	23,41	7	5	39	43,90	8	0	64	0	10	9	91	54,79
5	3	19	36,59	7	1	43	7,59	8	8	64	60	10	0	100	0

TABLE 3.1 – Indices m, n et angle θ_N entre la maille non-primitive et la base du réseau hexagonal, classés par nombre de sites $N = m^2 + n^2 - mn$ croissant jusqu'à $N = 100$. Malgré la symétrie d'ordre 3 du substrat, nous n'avons ici reporté qu'un seul des angles à 60°. Par exemple, pour $m = 1$ et $n = 0$, $\theta_N = 0°$ et pour $m = 0$ et $n = 1$, $\theta_N = 60°$: seul le premier a été reporté.



Coïncidence des deux sous-réseaux

FIGURE 3.7 – Exemple de deux sous-réseaux d'adsorbat ($(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30°$) et de substrat ($(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19°$) et maille de coïncidence correspondante, illustrant la détermination des angles θ et α ainsi que la dilatation du réseau d'adsorbat.

Pour illustrer la construction d'une surstructure, on a choisi dans la Figure 3.7 l'exemple suivant : $m_a = 2$, $n_a = 1$, $m_s = 3$ et $n_s = 1$. On définit alors les vecteurs des deux sous-réseaux comme suit : $\boldsymbol{A}_{ads} = 2\times\boldsymbol{a}_{ads}+\boldsymbol{b}_{ads}$ et $\boldsymbol{B}_{ads} = -\boldsymbol{a}_{ads}+\boldsymbol{b}_{ads}$, et le réseau du substrat par $\boldsymbol{A}_{sub} = 3\times\boldsymbol{a}_{sub}+\boldsymbol{b}_{sub}$ et $\boldsymbol{B}_{sub} = -\boldsymbol{a}_{sub}+2\boldsymbol{b}_{sub}$. Les nombres d'atomes d'adsorbat et de substrat sont respectivement égaux à : $N_{ads} = (2)^2+(1)^2-2 = 3$ et $N_{sub} = (3)^2+(1)^2-3 = 7$. Afin de faire coïncider les deux réseaux, il faudra donc opérer une rotation du sous-réseau d'adsorbat de $\alpha = \theta_3 - \theta_7 = 30 - 19 = 11°$ et une dilatation de ce même sous-réseau égale à $\sqrt{N_{sub}/N_{ads}} = 1,52$. On obtient ainsi une maille de coïncidence tournée de $\theta = 19°$ par rapport à la base du réseau initial du substrat.

b) Géométrie des structures tournées de Ag/Ni(111)

Afin d'identifier les réseaux de coïncidence des surstructures Ag/Ni(111) observés expérimentalement, nous avons utilisé la méthode de construction développée au paragraphe précédent.

Etant donné qu'une telle méthode de construction donne un nombre infini de résultats, une restriction de l'étude aux configurations proches des résultats expérimentaux en terme de dimension de maille de la surstructure a été opérée.

Pour une reconstruction (7×7), on a un rapport de densité d'interface égal à :

$$\tau = \frac{36}{49} = 0,735 \tag{3.4}$$

Notons que pour une hétéroépitaxie avec les paramètres de volume de l'argent et du nickel, on aurait :

$$\frac{\sqrt{N_{Ag}}}{\sqrt{N_{Ni}}}\,\frac{a_{Ag}^{vol}}{a_{Ni}^{vol}} = 1 \tag{3.5}$$

et

$$\tau^* = \frac{N_{Ag}}{N_{Ni}} = \left(\frac{a_{Ni}^{vol}}{a_{Ag}^{vol}}\right)^2 = 0,743 \tag{3.6}$$

D'après les résultats expérimentaux, la maille de reconstruction tournée a une dimension proche de celle de la (7×7). Seules les structures qui vérifient $\tau \simeq \tau*$ et $N_{Ni} \simeq 49$ seront donc considérées. Ainsi, cinq couples de nombre d'atomes d'argent et de nickel N_{Ag} et N_{Ni} correspondant à onze différents angles $\pm\alpha$ ont été sélectionnés dans le Tableau 3.1. Ces couples sont reportés dans le Tableau 3.2.

Afin d'illustrer la géométrie des surstructures Ag(111)/Ni(111) formées, nous avons représenté Figures 3.8 et 3.10 certaines d'entre elles en superposant les réseaux et en représentant les atomes par des sphères dures. Seules les deux couches d'interface Ag/Ni sont représentées, l'argent en rouge et le nickel en bleu.

L'exemple de la surstructure colinéaire (7×7) est illustré en Figure 3.8 (*a*). On voit que le réseau de coïncidence contient 36 atomes d'argent couvrant 49 atomes de nickel avec $\boldsymbol{A}_{Ag} = 6\times\boldsymbol{a}_{Ag}$ et $\boldsymbol{A}_{Ni} = 7\times\boldsymbol{a}_{Ni}$. Pour une très large majorité d'entre

N_{Ag}	31	31	36	36	39	39	43	43	37	37	37
N_{Ni}	43	43	49	49	52	52	57	57	49	49	49
τ	0,721	0,721	0,735	0,735	0,750	0,750	0,754	0,754	0,755	0,755	0,755
$\pm\alpha(°)$	1,36	16,54	0	21,79	2,2	30	1	14,18	3,5	47,1	25,28

TABLE 3.2 – Nombre de sites d'argent (N_{Ag}) et de nickel (N_{Ni}), rapport de densité d'interface (τ) et angle $\pm\alpha$ entre les deux sous-réseaux pour les mailles de coïncidence sélectionnées.

eux, les atomes d'argent n'occupent pas des sites du substrat de symétrie particulière. Avec le même rapport de densité d'interface, on peut aussi construire les structures montrées en Figure 3.8 (b) et (c), où le réseau d'argent est choisi avec $\boldsymbol{A}_{Ag} = 6 \times \boldsymbol{a}_{Ag}$, mais où deux mailles différentes ont été utilisées pour le substrat de nickel $\boldsymbol{A}_{Ni} = 8 \times \boldsymbol{a}_{Ni} + 3 \times \boldsymbol{b}_{Ni}$ et $\boldsymbol{A}_{Ni} = 8 \times \boldsymbol{a}_{Ni} + 5 \times \boldsymbol{b}_{Ni}$, ce qui correspond respectivement à des angles de rotation θ égaux à 21.79° et $-21,79°$. Ces deux reconstructions peuvent être appelées (7×7)R±21,79° avec $\alpha = \pm 21,79°$ entre $\boldsymbol{a}_{Ag}$ (flèche noire) et $\boldsymbol{a}_{Ni}$ (flèche verte) (dans ce cas particulier, $\theta = \alpha = \pm 21,79°$). La symétrie miroir entre les deux structures tournées de la Figure 3.8 disparaît lorsque plus d'une couche de nickel est représentée ; en effet, lorsque la symétrie triangulaire du substrat est considérée, les deux reconstructions (7×7)R21,79° et (7×7)R-21,79° sont *a priori* non équivalentes. La différence entre les structures atomiques d'interface colinéaire et tournée est directement visible par une inspection des figures et montre l'importance de l'angle de rotation.

On peut remarquer que pour une même dénomination de reconstruction, $(x \times x)R\theta$, plusieurs surstructures différentes peuvent être construites. Par exemple, comme on peut le voir dans le Tableau 3.4, la reconstruction (7× 7) R 21,79° peut être obtenue de trois manières différentes : avec 36 atomes d'argent sur 49 atomes de nickel et $\alpha = 21,79°$ entre les vecteurs des réseaux Ag(111) et Ni(111) (comme illustré Figure 3.8 (b)), mais aussi avec 37 atomes d'argent sur 49 atomes de nickel et $\alpha = -3,5°$ ou $\alpha = -12,93°$. En effet, la nomenclature $(x \times x)$Rθ ne prend en compte que la dimension du réseau de coïncidence ($N_{sub} = x^2$) et son orientation par rapport au substrat ($\theta = -\theta_{Ni}$), ce qui n'est pas suffisant pour décrire une surstructure. Il sera donc nécessaire de préciser le nombre d'atomes d'adsorbat (N_{ads}) et l'angle de rotation ($\alpha = \theta_{Ag} - \theta_{Ni}$) pour décrire chacune d'entre elles.

c) Considérations énergétiques

En suivant la procédure de simulation décrite au paragraphe 2.5, les énergies d'adsorption ont été calculées pour toutes les surstructures sélectionnées. Ces énergies d'adsorption ont été calculées pour une monocouche de Ag(111) et pour une bicouche de Ag(111) adsorbées sur le substrat Ni(111), car les deux situations ont été observées expérimentalement (cf. paragraphe 3.3). Les valeurs des énergies d'adsorption sont exprimées en électron volt par atome d'ad-

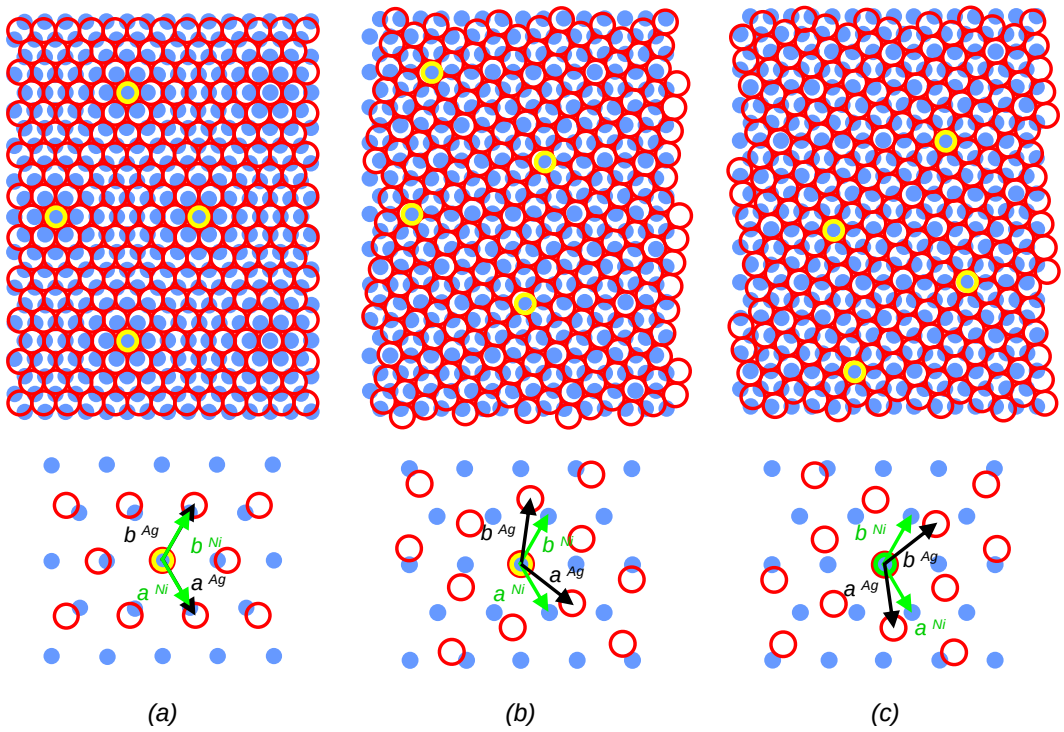


FIGURE 3.8 – Réseaux de coïncidence de structures hexagonales, l'argent est en rouge et le nickel en bleu : (*a*) reconstruction (7×7) (N_{Ag} = 36 (m_a=6, n_a=0), N_{Ni} = 49 (m_s=7, n_s=0)), (*b*) et (*c*) respectivement reconstructions (7×7)R±21,79° avec $\alpha = \pm 21,79°$ (N_{Ag} = 36 (m_a=6, n_a=0), N_{Ni} = 49 (m_s=8, n_s=3) et (m_s=8, n_s=5)).

sorbat et sont significatives à moins de 1 meV/atome près.

Dans un premier temps, on peut se demander si une rotation dans un sens $+\alpha$ ou $-\alpha$ donne une énergie d'adsorption différente. Les énergies d'adsorption de plusieurs surstructures ont été calculées dans les deux cas pour une monocouche et une bicouche d'argent. L'exemple des deux reconstructions $(\sqrt{52} \times \sqrt{52})R\pm 13,9°$ (avec N_{ads} = 39 et $\alpha = \mp 2,2°$) est montré Tableau 3.3. On constate que le calcul ne peut pas discriminer les deux directions de rotation du réseau d'argent sur le substrat de nickel. En effet, pour les deux configurations, les énergies d'adsorption sont égales, que ce soit pour la monocouche ou pour la bicouche d'argent. Cependant, dans la plupart des cas, un seul domaine est observé par LEED, c'est-à-dire un seul signe pour les angles θ et α (voir Figures 3.3 et 3.5). Aussi, cette prédominance pourrait être due à des paramètres extrinsèques que le calcul ne prend pas en compte

comme, entre autres, la densité et la direction des marches sur le substrat.

reconstruction	N_{Ag}	m_a	n_a	$\theta_{Ag}(°)$	N_{Ni}	m_s	n_s	$\theta_{Ni}(°)$	τ	$\alpha(°)$	E_{ads} MC	E_{ads} BC
$(\sqrt{52}\times\sqrt{52})R13{,}9°$	39	7	2	-16,1	52	8	2	-13,9	0,750	-2,2	-3,179	-3,050
$(\sqrt{52}\times\sqrt{52})R$-13,9°	39	7	5	16,1	52	8	6	13,9	0,750	2,2	-3,179	-3,050

TABLE 3.3 – Energies d'adsorption (E_{ads}) en $eV.at^{-1}$ calculées pour une monocouche (MC) et une bicouche (BC) d'argent sur des surfaces Ni(111) pour les deux directions de rotation du réseau d'argent $\alpha = \pm 2,2°$ d'une même reconstruction.

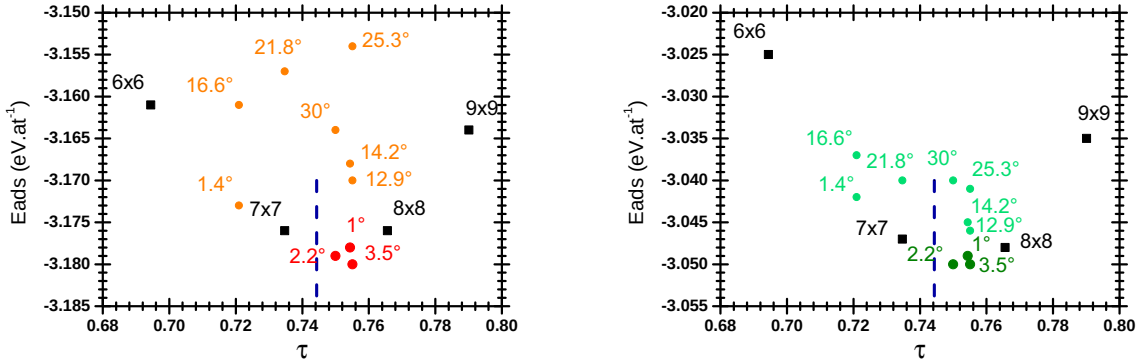
Le Tableau 3.4 retrace l'ensemble des résultats des simulations QMD pour une monocouche et une bicouche d'argent adsorbées sur la surface Ni(111) pour toutes les surstructures sélectionnées au paragraphe précédent (cf. Tableau 3.2). Comme il a été établi que le calcul ne pouvait pas discriminer les deux domaines de reconstruction, seuls apparaissent les cas $\theta > 0$ dans le Tableau 3.4. En plus des surstructures proches des résultats expérimentaux, les énergies d'adsorption des reconstructions colinéaires, c'est-à-dire pour lesquelles Ag$[1\bar{1}0]$ || Ni$[1\bar{1}0]$, de la (6×6) à la (9×9) ont été calculées et sont surlignées en gris dans le tableau. Ces énergies ont été évaluées afin d'avoir des points de comparaison lors de l'interprétation.

reconstruction	N_{Ag}	m_a	n_a	$\theta_{Ag}(°)$	N_{Ni}	m_s	n_s	$\theta_{Ni}(°)$	τ	$\alpha(°)$	E_{ads} MC	E_{ads} BC
(6×6)	25	5	0	0	36	6	0	0	0,694	0	-3,161	-3,025
$(\sqrt{43}\times\sqrt{43})R7{,}59°$	31	6	1	-8,95	43	7	1	-7,59	0,721	-1,36	-3,173	-3,042
$(\sqrt{43}\times\sqrt{43})R7{,}59°$	31	6	5	8,95	43	7	1	-7,59	0,721	16,54	-3,161	-3,037
(7×7)	36	6	0	0	49	7	0	0	0,735	0	-3,176	-3,047
$(7\times7)R21{,}79°$	36	6	0	0	49	8	5	-21,79	0,735	21,79	-3,157	-3,040
$(\sqrt{52}\times\sqrt{52})R13{,}9°$	39	7	2	-16,1	52	8	2	-13,9	0,750	-2,2	-3,179	-3,050
$(\sqrt{52}\times\sqrt{52})R13{,}9°$	39	7	5	16,1	52	8	2	-13,9	0,750	30	-3,164	-3,040
$(\sqrt{57}\times\sqrt{57})R6{,}59°$	43	7	1	-7,59	57	8	1	-6,59	0,754	-1	-3,178	-3,049
$(\sqrt{57}\times\sqrt{57})R6{,}59°$	43	7	6	7,59	57	8	1	-6,59	0,754	14,18	-3,168	-3,045
$(7\times7)R21{,}79°$	37	7	3	-25,28	49	8	3	-21,79	0,755	-3,5	-3,180	-3,050
$(7\times7)R21{,}79°$	37	7	4	25,28	49	8	3	-21,79	0,755	47,1	-3,170	-3,046
(7×7)	37	7	3	-25,28	49	7	0	0	0,755	-25,28	-3,154	-3,041
(8×8)	49	7	0	0	64	8	0	0	0,766	0	-3,176	-3,048
(9×9)	64	8	0	0	81	9	0	0	0,790	0	-3,164	-3,035

TABLE 3.4 – Energies d'adsorption (E_{ads}) en $eV.at^{-1}$ calculées pour une monocouche (MC) et une bicouche (BC) d'argent sur des surfaces Ni(111) classées par rapport de densité τ croissant.

On peut constater dans le Tableau 3.4 que pour un même rapport de densité

d'interface τ, la reconstruction la plus favorable énergétiquement est obtenue pour la plus petite valeur de l'angle de rotation α (en valeur absolue). Ces minima sont surlignés en orange dans le tableau. Les graphiques Figure 3.9 (a) et (b) représentent les énergies d'adsorption calculées en fonction de τ pour une monocouche et une bicouche d'argent respectivement. Ces graphiques révèlent que le minimum d'énergie d'adsorption est trouvé pour un rapport de densité d'interface τ proche de celui déterminé à partir des paramètres volumiques τ^*. De plus, dans les deux cas, trois des reconstructions tournées sont plus favorables que la (7×7) colinéaire : la $(\sqrt{52}\times\sqrt{52})R13{,}9°$ (avec $N_{ads} = 39$ et $\alpha = -2,2°$), la $(7\times7)R21{,}79°$ (avec $N_{ads} = 37$ et $\alpha = -3,5°$) et la $(\sqrt{57}\times\sqrt{57})R6{,}59°$ (avec $N_{ads} = 43$ et $\alpha = -1°$).



(a) monocouche d'argent

(b) bicouche d'argent

FIGURE 3.9 – Energie d'adsorption (E_{ads}) en fonction du rapport de densité d'interface (τ), (a) pour une monocouche d'argent, (b) pour une bicouche d'argent adsorbée sur le substrat Ni(111). La ligne bleue en pointillés correspondant au rapport des paramètres de volume de l'argent et du nickel. L'angle indiqué sur les graphiques correspond à l'angle α.

Pour une bicouche d'argent, les trois reconstructions tournées sont quasiment dégénérées énergétiquement avec $E_{ads} = -3,050$ eV.at^{-1} ou $-3,049$ eV.at^{-1}. La construction des trois réseaux de coïncidence est illustrée en Figure 3.10 (avec seulement une couche d'argent pour des questions de lisibilité). Une rapide inspection de cette figure montre que la géométrie des trois réseaux de coïncidence est très similaire en terme de distribution atomique, contrairement à la géométrie des structures montrées en Figure 3.8. Les sites d'argent, pour la très grande majorité d'entre eux, ne correspondent à aucun site particulier du sous-réseau du substrat. Le fait que les trois surstructures se ressemblent géométriquement pourrait expliquer la très faible différence entre les énergies d'adsorption calculées. Afin d'illustrer cette perception intuitive et de comparer les contraintes dans les différentes interfaces, les distances interatomiques premiers voisins ont été calculées après relaxation pour les reconstructions tournées et la reconstruction colinéaire (7×7).

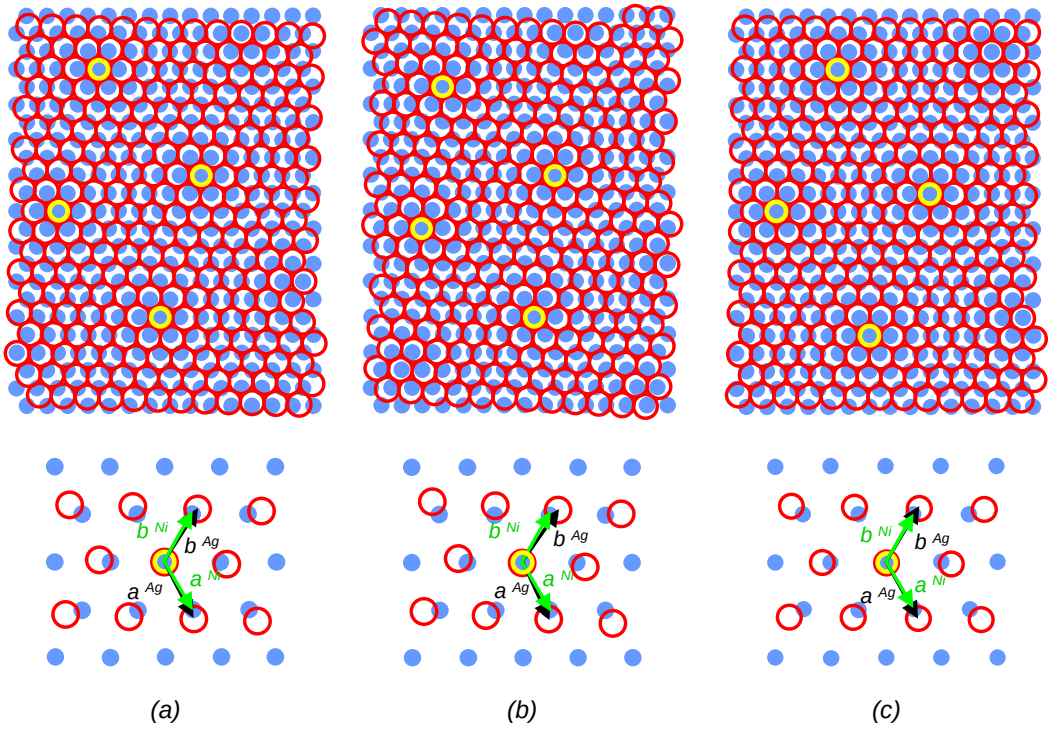


FIGURE 3.10 – Réseaux de coïncidence des structures hexagonales favorables, l'argent étant en rouge et le nickel en bleu : (*a*) reconstruction $(\sqrt{52}\times\sqrt{52})R13{,}9°$ avec $\alpha = -2{,}2°$ (N_{Ag} = 39 (m_a=7, n_a=2), N_{Ni} = 52 (m_s=8, n_s=2)), (*b*) reconstruction (7×7)$R21{,}79°$ avec $\alpha = -3{,}5°$ (N_{Ag} = 37 (m_a=7, n_a=3), N_{Ni} = 49 (m_s=8, n_s=3)) et (*c*) $(\sqrt{57}\times\sqrt{57})R6{,}59°$ avec $\alpha = -1°$ (N_{Ag} = 43 (m_a=7, n_a=1), N_{Ni} = 57 (m_s=8, n_s=1)).

Les valeurs moyennes des distances premiers voisins calculées dans le cas d'une bicouche adsorbée et dans chaque couche d'argent, nommées Ag1-Ag1 (couche d'interface) et Ag2-Ag2, et entre les deux couches d'argent, nommée Ag1-Ag2, sont reportées dans la Figure 3.11. La valeur moyenne dans le plan est directement liée au rapport de densité τ. La plus grande contrainte en tension dans le plan est observée pour la (7×7), alors que la contrainte hors du plan est compressive pour cette interface. Concernant les reconstructions tournées, les valeurs moyennes des contraintes sont plus petites que pour la reconstruction colinéaire. De plus, deux d'entre elles, la (7×7)$R21{,}79°$ et la $(\sqrt{57}\times\sqrt{57})R6{,}59°$, ne montrent pas de déformation trigonale. Cependant, l'interprétation n'est pas directe puisque toutes les contraintes ont été trouvées compressives par rapport à une valeur idéale de volume. Une tentative

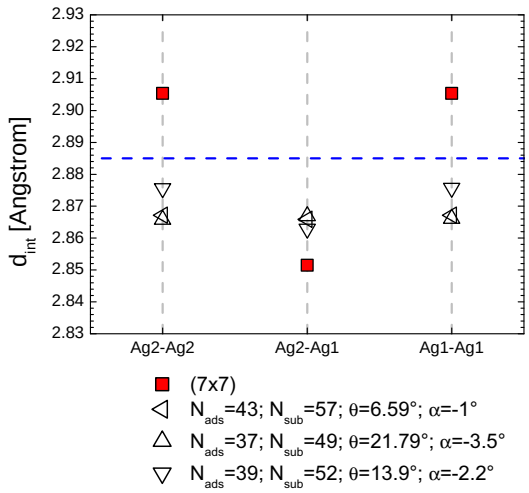


FIGURE 3.11 – Moyennes des distances premiers voisins en Å calculées pour une bicouche d'argent adsorbée formant les différentes reconstructions (7×7), $(\sqrt{52}\times\sqrt{52})R13{,}9°$ (avec $N_{ads}=39$ et $\alpha=-2,2°$), $(7\times7)R21{,}79°$ (avec $N_{ads}=37$ et $\alpha=-3,5°$) et $(\sqrt{57}\times\sqrt{57})R6{,}59°$ (avec $N_{ads}=43$ et $\alpha=-1°$). Les distances Ag2-Ag2 correspondent aux distances calculées dans le plan de la surface (seconde couche d'argent), Ag1-Ag1 dans le plan de la couche d'argent à l'interface avec le substrat et Ag2-Ag1 entre les deux couches d'argent.

d'explication pourrait être que pour cette couche fine, le paramètre d'équilibre est réduit et pourrait être proche de celui adopté par les deux interfaces non déformées, la troisième, la reconstruction $(\sqrt{52}\times\sqrt{52})R13{,}9°$, montrant une faible déformation trigonale. Dans tous les cas, les distances moyennes trouvées pour les trois reconstructions tournées sont très similaires.

Une différence de comportement est aussi observée entre la reconstruction colinéaire (7×7) et les trois reconstructions tournées si l'on considère les pressions locales moyennes dans les différentes couches calculées à partir des résultats QMD (Figure 3.12). Les première et seconde couches d'argent sont moins comprimées dans le cas d'une reconstruction colinéaire que dans le cas d'une reconstruction tournée, en accord avec les distances premiers voisins calculées (Figure 3.11). Les trois reconstructions tournées manifestent quant à elles un comportement très similaire.

3.2.3 Discussion

Après dépôt d'argent et recuit à des températures relativement faibles (525 K dans le cas présent), la reconstruction (7×7) est observée, comme il est aussi

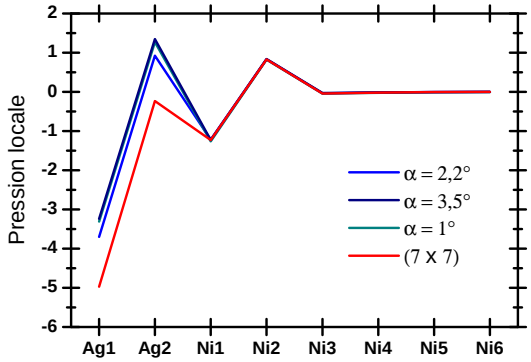


FIGURE 3.12 – Moyennes des pressions locales dans chaque couche calculées à partir des résultats QMD obtenus pour une bicouche d'argent sur la surface Ni(111) pour la reconstruction colinéaire (7×7) et les trois reconstructions tournées énergétiquement favorables.

mentionné dans la littérature [8]. On peut déduire des calculs effectués que cet état d'interface est métastable. Ceci est confirmé par les observations STM et LEEM qui montrent une modification significative de l'organisation de la couche d'argent après recuit à 700 K, ce qui correspond à l'apparition de la reconstruction tournée.

La reconstruction observée principalement sur les diagrammes LEED après recuit à 700 K peut être écrite de la façon suivante : $(x\times x)R13{,}3\pm0{,}4°$ avec $x\simeq\sqrt{49}$ et $\alpha=-(2,4\pm0,4)°$. En comparant ces données aux angles θ et α des trois reconstructions énergétiquement favorables, on trouve que la $(\sqrt{52}\times\sqrt{52})R13{,}9°$ avec $N_{ads}=39$ et $\alpha=-2,2°$ s'accorde le mieux avec nos résultats expérimentaux. De plus, cette même reconstruction Ag/Ni(111) avec la même rotation du réseau d'argent a été observée par STM, comme le montrent les images STM (b) et (c) de la Figure 3.13, sur laquelle la maille de coïncidence a été dessinée, permettant de mesurer les indices $m_a=7$ et $n_a=2$ représentatifs du réseau de l'adsorbat contenant $N_{ads}=39$ atomes. On peut comparer ces images STM aux modulations de hauteur obtenues après relaxation du système par QMD pour cette reconstruction. Une image de la carte des déplacements atomiques ainsi obtenus est montrée en Figure 3.13 (a).

Dans la littérature, cette reconstruction avait aussi été observée par LEED, [9] montrant des reconstructions tournées avec $\alpha=\pm2,2°$ ou $\alpha=\pm2,3°$ entre les sous-réseaux d'argent et de nickel. On peut donc conclure que la structure observée par LEED après recuit à 700 K est une reconstruction $(\sqrt{52}\times\sqrt{52})R13{,}9°$. Une autre reconstruction proche du minimum d'énergie, la $(\sqrt{57}\times\sqrt{57})R6{,}59°$ a aussi été observée sur un image de moiré par STM, [10] (Figure 3.13 (d)) et est aussi présente sur

8. FEINSTEIN et al., *Surface Science* 19, 269–282 (1970) ; MEINEL et al., *Physica Status Solidi (a)* 116, 47–54 (1989) ; MRÓZ et al., *Surface Science* 454-456, 702–706 (2000).

9. FEINSTEIN et al., *Surface Science* 19, 269–282 (1970) ; MEINEL et al., *Physica Status Solidi (a)* 116, 47–54 (1989) ; MRÓZ et al., *Surface Science* 454-456, 702–706 (2000).

10. BESENBACHER et al., tome 8, 207–257 (1997).

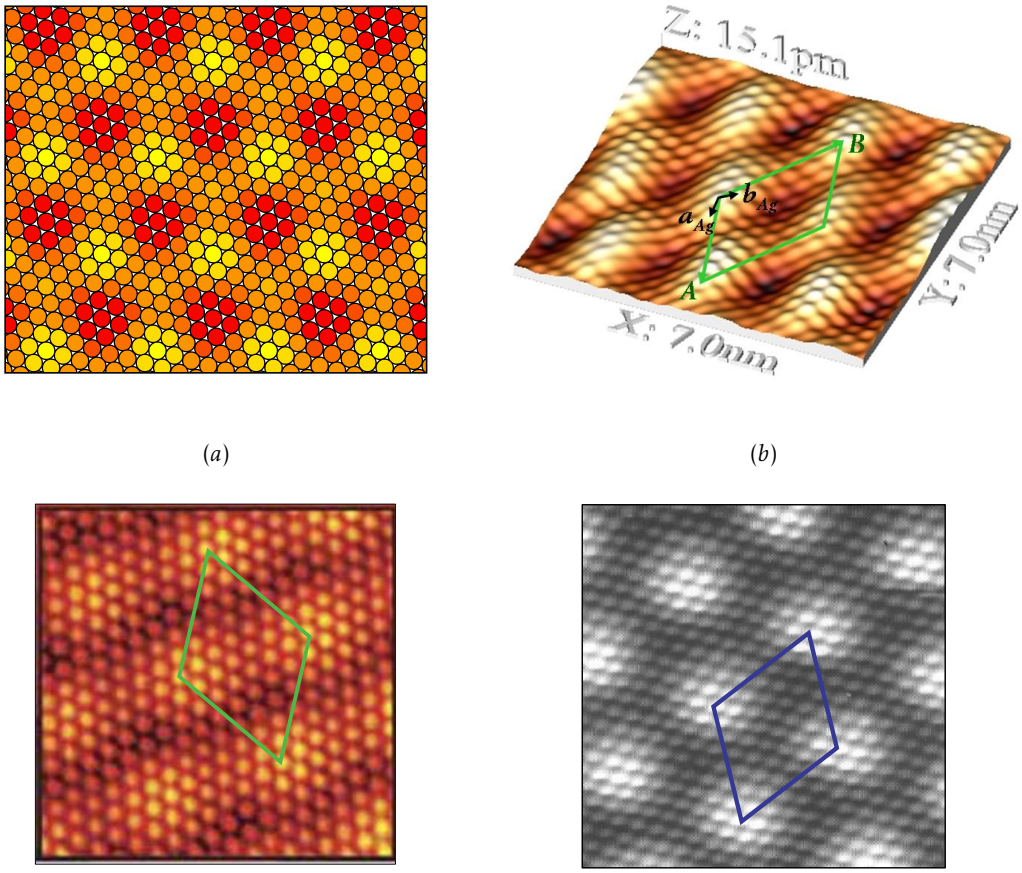


FIGURE 3.13 – (*a*) Modulations de hauteur calculées par les simulations QMD pour une monocouche d'argent sur du Ni(111) pour la reconstruction $(\sqrt{52} \times \sqrt{52})R13{,}9°$ avec $N_{ads} = 39$ et $\alpha = -2,2°$. (*b*) Image STM à résolution atomique correspondante, le losange vert illustrant la dimension de la maille de coïncidence des deux sous-réseaux d'argent et de nickel. (*c*) Image STM à résolution atomique de la même reconstruction extraite de VANG et al., *Surface Science* 600, 66–77 (2006). (*d*) Image STM à résolution atomique de la reconstruction $(\sqrt{57} \times \sqrt{57})R6{,}59°$ (avec $N_{ads} = 43$ et $\alpha = -1°$) extraite de BESENBACHER et al., tome 8, 207–257 (1997).

certains de nos propres diagrammes LEED Figure 3.3. Ces résultats expérimentaux indépendants démontrent clairement la validité de nos simulations, qui présentent plusieurs reconstructions presque dégénérées en énergie.

3.2.4 Synthèse

Dans ce paragraphe, l'ordre atomique de la surface Ag/Ni(111) a été discuté. L'argent et le nickel cristallisent tous deux dans un système cubique à faces centrées et ont une différence de paramètre importante (16 %). Aussi, la couche d'argent sur le substrat Ni(111), qui sera elle aussi composée de plans (111), va engendrer une reconstruction de surface. En effet, le rayon atomique de l'argent étant plus grand que celui du nickel, la coïncidence entre les deux sous-réseaux induit la formation d'une surstructure périodique et l'apparition d'un moiré de reconstruction, dû à la différence d'environnement des atomes d'argent.

Nous avons observé pour ce système l'existence de différentes reconstructions de surface, dépendantes du traitement thermique. Jusqu'à une température de transition, la reconstruction observée est de périodicité (7×7). Après dépassement de cette température, une rotation de la couche d'argent (111) de quelques degrés sur le substrat est observée. Nous avons pu montrer par une étude énergétique effectuée par des simulations QMD que trois reconstructions tournées étaient énergétiquement plus favorable que la (7×7) colinéaire. Par ailleurs, au moins deux d'entre elles avaient été observées expérimentalement.

3.3 Ordre mésoscopique

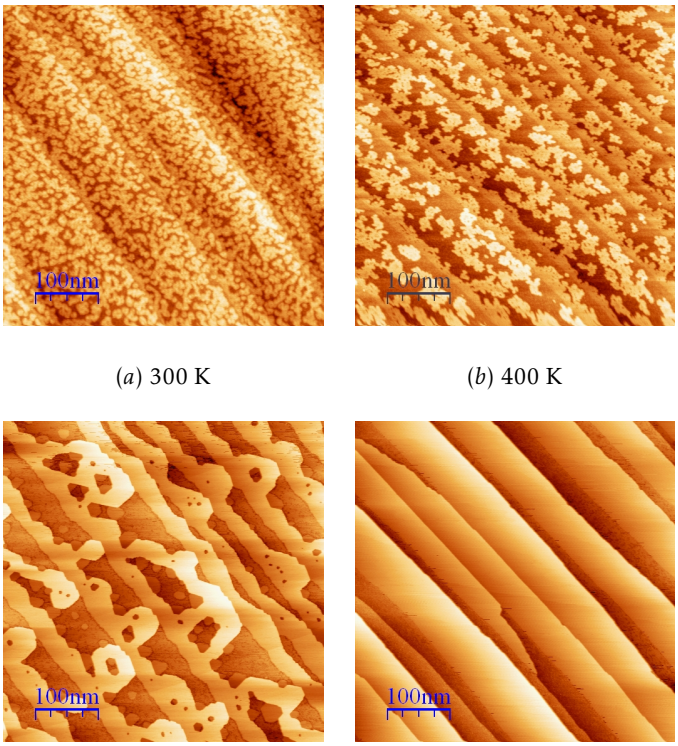
Dans ce paragraphe, l'évolution de la morphologie du système en fonction de la température et de la quantité d'argent va être développée.

3.3.1 Etude par microscopie de l'évolution en température

L'évolution de la morphologie de la surface pour un dépôt de $1,2$ MC d'argent, suivant les températures de dépôt et de recuit, est montrée en Figure 3.14. Bien que la quantité d'argent déposée soit suffisante pour recouvrir toute la surface du substrat d'une couche monoatomique d'argent, on constate la persistance de zones de nickel nu sur ces quatre images (parties sombres). Ce premier résultat permet d'ores et déjà de dire que dans notre cas, la croissance de l'argent sur le Ni(111) n'est pas couche par couche. Cette évolution va être décrite étape par étape dans les paragraphes suivants.

a) Dépôts d'argent à température ambiante

Des images STM de la surface Ni(111) après dépôt à température ambiante de $0,1$ MC, $1,2$ MC et $2,2$ MC d'argent sont visibles Figure 3.15. On constate la forma-



(*a*) 300 K (*b*) 400 K

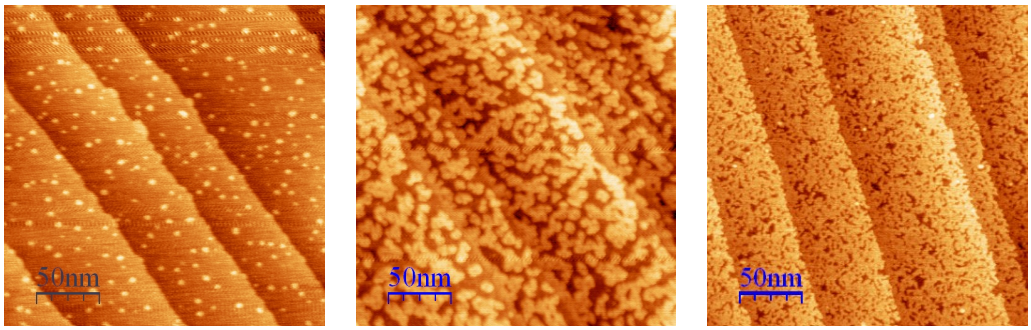
(*c*) 525 K (*d*) 700 K

FIGURE 3.14 – Images STM (500×500) nm^2 illustrant l'évolution de la surface Ni(111) en fonction des températures de dépôt et de recuit après dépôt de l'équivalent de 1,2 MC d'argent. (*a*) dépôt à température ambiante, (*b*) dépôt à 400 K, (*c*) recuit à 525 K et (*d*) recuit à 700 K.

tion d'îlots d'argent, répartis de façon homogène mais ne recouvrant pas toute la surface, même pour des dépôts supérieurs à la monocouche.

Les îlots d'argent sur la surface ont un diamètre compris entre 5 nm et 10 nm. On constate sur la Figure 3.15 que leur taille augmente en fonction du taux de recouvrement. La mesure de la hauteur des îlots est délicate, compte tenu du fait que l'argent n'est pas très ordonné, la surface n'ayant pas subi de recuit. On notera que l'existence de tels îlots n'a pas été mentionnée dans les travaux précédents contenant des images STM de cette surface [11]. L'hypothèse la plus probable expliquant ce phénomène est la présence de sites de nucléation sur notre surface tels que des défauts ou des impuretés, dans une quantité infime non détectable par AES, qui limiterait la diffusion des atomes d'argent à température ambiante. On peut estimer que les recuits successifs effectués jusqu'à 700 K ont suffi à libérer les atomes d'argent de ces sites de nucléation, comme la suite de ce travail va le suggérer.

11. NAKANISHI et al., *Phys. Rev. B* 62, 13136–13141 (2000) ; VANG et al., *Surface Science* 600, 66–77 (2006) ; TRONTL et al., *Surface Science* 603, 125 –130 (2009).

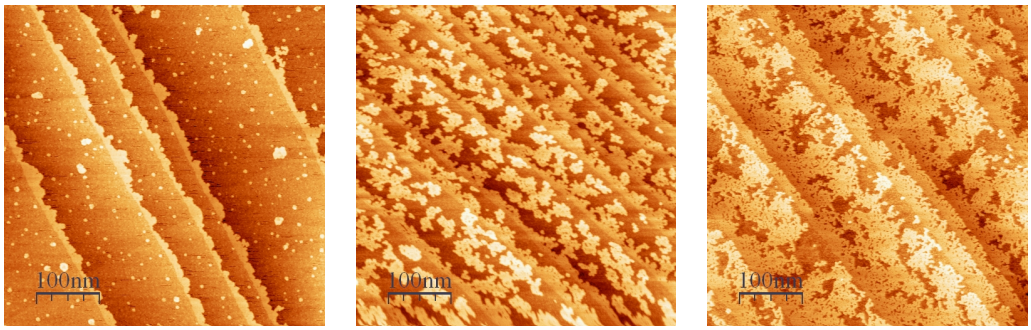


(*a*) (*b*) (*c*)

FIGURE 3.15 – Images STM (250×250) nm^2 de la surface après dépôt d'argent à température ambiante (*a*) de $0,1$ MC, (*b*) de $1,2$ MC, (*c*) de $2,2$ MC.

b) Dépôts d'argent à T=400 K

Des dépôts à $T = 400$ K ont aussi été réalisés. Dans ce cas, l'argent a été déposé sur la surface de nickel en cours de refroidissement, après un cycle de bombardement-recuit. L'aspect des images obtenues est très différent de celui des images des dépôts à température ambiante, comme l'illustre la Figure 3.16. Ici, deux phénomènes ont lieu simultanément :



(*a*) (*b*) (*c*)

FIGURE 3.16 – Images STM (500×500) nm^2 de la surface après dépôt d'argent à $T = 400$ K (*a*) de $0,3$ MC, (*b*) de $1,2$ MC, (*c*) de $1,8$ MC.

– Une partie de l'argent décore les bords des marches de nickel, en se regroupant sur toute la longueur de la marche, ce qui met en évidence la localisation des marches de nickel. On observe ce phénomène systématiquement et ce dès les faibles taux de recouvrement, comme par exemple sur la Figure 3.16 (*a*) où le dépôt est de 0,3 MC. Au fur et à mesure que le taux de recouvrement aug-

mente, le phénomène s'amplifie (Figure 3.16 (*b*) et (*c*)) et les bandes d'argent sur les bords de marches sont de plus en plus larges.

– Une partie de l'argent reste sur la surface des terrasses en se regroupant sous la forme d'amas ou de gros îlots. La dimension de ces amas est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ces amas sont déjà présents lorsque l'on dépose 0,3 MC, comme le montre la Figure 3.16 (*a*). Leur taille augmente lorsqu'on augmente la quantité d'argent (Figure 3.16 (*b*) et (*c*)). Les contours des îlots d'argent sont mieux définis, plus nets que pour les dépôts à température ambiante.

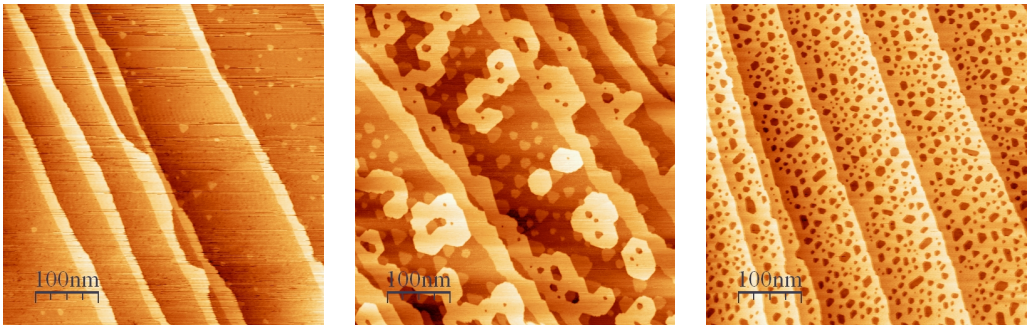
Par ailleurs, pour la même quantité d'argent déposée, le recouvrement paraît moindre que lors du dépôt à température ambiante. Si l'on compare les Figures 3.15 (*b*) et 3.16 (*b*) par exemple, pour lesquelles la quantité déposée est la même (1, 2 MC), le recouvrement de la surface après dépôt à température ambiante paraît supérieur à celui du dépôt à 400 K. Aucune disparition d'argent n'ayant été détectée par AES, il apparaît que l'argent s'est regroupé non seulement dans le plan de la surface mais aussi perpendiculairement à celle-ci.

Il s'est avéré qu'après recuit à 525 K, la morphologie de la surface était la même, quelle que soit la température du dépôt d'origine, 300 K ou 400 K. Nous avons donc déposé l'argent indifféremment à ces deux températures.

c) Recuit à T=525 K

Les échantillons, après dépôt et analyse spectroscopique, sont recuits à 525 K afin de permettre une meilleure organisation des atomes d'argent en surface.

Evolution en fonction du taux de recouvrement



(*a*) (*b*) (*c*)

FIGURE 3.17 – Images STM (500 × 500) nm^2 de la surface après dépôt d'argent et recuit à $T = 525$ K (*a*) de 0, 3 MC, (*b*) de 1, 2 MC, (*c*) de 2, 2 MC.

Sur les images obtenues par STM après refroidissement de la surface (Figure 3.17), on peut voir que les phénomènes observés lors du dépôt à chaud s'amplifient :

- Les contours des parties recouvertes sont plus nets et droits ; l'argent est mieux organisé.
- La décoration des bords des marches se développe, on l'observe systématiquement sur toute la longueur des marches, l'argent commence à former des bandes dont la largeur tend à être régulière, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Une illustration de l'aspect systématique de la décoration est donnée sur la Figure 3.17 (*a*). En effet, même pour de faibles quantités déposées, ici 0,3 MC, l'argent migre aux bords des marches de nickel. La hauteur mesurée de la couche d'argent qui décore les bords de marches du substrat est de $(3 \pm 0,2)$ Å. On notera que les terrasses les moins larges sont complètement recouvertes. En effet, les bandes formées ont une largeur de l'ordre de la dizaine de nanomètres, qui correspond à celle des terrasses les moins larges.
- Sur les terrasses, l'argent s'est regroupé, formant des objets ayant des formes biscornues avec des contours droits (voir Figures 3.17 (*b*) et 3.18) et, comme pour l'argent localisé sur les bords des marches de nickel, la hauteur mesurée de ces objets est de $(3 \pm 0,2)$ Å.
- On constate l'apparition d'objets moins épais sur les terrasses larges, de forme principalement triangulaire et ayant une taille caractéristique d'une vingtaine de nanomètres de côté (Figures 3.17 (*b*) et 3.18).

Analyse détaillée des images STM

Afin d'illustrer la mesure des profils STM sur les images après dépôt d'argent et recuit à $T = 525$ K, l'analyse d'une image (250×250) nm^2 après dépôt de $1,2$ MC d'argent montrée en Figure 3.18 est proposée.

L'image STM de la Figure 3.18 est intéressante car elle correspond à une partie de l'échantillon qui comporte à la fois une grande terrasse de 170 nm de large et des terrasses plus étroites d'une vingtaine de nanomètres de large, et ce sur seulement (250×250) nm^2. Sur cette image comme sur celles présentées Figure 3.17, l'argent forme des bandes bien organisées le long des bords de marches, qui présentent la même largeur, indépendamment de la terrasse du substrat, si bien que certaines des terrasses (les moins larges) sont complètement recouvertes. Comme sur l'image obtenue pour le même taux de couverture Figure 3.17 (*c*), des agrégats d'argent sont présents sur les terrasses les plus larges, dont la largeur moyenne et le contraste sont les mêmes que pour les bandes le long des marches. Les bords de ces structures sont alignés avec les directions cristallographiques hexagonales du substrat. On note la présence de trous de forme hexagonale dans les agrégats d'argent. Par ailleurs, sur les terrasses les plus larges, on observe la présence d'un autre type de structure d'argent, des îlots isolés avec une épaisseur plus faible et présentant principalement une forme triangulaire dont sera proposée une analyse plus détaillée par la suite.

Deux profils STM sont représentés Figure 3.18. Le profil α traverse deux ter-

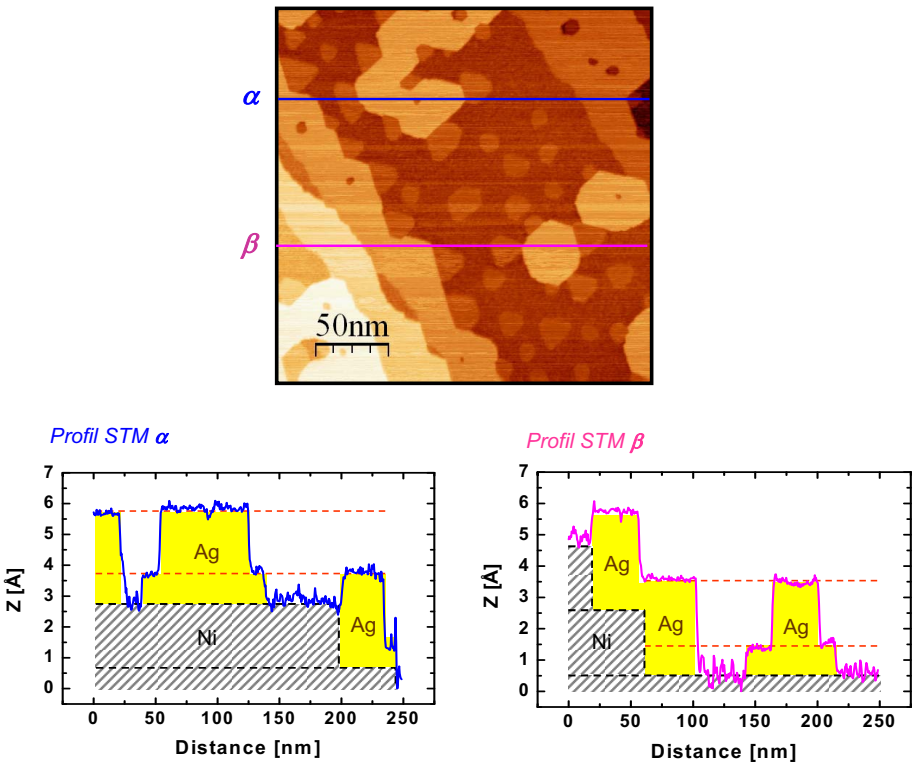


FIGURE 3.18 – Image STM (250×250) nm^2 de la surface après dépôt d'argent et recuit à $T = 525$ K et profils correspondants.

rasses de nickel, dont la plus large, et trois différents niveaux sont visibles. Les régions les plus sombres correspondent au niveau du substrat nu, alors que les régions les plus vives ainsi que les régions marron clair sont associées aux îlots d'argent. Les mesures de l'épaisseur des îlots d'argent par rapport au substrat sont de $(1,0 \pm 0,2)$ Å et $(3,0 \pm 0,2)$ Å. Les profils Figure 3.18 permettent de localiser les bords de marches de la surface du substrat, qui correspondent aux lignes droites séparant les régions de nickel des régions recouvertes d'argent. Si l'on suppose que l'épaisseur mesurée de 1 Å correspond à une monocouche d'argent et que 3 Å correspond à une bicouche d'argent, on peut obtenir exactement le profil mesuré α, comme montré Figure 3.18. Cependant, la hauteur de la monocouche d'argent mesurée, soit $(1.0 \pm 0,2)$ Å, est différente de la valeur attendue, comprise entre la distance interplan Ag-Ag (2,3 Å) et Ni-Ni (2,03 Å). Cette différence peut être attribuée à la différence de densité d'état (LDOS) entre les surfaces Ni(111) propre et de Ag/Ni(111). En effet, les spectres de photoémission [12] montrent que la densité d'état intégrée dans une largeur de

12. SHAPIRO et al., *Phys. Rev. B* 38, 7394 (1988) ; VARYKHALOV et al., *Phys. Rev. Lett.* 95, 247601 (2005).

bande d'approximativement 1 eV au niveau de Fermi, celle qui contribue au signal STM de nos images, diminue avec le dépôt d'argent. Concernant l'hypothèse pour le second niveau d'argent, comme on peut le voir sur l'îlot de deux niveaux du profil α, il serait d'environ 2 Å, une valeur proche de celle attendue. Un autre profil STM, β, est reporté Figure 3.18. Dans ce cas, on reproduit complètement la mesure en utilisant les mêmes hypothèses sur l'épaisseur des couches d'argent. On observe par ailleurs que les terrasses étroites sont complètement recouvertes par une bicouche d'argent. Une analyse détaillée des profils, comme pour la présente image, a été effectuée pour différents taux de couverture, allant de 0,1 à 1,8 MC, et tous les résultats sont en accord avec les hypothèses formulées. Pour les bas taux de couverture, la présence de bandes d'argent décorant les bords de marches du substrat et correspondant à une bicouche est observée. Les îlots monocouches sont observés pour un taux de recouvrement supérieur à 0,3 MC.

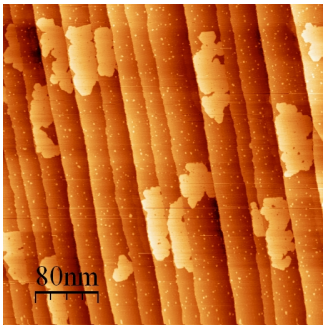


Figure 3.19 – Image STM (400×400) nm^2 de la surface après dépôt d'argent à $T = 300$ K.

Il est à remarquer que les images STM de la littérature [13] ne présentent jamais de couche d'argent de hauteur 1 Å mais uniquement d'une hauteur de 3 Å, présentée comme une couche monoatomique d'argent. Par ailleurs, certaines de nos images STM effectuées dans un autre bâti UHV après dépôt à température ambiante présentent elles aussi seulement une couche d'argent d'épaisseur 3 Å, comme illustré Figure 3.19. L'existence d'îlots monocouches à cette température est sans doute due à la persistance de défauts ou d'impuretés sur la surface Ni(111), conformément à l'hypothèse émise en début de section.

Par ailleurs, les images de la Figure 3.20 montrent qu'une structure moiré (7×7) identique est observée à la fois pour les régions couvertes par une bicouche et par une monocouche d'argent. Quatre représentations de la même image STM sont disponibles sur cette figure. Sur la représentation (*a*), on identifie les parties recouvertes d'une couche d'argent de 3 Å en clair et d'une couche de 1 Å en foncé. Les images (*c*) et (*d*) ont été obtenues en insistant sur le constraste engendré par la reconstruction pour les deux épaisseurs. On constate que dans les deux cas, la recons-

13. Nakanishi et al., *Phys. Rev. B* 62, 13136–13141 (2000) ; Trontl et al., *Surface Science* 603, 125 –130 (2009).

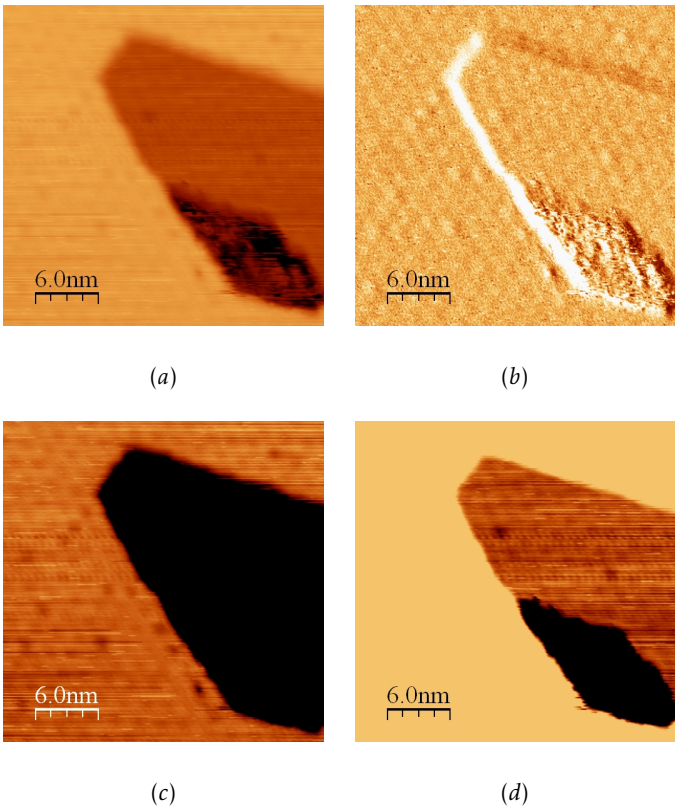


FIGURE 3.20 – Image STM (30×30)nm^2 du moiré de reconstruction sur les deux parties monocouche et bicouche d'argent sur la surface. (*a*) image brute, la partie la plus claire est la bicouche d'argent, puis la monocouche, la partie la plus foncée étant la surface du substrat ; (*b*) image en courant ; (*c*) traitement d'image mettant en évidence la reconstruction sur la partie bicouche ; (*d*) traitement d'image mettant en évidence la reconstruction sur la partie monocouche.

truction est identique, ce qui est un argument fort dans le sens d'une coexistence monocouche bicouche.

Au final, l'analyse des images et des profils STM permet de conclure que les bandes d'argent ainsi que la majorité des îlots ont l'épaisseur d'une bicouche d'argent. De plus, l'analyse du contraste des images STM à grand champ donne une estimation de la proportion de surface recouverte par l'argent et de la répartition entre îlots monocouches et bicouches. Pour l'échantillon montré Figure 3.18, cette procédure appliquée à une région de (500 x 500) nm^2 donne le rapport suivant : îlots bicouches 60 %, îlots monocouches 10 % et 30 % pour le nickel nu, ce qui donne une quantité déposée équivalente à 1,3 MC (avec une incertitude estimée à $\pm 0,1$ MC), cohérente avec la valeur attendue de 1,2 MC.

Orientation des îlots de forme triangulaire

Les îlots d'argent de hauteur monoatomique observés par STM ont très majoritairement la forme de triangles équilatéraux qui pointent tous dans la même direction, signature de l'influence de la symétrie 3 du substrat cfc par rapport à la symétrie 6 du seul plan de surface (111).

Afin de déterminer l'orientation de ces triangles, il est nécessaire de connaître l'orientation du substrat de nickel. Cette information ne pouvant être donnée par les seules images STM, une étude fine des diagrammes LEED a été effectuée. Enfin, des simulations QMD ont permis d'établir une comparaison énergétique entre les deux orientations possibles des triangles.

Le plan de surface du substrat Ni(111) pris seul a une symétrie d'ordre 6. Cependant, en prenant en compte les plans sous-jacents, le substrat a une symétrie d'ordre 3. A partir de diagrammes LEED enregistrés à différentes énergies, on peut indexer les nœuds du réseau réciproque grâce à une construction d'Ewald et retrouver l'orientation du substrat. La Figure 3.21 illustre cette méthode.

Les diagrammes LEED montrés sur la Figure 3.21 ont été effectués à 110, 135, 175 et 220 eV. On constate sur ces diagrammes que pour ces énergies, les spots de diffraction forment des triangles, signature de la symétrie d'ordre 3 du substrat Ni(111). Une construction d'Ewald sur une coupe du réseau réciproque perpendiculaire à la direction $[0\ \bar{1}\ 1]$ permet d'indexer les nœuds de Bragg visibles sur les diagrammes LEED. Par exemple, la sphère d'Ewald qui correspond au LEED à l'énergie 135 eV a un rayon de $R = 5,96\ \text{Å}^{-1}$ et passe par le nœud (5 3 3) du réseau réciproque. Cette construction permet par ailleurs de déterminer l'orientation du substrat. Sur la Figure 3.21, l'orientation des plans (1 0 0) et $(\bar{1}\ 1\ 1)$ du substrat (111), déduite de la construction d'Ewald, est illustrée par la représentation de deux marches monoatomiques.

Il est toutefois à noter que les images STM de ce manuscrit n'ont pas forcément été prises dans la direction correspondant à celle du LEED et ne sont donc pas directement comparables au schéma de la surface représentée.

Sur la Figure 3.22 on peut voir une images STM $(500 \times 200)\ \text{nm}^2$ où on observe de nombreux îlots d'argent de forme triangulaire, tous orientés dans la même direction. Les directions cristallographiques déterminées par l'étude LEED sont indiquées sur l'image. Les triangles sont orientés de telle façon que si la structure était pseudomorphique, les bords de marches des triangles seraient de type {100}. La différence de paramètre de maille entre l'argent et le nickel est importante (16%) et induit une reconstruction (7×7), comme nous l'avons vu en section 3.2, la conséquence étant que les marches formées par les îlots d'argent ne correspondent pas à des orientations cristallographiques, puisque tous les atomes d'argent n'occupent pas des sites de symétrie particulière. Les triangles sont cependant orientés par rapport au substrat et les deux possibilités sont représentées en Figure 3.22 pour le plus petit triangle d'argent formant une reconstruction (7×7). Sur ces deux structures, des calculs d'énergie d'adsorption ont été effectués par QMD et le triangle (b) a été

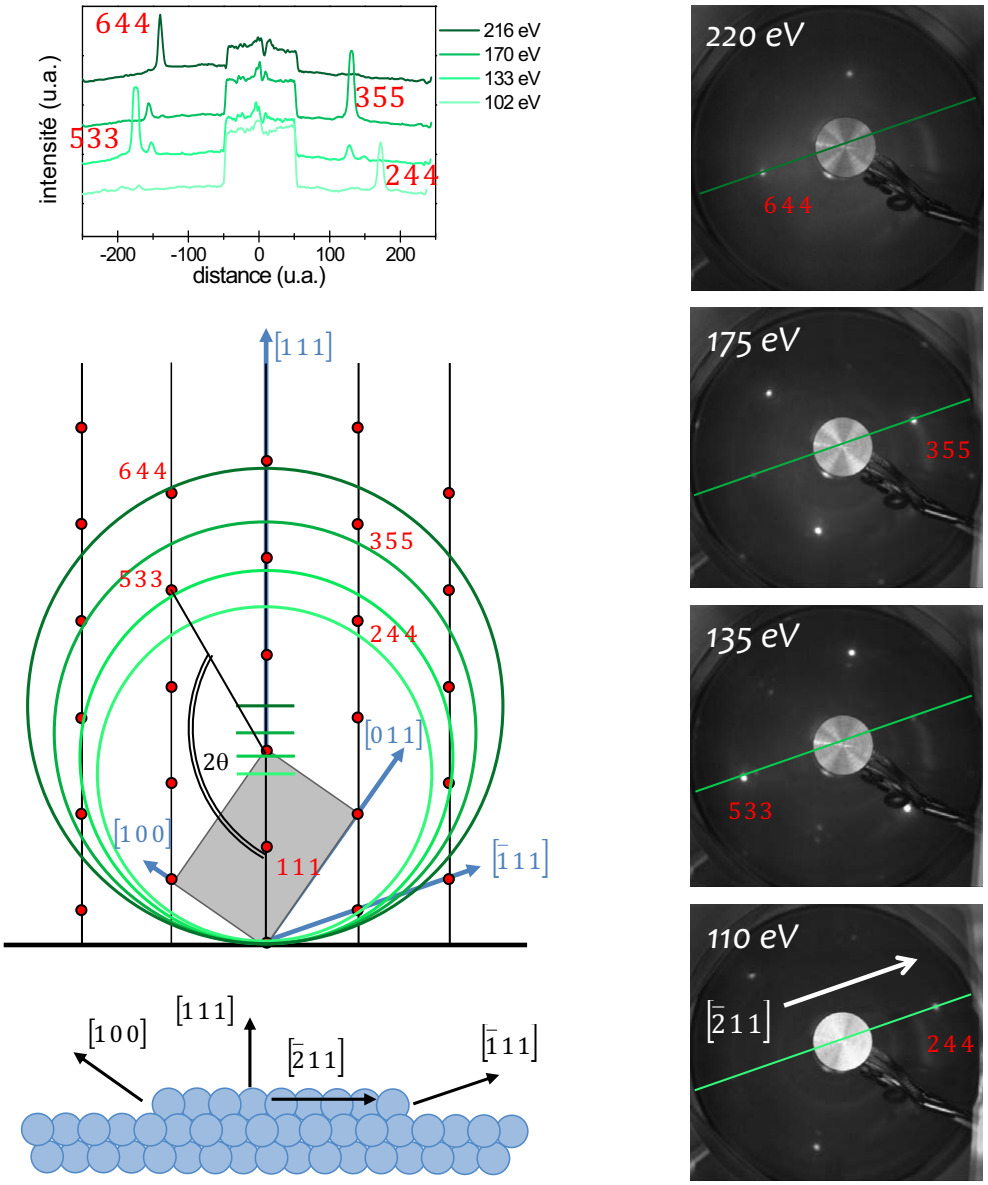


FIGURE 3.21 – Construction d'Ewald à deux dimensions pour différentes énergies du faisceau d'électrons sur une coupe du réseau réciproque correspondant à une des deux orientations possibles pour les plans (111) du substrat de nickel. Sur le graphique sont représentés les profils LEED de la surface Ni(111) après dépôt d'argent et recuit à 525 K aux mêmes énergies (cf. légende). Les quatre coordonnées illustrent la correspondance entre les spots des LEED et les nœuds du réseau réciproque. A droite, les exemples de diagrammes LEED à différentes énergies (102 eV, 133 eV, 170 eV et 216 eV), les traits verts marquant les profils effectués et reportés sur le graphique.

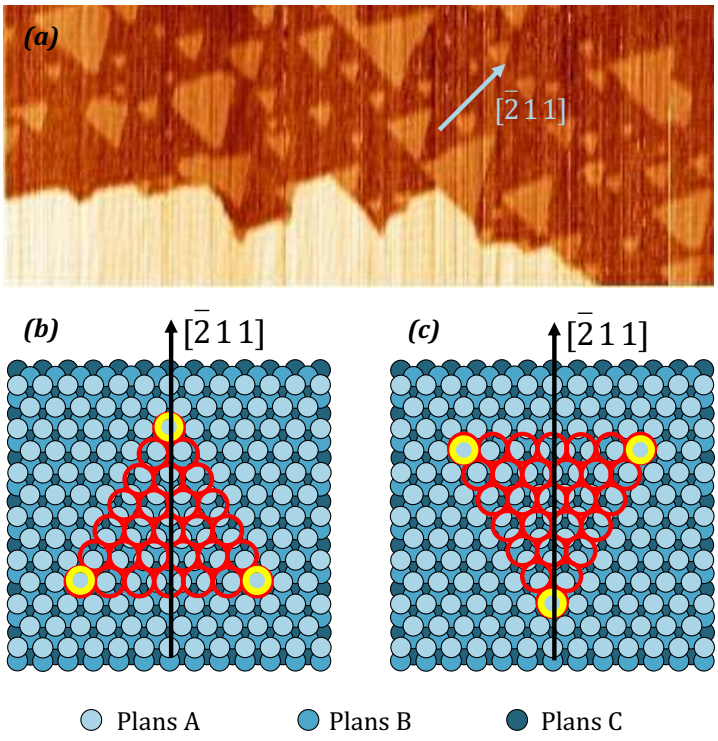


FIGURE 3.22 – (*a*) Image STM (500×200) nm^2 d'un dépôt d'argent après recuit à 525 K. (*b*) et (*c*) modèles pour la détermination de la différence d'énergie entre les deux orientations des structures triangulaires.

trouvé énergétiquement plus favorable de 2,4 meV.at^{-} que le triangle (*c*), ce qui est cohérent avec les observations expérimentales.

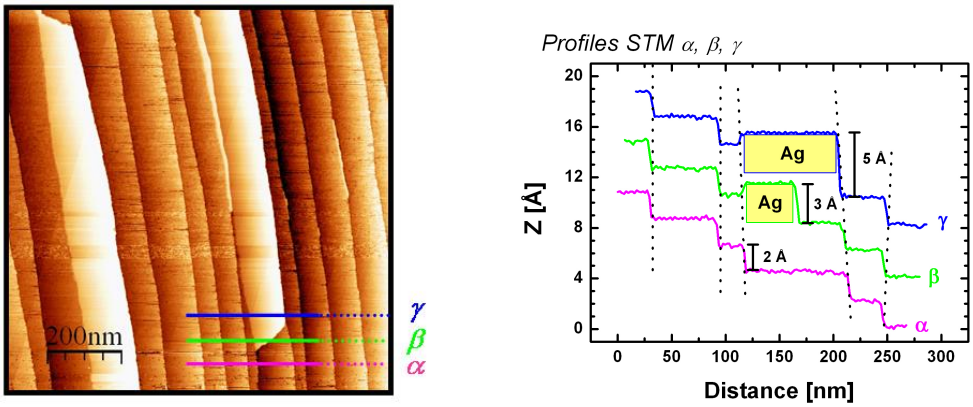
Les calculs et les expériences montrent que les triangles ont une orientation préférentielle que l'on peut attribuer aux déformations anisotropes du substrat induites par l'adsorbat, anisotropie due à la symétrie ternaire de l'empilement ...ABC..., comme on peut le voir sur le schéma Figure 3.22.

d) Recuit à T=700 K

Après le premier recuit à $T = 525$ K des échantillons, un second recuit a été effectué à $T = 700$ K afin de favoriser à nouveau la diffusion des atomes sur la surface et donc de se rapprocher de l'équilibre thermodynamique. Les images STM sont effectuées après le retour de la surface à la température ambiante.

Comme on peut le constater sur la Figure 3.14 (*d*), ce dernier recuit engendre une redistribution complète de l'argent et donc un changement de la morphologie de la surface. L'argent ne couvre plus la surface de façon homogène mais reste concentré sur certaines régions du substrat, laissant de larges parties de celui-ci

nues. La Figure 3.14 (d) est caractéristique d'une région riche en argent.



(a) (b)

FIGURE 3.23 – (a) Image STM $(1000 \times 1000)\text{nm}^2$ de la surface après dépôt de 0,1 MC d'argent et recuit à $T = 700$ K. (b) profils α, β et γ correspondants, après remise à plat des terrasses.

L'image de la Figure 3.23 a été obtenue après dépôt de 0,1 MC d'argent à température ambiante, suivi de recuits à $T = 525$ K et $T = 700$ K. Le contraste entre les parties claires et les parties sombres de l'image permet d'identifier les régions recouvertes d'argent. Sur cette image, l'argent est concentré sur un petit nombre de terrasses, laissant le reste de la surface nue. Les bandes d'argent sont limitées par la largeur de la terrasse de nickel dans une direction, alors qu'elles peuvent atteindre plus de 1 μm dans la direction parallèle aux marches. Par ailleurs, le dépôt d'argent n'induit pas de facettage ou de regroupement de marches sur la surface, comme le montrent les images STM.

Comme pour le recuit précédent, une analyse des profils STM a été effectuée afin de comprendre l'organisation de l'argent sur la surface. Trois profils caractéristiques sont reportés sur la Figure 3.23. Le profil α permet d'identifier la position des terrasses et des bords de marche du substrat, puisqu'il n'y a pas d'argent à cet endroit précis. Le profil β correspond à une partie de la terrasse partiellement recouverte d'argent, dont la hauteur, de 3 Å, correspondrait à une bicouche. On remarque que le film d'argent est en contact avec le bord de marche montant. Le profil γ correspond quant à lui à une partie de la terrasse complètement recouverte d'argent. Le film s'arrête à la limite du bord de marche descendant et est délimité par la largeur de la terrasse. En fait, on mesure $(5,0 \pm 0,2)$ Å pour la hauteur de la marche entre la terrasse recouverte et la terrasse de nickel nu voisine, valeur compatible avec la somme de la hauteur d'une marche de substrat (2,0 Å) et de l'épaisseur de la bicouche d'argent (3,0 Å). La même analyse a été effectuée pour différents taux de couverture d'argent après recuit à $T = 700$ K, concluant aux même résultats.

3.3.2 Dynamique de croissance

a) Croissance à T=700 K

Pour le système Ag/Ni(111), le LEEM nous est apparu comme une technique expérimentale de microscopie tout à fait complémentaire du STM. En effet, nous avons vu lors de l'étude STM qu'après recuit à $T = 700$ K, la répartition de l'argent sur la surface de nickel n'est pas homogène. Certaines des images STM révèlent des parties de l'échantillon complètement recouvertes, tandis que d'autres apparaissent complètement nues. Le LEEM, qui permet d'obtenir des images de la surface de diamètre allant de 3 μm à 30 μm, avec une résolution de 20 nm et qui est sensible à des variations de hauteur monoatomique, paraît tout à fait adapté à cette morphologie. De plus, si en STM faire des images à des températures élevées ou pendant la croissance n'est pas chose facile, en LEEM l'imagerie à chaud ou pendant le dépôt est immédiate. Le contraste obtenu en LEEM est un contraste structural. Comme montré dans le paragraphe 2.4.2, le contraste entre la couche d'argent déposée et le substrat de nickel est facilement identifiable.

La Figure 3.24 montre une série d'images LEEM, prises lors d'un dépôt à une température proche de 700 K. Les parties sombres des images correspondent au nickel nu, les parties claires aux bandes d'argent. On y constate qu'à cette température, l'argent forme de larges bandes sur la surface, parfois de plusieurs micromètres de largeur, ce qui explique pourquoi sur le même échantillon, des images STM (500×500) nm^2 de la surface montrent des régions totalement recouvertes d'argent et d'autres de nickel nu. Le STM apparaît comme une technique trop locale pour étudier la morphologie de la surface à cette température. Les fronts de croissance sur la surface suivent des bords de marche, bien que la couche d'argent elle-même s'étende sur plusieurs terrasses. Selon les conclusions de l'étude STM, les bandes d'argent observées seraient des bicouches d'argent.

b) Au-delà de deux monocouches

Le LEEM nous a par ailleurs permis d'étudier la croissance de l'argent au-delà de 2 MC déposées. En effet, comme on peut le voir sur les images (e) et (f) de la Figure 3.24, un contraste apparaît entre la première et la seconde couche d'argent. La Figure 3.25 montre le pourcentage de surface de nickel recouverte en fonction de la quantité d'argent déposée, pour un dépôt effectué proche de $T = 700$ K. La croissance n'est pas homogène sur la surface, même à l'échelle d'images de 10 μm de diamètre, et on observe l'existence de palliers sur le graphique.

3.3.3 Résultats obtenus sur ALOISA

Afin de vérifier l'hypothèse sur le mode de croissance de l'argent sur la surface Ni(111) qui avait été établie à partir des résultats STM, une campagne d'expériences de diffraction sur la ligne de lumière ALOISA à ELETTRA a été menée.

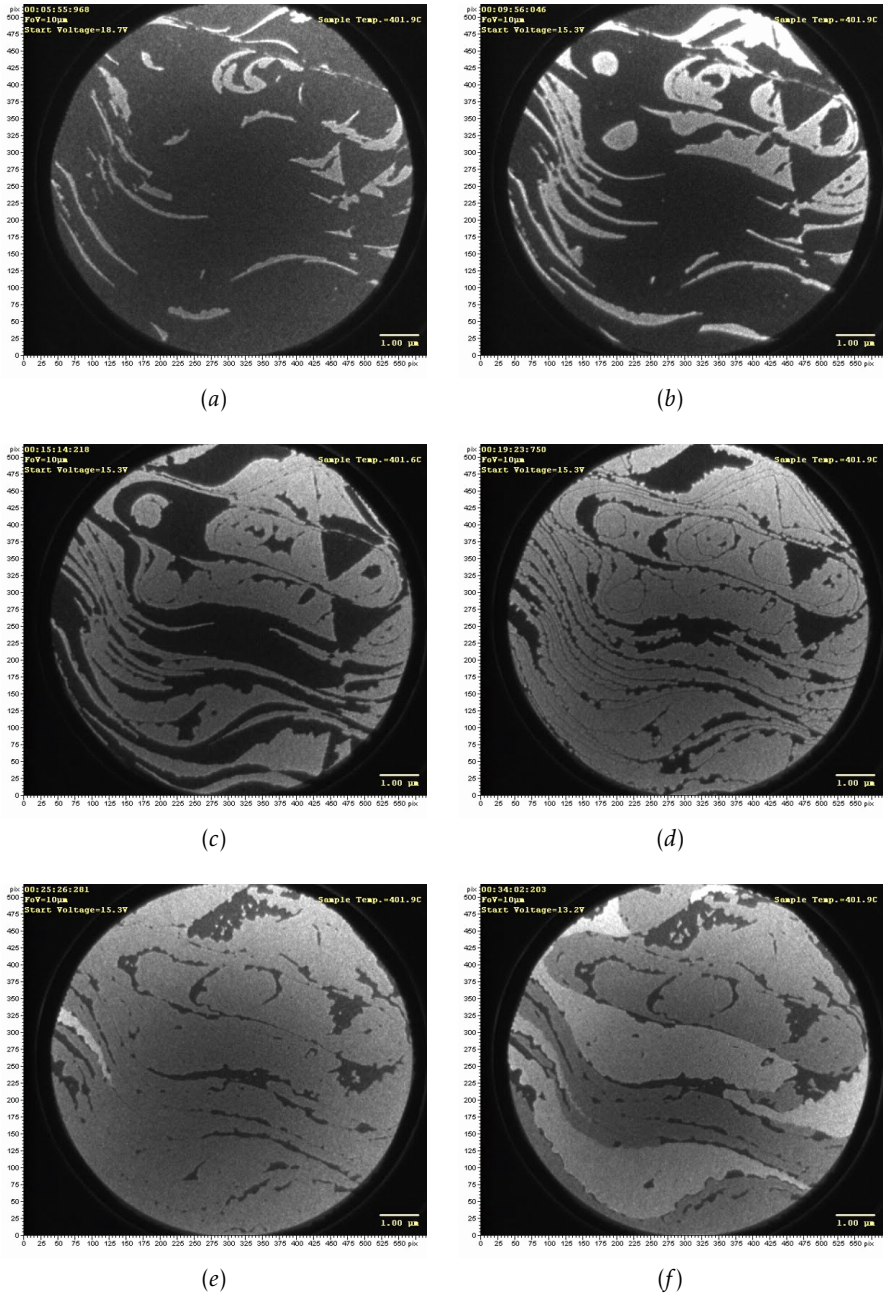


FIGURE 3.24 – Images LEEM de diamètre 10 μm lors d'un dépôt à environ 700 K. Les parties sombres des images correspondent au nickel nu, les parties claires aux bandes d'argent.

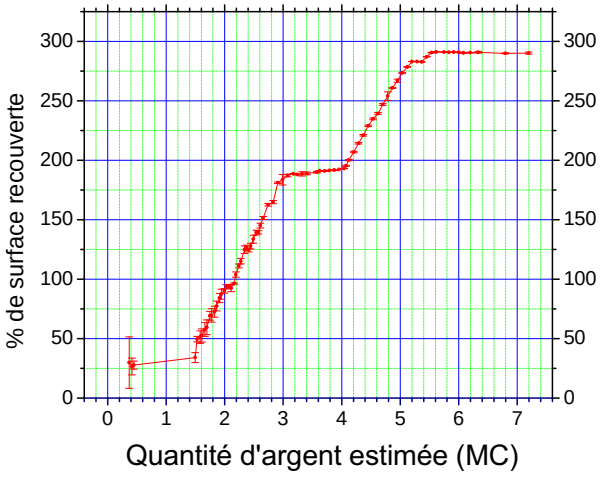


FIGURE 3.25 – Pourcentage de surface de nickel recouverte en fonction de la quantité d'argent déposée lors d'un dépôt à 700 K.

a) Préparation des échantillons

La surface Ni(111) a été préparée en effectuant des cycles de bombardement-recuit. L'abscence de polluants à la surface a été vérifiée par XPS et son bon état cristallin par RHEED.

Quatre dépôts à température ambiante de 8, 12, 20 et 40 minutes ont été effectués, suivis de recuits à 550 K et 700 K.

b) Taux de recouvrement : dosage au CO

Afin d'estimer la proportion de surface recouverte par l'argent, un dosage au CO a été effectué. Ce procédé consiste à saturer la surface en monoxyde de carbone, lequel a la propriété de former des liaisons avec le nickel mais pas avec l'argent. Des spectres XPS sont ensuite recueillis, l'intégrale des pics de carbone et d'oxygène dus au CO étant proportionnelle à la quantité de surface de nickel nu.

A partir des résultats du dosage, reportés dans le Tableau 3.5, différentes hypothèses peuvent être émises sur la quantité d'argent déposée. Ces hypothèses se basent sur une croissance en monocouche (hyp. (*a*)), en bicouche (hyp. (*b*)) et sur les résultats de la littérature (hyp. (*c*)).

En effet, les résultats du dosage au CO peuvent être comparés à ceux obtenus par Shapiro *et al.* en 1988. [14] Le graphique de la Figure 3.26 représente la proportion

14. SHAPIRO et al., *Phys. Rev. B* 37, 3996 (1988).

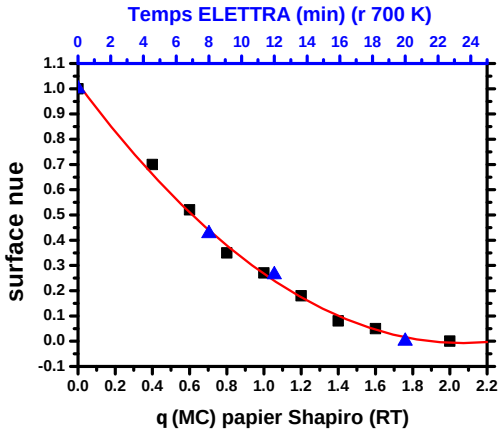


FIGURE 3.26 – Proportion de surface de nickel nue en fonction de la quantité d'argent déposée (en MC), déterminée par un dosage au CO. Les carrés noirs proviennent de la référence Shapiro *et al.* Phys. Rev. B **37**, 3996 (1988), les triangles bleus des résultats des mesures XPS sur ALOISA.

de surface de nickel nu en fonction de la quantité d'argent déposée, exprimée en monocouche, comme proposé par cette référence. Les mesures effectuées sur nos échantillons ont été comparées à ces données et on peut voir que les deux séries de mesures suivent la même tendance. Par ailleurs, on constate que la croissance de l'argent sur la surface n'est pas couche par couche. D'après cette hypothèse, la surface est complètement recouverte pour une quantité d'argent équivalente à 2 MC déposée sur la surface.

durée	surface	Quantité d'argent (en MC)		
du dépôt (min)	Ni nu (%)	(*a*) monocouche	(*b*) bicouche	(*c*) Shapiro *et al.*
8 min	43	0,57	1,14	0,7
12 min	26	0,74	1,48	1,15
20 min	0	1,42	2,84	1,8
40 min	0	2,84	5,68	3,6

TABLE 3.5 – Quantité d'argent exprimée en monocouche pour les quatre durées de dépôt suivant une hypothèse de croissance couche par couche, en bicouche jusqu'au recouvrement complet ou suivant la comparaison aux données de la littérature.

c) Diffraction des RX en incidence rasante

Les mesures GIXD ont été effectuées pour deux dépôts d'argent sur la surface Ni(111), l'un d'une durée de 8 minutes et l'autre d'une durée de 20 minutes et après recuit à 700 K. L'intensité diffractée a été recueillie le long de deux tiges de reconstruction et comparée à des simulations QMD. Nous avons observé expérimentalement une rotation de la couche d'argent d'environ 2°, la surstructure choisie pour les simulations a donc été la $(\sqrt{52} \times \sqrt{52})R13{,}9°$, avec $N_{Ag} = 39$ et $\alpha = 2,2°$ (cf paragraphe 3.2).

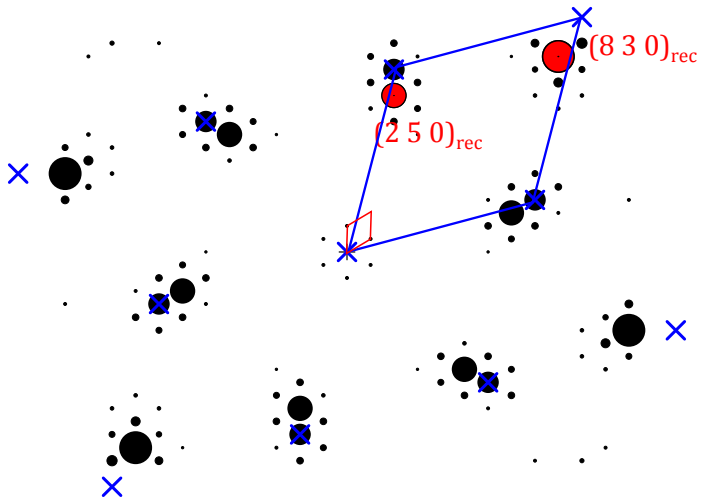
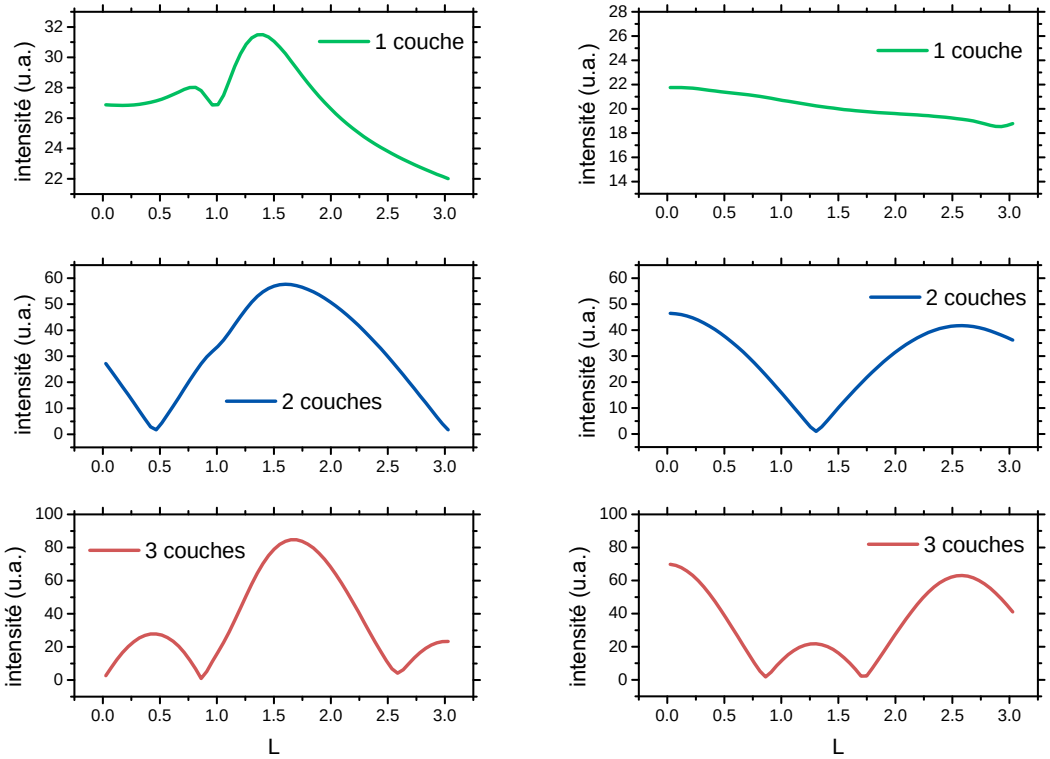


FIGURE 3.27 – Représentation des facteurs de structure calculés dans le plan (l=0).

La Figure 3.27 représente les facteurs de structures calculés dans le plan $(h\ k\ 0)$ pour une bicouche d'argent adsorbée sur la surface Ni(111), dans le cas d'une reconstruction $(\sqrt{52} \times \sqrt{52})R13{,}9°$ (avec $N_{Ag} = 39$ et $\alpha = 2,2°$) après relaxation du système par QMD. Cette représentation correspond en fait à ce que l'on peut obtenir par LEED pour une certaine énergie. Cette figure permet d'identifier la position des tiges de reconstruction étudiées ici. Selon la base du réseau de la reconstruction, identifié en rouge sur la figure, les coordonnées des deux tiges étudiées sont $(2\ 5\ l)$ et $(8\ 3\ l)$. Pour ces deux tiges, les facteurs de structure ont été extraits des simulations pour une monocouche, une bicouche et une tricouche d'argent adsorbées. Ces résultats sont présentés Figure 3.28. On constate que la forme du signal diffracté est très différente suivant l'épaisseur de la couche d'argent, ce qui va faciliter l'interprétation des données GIXD.

La Figure 3.29 correspond aux mesures GIXD effectuées après un dépôt d'argent d'une durée de 8 minutes suivi d'un recuit à 700 K. A partir de ces résultats, les simulations effectuées montrent une correspondance très convaincante avec le signal



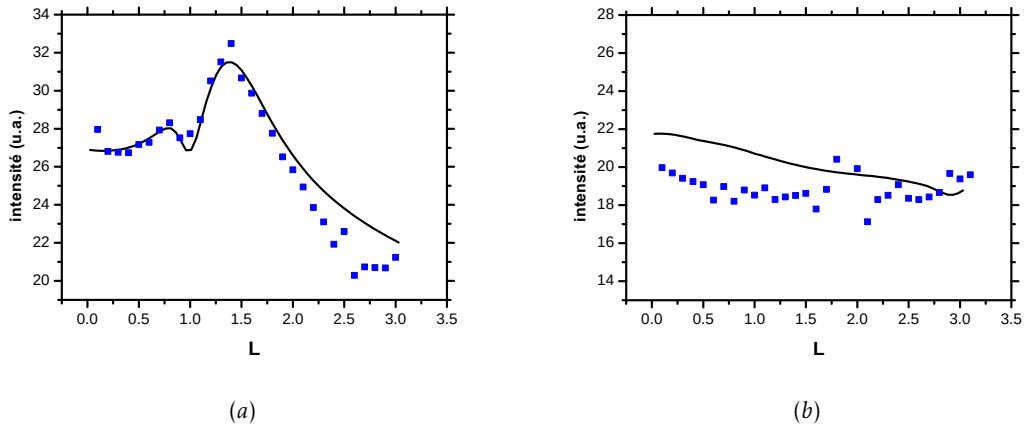
(*a*) tige (2 5 *l*) (*b*) tige (8 3 *l*)

FIGURE 3.28 – Facteurs de structure calculés suivant les tiges de diffusion (*a*) (2 5 *l*) et (*b*) (8 3 *l*).

engendré par une monocouche d'argent. C'est donc l'hypothèse (*a*) d'une croissance couche par couche qui semble être vérifiée par cette analyse, et la quantité d'argent déposée serait d'environ 0,6 MC si on se réfère au résultat du dosage par CO.

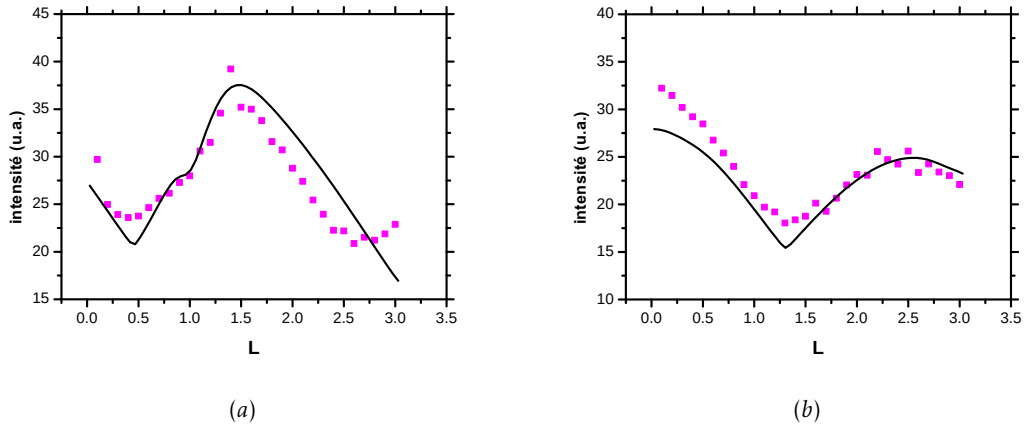
La Figure 3.30 montre les résultats expérimentaux pour un dépôt de 20 minutes d'argent. D'après le dosage au CO, la surface est complètement recouverte après ce dépôt. A partir des simulations, les facteurs de structure peuvent être calculés pour des proportions différentes de chaque épaisseur d'argent, de une à trois monocouches. La meilleure correspondance entre les données expérimentales et les simulations est obtenue pour une proportion de 30% de surface bicouche et de 70% de surface monocouche. On aurait donc déposé 1,3 MC. La quantité d'argent estimée à partir du dosage au CO pour l'hypothèse d'une croissance couche par couche est de 1,42 MC (cf Tableau 3.5). Cette hypothèse est donc à nouveau privilégiée ici.

Les résultats de diffraction sont cohérents avec l'hypothèse que la première couche d'argent croît avant la seconde, même après recuit à 700 K. Ces résultats



(*a*) (*b*)

FIGURE 3.29 – Facteurs de structure suivant les tiges de diffusion (*a*) (2 5 *l*) et (*b*) (8 3 *l*) pour un dépôt d'argent de 8 minutes. Les points représentent les données expérimentales, les traits pleins les simulations QMD pour une monocouche d'argent sur une surface Ni(111), reconstruite $(\sqrt{52} \times \sqrt{52})R13.9°$.



(*a*) (*b*)

FIGURE 3.30 – Facteurs de structure suivant les tiges de diffusion (*a*) (2 5 *l*) et (*b*) (8 3 *l*) pour un dépôt d'argent de 20 minutes . Les points représentent les données expérimentales, les traits pleins les simulations QMD pour 0,7 monocouche et 0,3 bicouche d'argent sur une surface Ni(111) reconstruite $(\sqrt{52} \times \sqrt{52})R13{,}9°$.

sont en contradiction avec les résultats de l'étude STM effectuée précédemment. Cet aspect sera repris lors de la synthèse effectuée à la fin de cette partie.

d) Diffraction de photoélectrons

Des mesures XPD ont été effectuées sur la surface Ni(111) propre, après dépôt de 12 minutes, 20 minutes et 40 minutes d'argent et recuit à 700 K. Les données ont été collectées sur les pics de photoémission Ni 3p et Ag 3d5/2 pour des énergies de photons respectivement de 600 eV et 900 eV. Dans les deux cas l'énergie cinétique des électrons était de 521 eV, les distributions angulaires observées peuvent donc être interprétées en terme de diffusion à l'avant (*forward scattering*) par les atomes voisins. Les mesures montrées ici ont été obtenues après correction du bruit de fond.

Les mesures XPD permettent de déterminer par des balayages azimutaux les relations d'épitaxie entre le substrat et l'adsorbat ainsi que le nombre de couches d'adsorbat par des balayages polaires dans des directions cristallographiques de haute symétrie.

Epaisseur de la couche d'argent

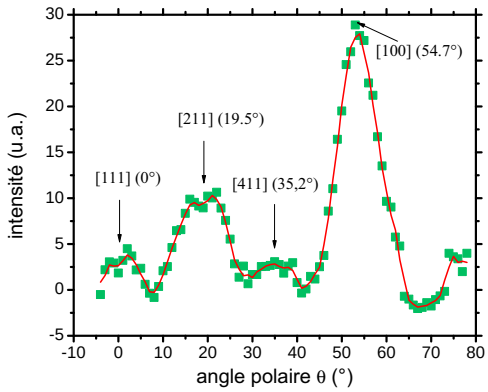


FIGURE 3.31 – Mesure XPD en balayage polaire parallèlement au plan (0 1 $\bar{1}$) sur le pic Ag3d5/2 après dépôt de 40 minutes d'argent et recuit à 700 K.

Un exemple de balayage polaire sur le pic Ag 3d5/2, dans l'azimuth $\langle \bar{2}\ 1\ 1 \rangle$, obtenu après un dépôt de 40 minutes d'argent et recuit à 700 K est montré sur la Figure 3.31. Avec l'aide de la Figure 2.17, on peut attribuer le pic à 54,7° dans la direction [100] aux atomes de la deuxième couche déposée, le pic à 19,5° dans la direction [211] aux atomes de la troisième couche et la présence d'un pic à la normale, dans la direction [111] révèle la présence d'une quatrième couche, de même pour le pic visible à 35,2°, dans la direction [411]. Les résultats GIXD, qui privilégient l'hypothèse d'une croissance couche par couche jusqu'au dépôt de 20 minutes, indiquent que la quantité d'argent déposée lors du dépôt d'une durée de 40 minutes est de l'ordre de 2,8 MC. La signature d'une quatrième couche d'argent sur la surface pour ce dépôt indique donc que la surface n'est pas uniformément recouverte

mais présente des régions recouvertes par quatre couches d'argent après le recuit à 700 K.

Relation d'épitaxie

Les travaux de Ito *et al.* et Umezawa *et al.*,[15] dédiés à l'étude par TOF-ICISS du système à partir de 3 MC, concluent à l'existence de deux relations d'épitaxie Ag[11$\bar{2}$] ‖ Ni[11$\bar{2}$] et Ag[$\bar{1}\bar{1}$2] ‖ Ni[11$\bar{2}$], qui coexistent entre 200 et 300 K. L'évolution du système avec l'augmentation de la température conduit la couche d'argent à avoir un empilement inversé par rapport au substrat à partir de 500 K.

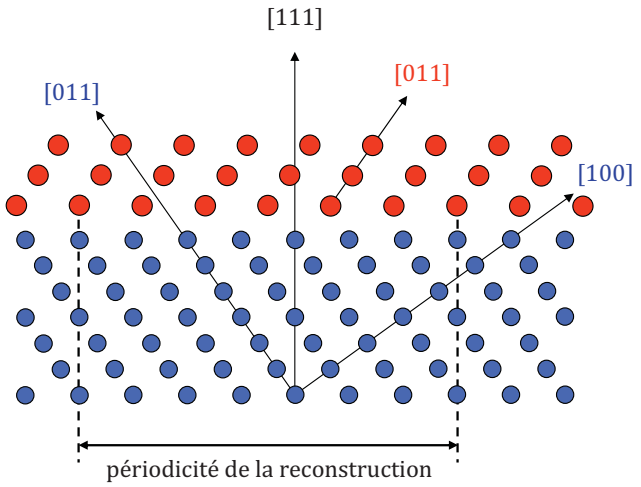


FIGURE 3.32 – Illustration de la structure de trois couches d'argent adsorbées sur le substrat Ni(111) suivant le plan (0 1 $\bar{1}$).

La Figure 3.33 montre plusieurs balayages azimutaux obtenus sur la surface de nickel propre (sur le pic Ni 3p) et après dépôt de 12, 20 et 40 minutes d'argent (sur le pic Ag 3d5/2). Pour le nickel, on indentifie le signal provenant des directions denses ⟨1 0 0⟩ et ⟨0 1 1⟩ par les pics principaux. Les balayages effectués après dépôt d'argent de 40 minutes montrent une inversion de ces pics. Cette inversion caractérise le renversement de la séquence de l'empilement ABC des plans d'argent (111) par rapport à celui du substrat, comme illustré Figure 3.32, c'est-à-dire que la relation d'épitaxie est la suivante : Ag[$\bar{1}\bar{1}$2] ‖ Ni[11$\bar{2}$]. Cette structure obtenue pour une couche d'argent d'une épaisseur minimale de trois monocouches, correspond à celle observée par Ito *et al.* et Umezawa *et al.*.

15. Ito et al., *Applied Surface Science* 130-132, 497–500 (1998) ; Umezawa et al., *Applied Surface Science* 219, 102–106 (2003) ; Umezawa, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section*

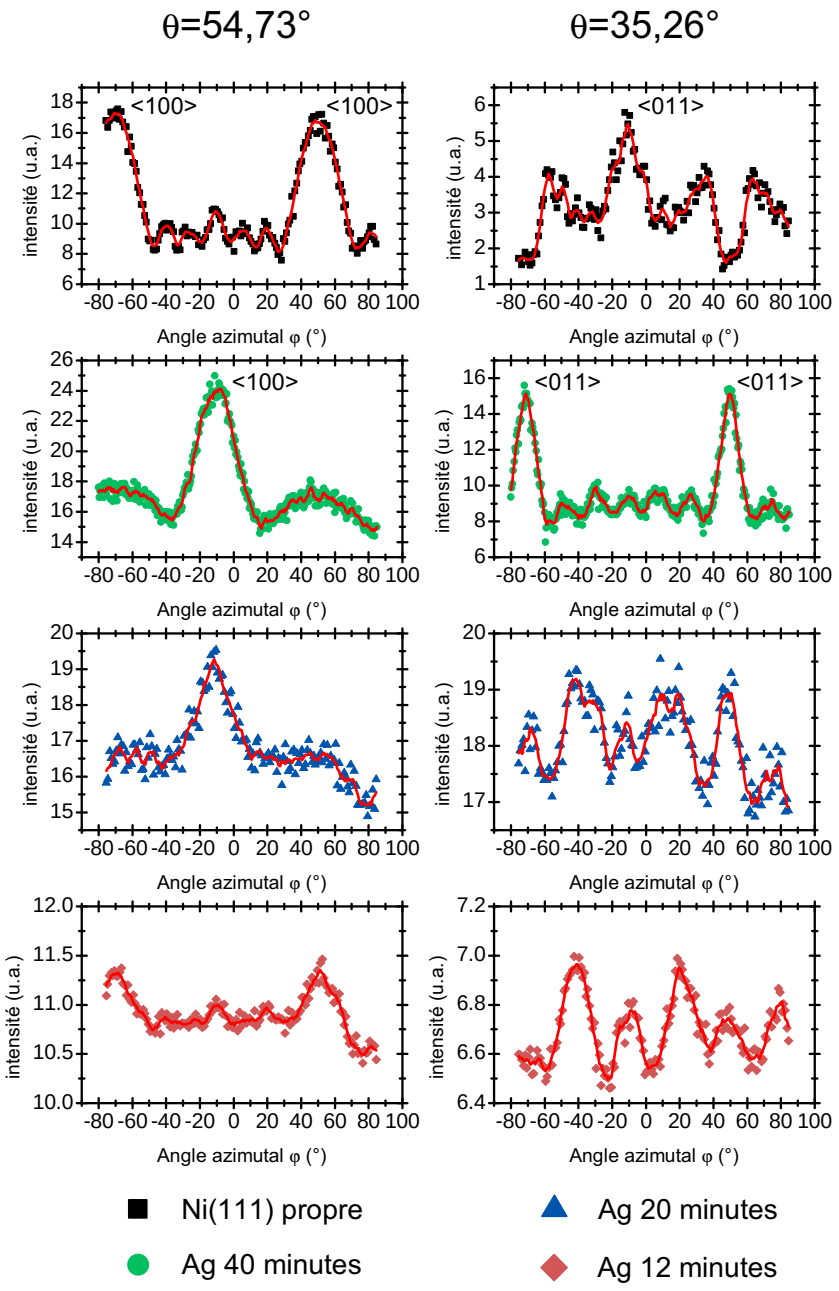


FIGURE 3.33 – Balayages XPD azimutaux pour des valeurs d'angle polaire de 54,73° et 35,26° sur la surface Ni(111) nue et après dépôt de 12 minutes, 20 minutes et 40 minutes d'argent et recuit à 700 K. Les mesures ont été effectuées sur le pic Ni 3p pour la surface propre et sur le pic Ag 3d5/2 après dépôt.

3.3.4 Synthèse

L'objectif de l'étude de la croissance de l'argent sur la surface Ni(111) à l'échelle mésoscopique était de trancher sur les contradictions observées dans la littérature.

Les résultats de l'étude expérimentale du mode de croissance de l'argent sur la surface Ni(111) montrent aussi des contradictions. En effet, l'étude STM conclut à la formation préférentielle d'une couche d'argent de 3 Å sur la surface, interprétée comme étant une bicouche d'argent. Dans la littérature, cette couche de 3 Å est observée dès la température ambiante. Dans notre cas, sûrement à cause de la persistance de défauts ou d'une faible pollution à la surface, la morphologie observée dépend fortement de la température. A température ambiante, on observe la formation d'îlots d'argent répartis de façon homogène sur la surface. Après un premier recuit à 525 K, on observe une décoration des bords de marches de nickel avec des bandes d'une vingtaine de nanomètres de large ainsi que d'objets de la même largeur répartis sur les terrasses les plus larges. Ces objets et l'argent en bord de marche ont une hauteur de 3 Å. Par ailleurs, on observe la formation d'îlots de forme très majoritairement triangulaire d'une hauteur apparente de 1 Å. Ces triangles ont été interprétés comme étant des monocouches d'argent. Après un second recuit à 700 K, la morphologie de la surface change et l'argent forme de larges bandes de 3 Å d'épaisseur recouvrant les terrasses de nickel. L'observation effectuée par LEEM à ce stade montre l'existence de fronts de croissance de largeur supérieure à 1 μm. C'est à partir de ces résultats que nous avons conclu à la formation préférentielle de bicouches d'argent sur la surface Ni(111), hypothèse qui avait par ailleurs été déjà établie dans la littérature. [16] Cependant, des résultats de GIXD effectués indépendamment montrent que la première couche d'argent croît avant la seconde sur la surface, contredisant les résulats STM. Au-delà de 2 MC, la couche d'argent formée suit un empilement différent de celui du substrat de nickel, conformément aux résultats de la littérature. [17]

3.4 Conclusion

L'ordre à l'échelle atomique et mésoscopique de l'argent sur la surface Ni(111) a été étudié par de multiples techniques expérimentales (STM, LEEM, PEEM, LEED, GIXD, XPD, XPS, AES) et par des simulations QMD.

L'étude STM de la croissance de l'argent sur la surface Ni(111) jusqu'à une quantité d'argent déposée équivalente à 2 MC montre une formation préférentielle d'îlots bicouches. Des résultats GIXD effectués dans d'autres conditions expérimentales montrent quant à eux que la première couche d'argent croît avant la seconde. Les résultats expérimentaux ne nous ont donc pas permis de conclure sur

B : Beam Interactions with Materials and Atoms 266, 1892–1896 (2008).

16. Mróz et Jankowski, *Surface Science* 322, 133–139 (1995).

17. Ito et al., *Applied Surface Science* 130-132, 497–500 (1998) ; Umezawa et al., *Applied Surface Science* 219, 102–106 (2003) ; Umezawa, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 266, 1892–1896 (2008).

le mode de croissance de l'argent sur la surface Ni(111). Une hypothèse sur les différences observées peut toutefois être proposée : les surfaces cristallines de nickel sont connues pour être très réactives et la présence ou non de polluant à la surface a sans doute une influence sur son évolution après dépôt.

L'étude de la structure atomique de la surface a montré l'existence d'une transition de phase entre une reconstruction (7×7) colinéaire observée jusqu'à une certaine température et une reconstruction tournée, c'est-à-dire une rotation de la couche d'argent de quelques degrés sur la surface du substrat. La température de transition dépend de l'échantillon, probablement de la densité et de l'orientation des marches. Des simulations QMD ont permis de comparer énergétiquement différentes structures colinéaires et tournées et ont montré que trois reconstructions tournées, avec des angles entre les réseaux d'argent et de nickel de 1°, 2,2° et 3,5° étaient plus favorables que la reconstruction (7×7) colinéaire et quasiment dégénérées en énergie. Ce dernier point est d'ailleurs conforté par les observations expérimentales puisque au moins deux d'entre elles ont été obtenues. Nous avons ici un exemple très simple d'une couche de métal (111) sur un substrat métallique (111) sans interdiffusion, qui peut être considéré comme modèle pour l'étude de ce type de phénomène.

Chapitre 4

Facettage d'une surface vicinale de nickel induit par dépôt d'argent

4.1 Présentation du système 114
4.1.1 La surface Ni(322) 114
4.1.2 Dépôts d'argent à température ambiante 118
4.1.3 Traitements thermiques 119
4.2 Influence du traitement thermique sur le facettage 123
4.2.1 Recuits rapides 123
4.2.2 Evolution avec la durée du recuit 132
4.2.3 Recuit de longue durée : STM et GIXD 136
4.2.4 Conclusion 142
4.3 Reconstruction sur les facettes (211) 143
4.3.1 La facette (211) 143
4.3.2 Résultats expérimentaux 145
4.3.3 Modélisation de la reconstruction 147
4.3.4 Discussion 156
4.4 Conclusion 156

Après l'étude de la croissance de l'argent sur la surface Ni(111), suivra dans ce chapitre celle de l'influence d'un dépôt d'argent sur une surface vicinale de nickel, en l'occurence la surface Ni(322).

Le système Ag/Ni(322) s'est avéré très dépendant des conditions de préparation. Une étude approfondie de l'évolution morphologique de la surface en fonction de la quantité d'argent déposée, ainsi que de la température et de la durée du traitement thermique a donc été effectuée par STM et GIXD.

Par ailleurs, l'analyse des relaxations atomiques à la surface et dans le volume est primordiale à la compréhension du système. La reconstruction de surface induite par l'argent sur la surface de nickel a donc fait l'objet d'une étude GIXD et QMD.

Dans un premier temps, le système Ag/Ni(322) et les outils pour interpréter les données de diffraction seront présentés. L'influence du traitement thermique et de la quantité d'argent déposée sur la morphologie de la surface sera ensuite développée, suivie par l'étude de la reconstruction de surface induite par l'argent.

4.1 Présentation du système

4.1.1 La surface Ni(322)

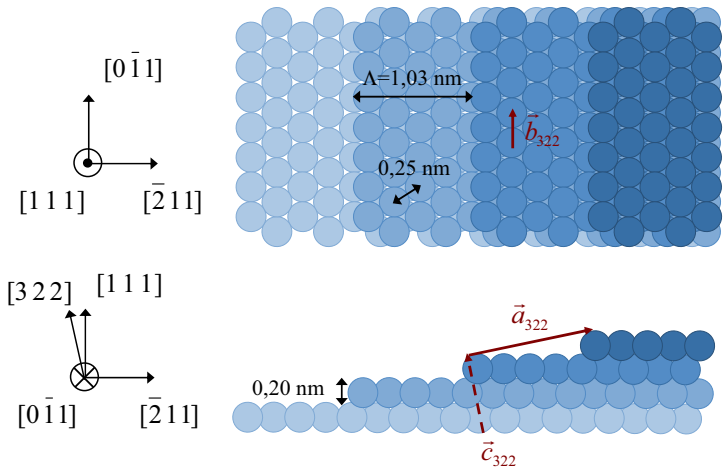


FIGURE 4.1 – Représentation schématique de la surface Ni(322).

La surface Ni(322) est une surface vicinale de Ni(111), qui est stable dans tous les domaines de températures étudiées, c'est-à-dire qu'elle ne forme pas spontanément de facettes. L'angle de désorientation de la normale à la surface par rapport à la direction [111] est de 11,42°. La surface est composée d'une succession de marches (100) monoatomiques de hauteur 2,03 Å et de terrasses (111) de largeur 1,03 nm. Le même échantillon Ni(322) monocristallin a été utilisé lors de toutes

les expériences. La surface a été préparée par des cycles de bombardement-recuit selon la procédure développée au paragraphe 2.1.2. La propreté de la surface a été vérifiée par AES notamment lors des expérience STM et son bon état cristallin par LEED et GIXD.

Une représentation schématique de la surface Ni(322) est montrée en Figure 4.1. Sur ce schéma peuvent être observées des terrasses de nickel de largeur 1,03 nm, correpondant à $4+2/3$ rangées d'atomes séparées par des marches (100). Les directions cristallographiques parallèles et perpendiculaires aux marches sont aussi indiquées sur la figure.

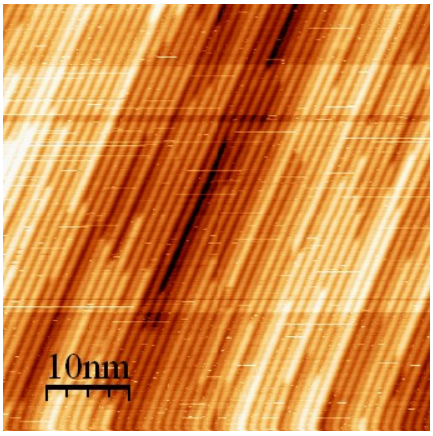


FIGURE 4.2 – Image STM $(50\times50)\text{nm}^2$ de la surface Ni(322).

Une image STM de la surface propre est proposée en Figure 4.2. Sur cette image la direction des marches peut être identifiée. Les mesures effectuées ont donné une largeur de 1 nm pour les terrasses de nickel, à comparer au 1,03 nm attendus. La régularité des marches de la surface est remarquable. Par ailleurs, une variation de contraste est aussi constatée dans le sens perpendiculaire aux bords de marches. Ceci est la conséquence de l'existence de marches secondaires sur la surface, phénomène souvent observable sur les surfaces vicinales [1] et illustré Figure 4.3.

La Figure 4.3 illustre les marches secondaires qui sont dues à la présence d'une rangée de nickel supplémentaire sur plusieurs terrasses successives, ce qui va créer des crans et générer localement une variation de hauteur. Aussi, si la moyenne de l'image est plane, ces rangées supplémentaires vont apparaître plus hautes et donc plus claires. Ces défauts sur la surface sont peu nombreux et ne sont absolument pas gênants pour la suite des expériences. La clarté avec laquelle ils apparaissent sur la Figure 4.2 confirme la propreté de la surface et la bonne résolution de l'image STM.

Les données expérimentale de GIXD ont été enregistrées en utilisant une base orthogonale représentée Figure 4.1 et définie par les vecteurs suivants :

1. LE GOFF, (1999).

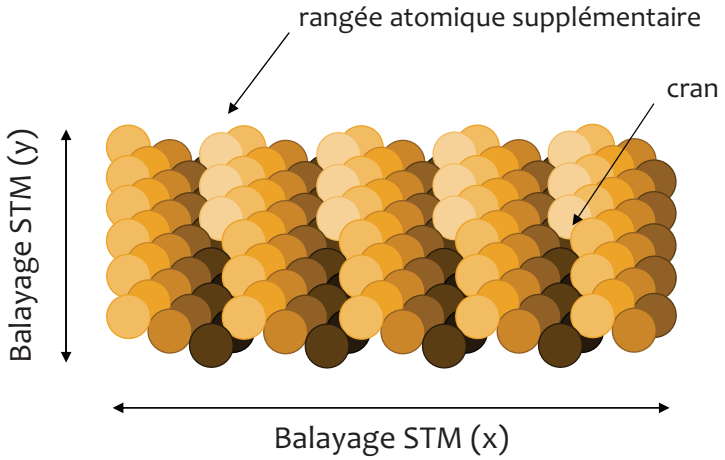


FIGURE 4.3 – Illustration du phénomène de marches secondaires sur une surface vicinale d'orientation (322). Les niveaux de couleur représentent ce qui est obtenu sur une image STM (lorsque l'image est remise à plat).

$$\boldsymbol{a}_{322} = \frac{1}{2}[\bar{4}\ 3\ 3] \quad \boldsymbol{b}_{322} = \tfrac{1}{2}[0\ \bar{1}\ 1] \quad \boldsymbol{c}_{322} = [3\ 2\ 2] \tag{4.1}$$

Ce choix implique que $\boldsymbol{a}_{322}$ soit perpendiculaire aux marches et que sa norme corresponde à la période Λ, que $\boldsymbol{b}_{322}$ soit parallèle aux marches, son module correspondant à la distance interatomique du nickel et que $\boldsymbol{c}_{322}$ soit normal à la surface. Les normes des vecteurs de base du réseau réel et du réseau réciproque sont alors égales à :

$$\begin{array}{rclrcl} a_{322} & = & 10,270\ \text{Å} & a^*_{322} & = & 0,612\ \text{Å}^{-1} \\ b_{322} & = & 2,492\ \text{Å} & b^*_{322} & = & 2,522\ \text{Å}^{-1} \\ c_{322} & = & 14,530\ \text{Å} & c^*_{322} & = & 0,432\ \text{Å}^{-1} \end{array} \tag{4.2}$$

Effectuée dans cette base, une carte de l'espace réciproque $(h\ 2\ l)_{322}$ de la surface Ni(322) mesurée par GIXD est montrée Figure 4.4 (*a*). Cette carte est obtenue à partir d'une série de balayages en fonction de h, pour différentes valeurs de l à k constant. Au vu du choix de la base, elle correspond à une coupe de l'espace réciproque perpendiculairement aux bords de marches. L'échelle de couleur de la carte de l'espace réciproque dépend de l'intensité diffractée, en échelle logarithmique. Sur cette carte, et sur la représentation schématique qui en a été faite Figure 4.4 (*b*), deux pics de Bragg très intenses aux coordonnées $(\bar{4}\ 2\ 6)_{322}$ et $(1\ 2\ 7)_{322}$ peuvent être identifiés. Sur la Figure 4.4 (*d*) a été représentée une coupe du réseau réciproque d'un cristal cfc perpendiculairement à la direction $[0\ \bar{1}\ 1]$ et passant par le nœud $(0\ \bar{2}\ 2)$, la zone de l'espace réciproque correspondant à la carte expérimentale étant représentée en pointillés bleus. Les directions [1 1 1], [3 2 2] et [2 1 1] sont

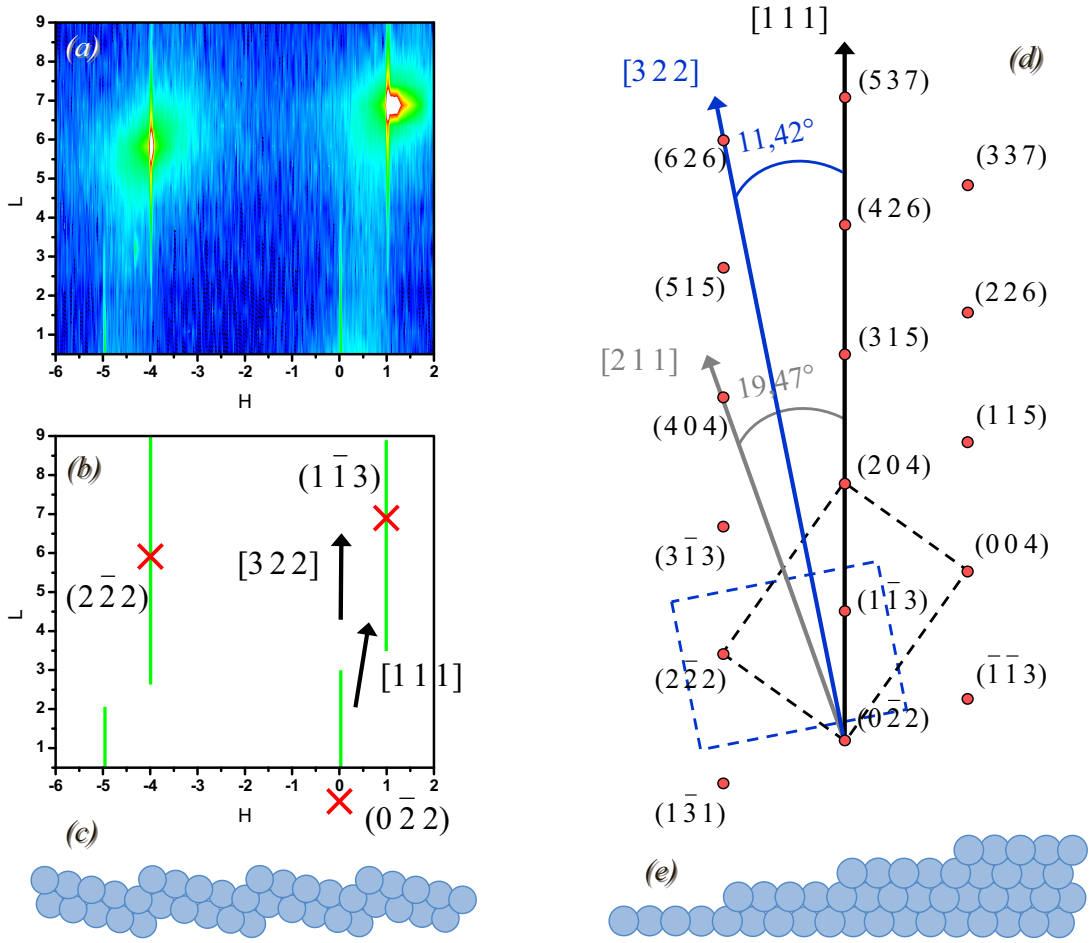


FIGURE 4.4 – (*a*) Carte GIXD de l'espace réciproque $(h\ 2\ l)_{322}$ de la surface Ni(322) propre en échelle logarithmique sur laquelle deux pics de Bragg et quatre tiges de troncature sont identifiables ; (*b*) représentation schématique de la carte (*a*) ; (*c*) orientation de la surface Ni(322) correspondant à (*a*) et (*b*) ; (*d*) représentation d'une coupe du réseau réciproque d'un cristal cfc normale à la direction $[0\ \bar{1}\ 1]$ et passant par le nœud $(0\ \bar{2}\ 2)$. La région correspondant au cas d'une surface (322) et plus spécifiquement à la carte (*a*) est représentée en pointillés bleus, la maille cubique utilisée classiquement étant en pointillés noirs. La comparaison entre ce schéma et la carte (*a*) permet d'indexer les nœuds de Bragg, comme montré sur le schéma (*b*) ; (*e*) orientation de la surface Ni(322) correspondant au schéma (*d*).

aussi représentées par des flèches sur ce schéma. Cette représentation permet une indexation rapide des nœuds de Bragg sur la carte expérimentale, indexation reportée sur la schéma (*b*). Les deux nœuds identifiables sur la carte aux coordonnées $(\bar{4}\ 2\ 6)_{322}$ et $(1\ 2\ 7)_{322}$ correspondent aux nœuds $(2\ \bar{2}\ 2)$ et $(1\ \bar{1}\ 3)$ dans la notation habituelle du système cubique. D'une façon générale, on utilisera la matrice de transformation suivante entre la notation habituelle et la notation dans la base (322) :

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{cfc} = \frac{1}{17} \begin{pmatrix} \bar{4} & 0 & 3 \\ 3 & \bar{17} & 2 \\ 3 & 17 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{322} \tag{4.3}$$

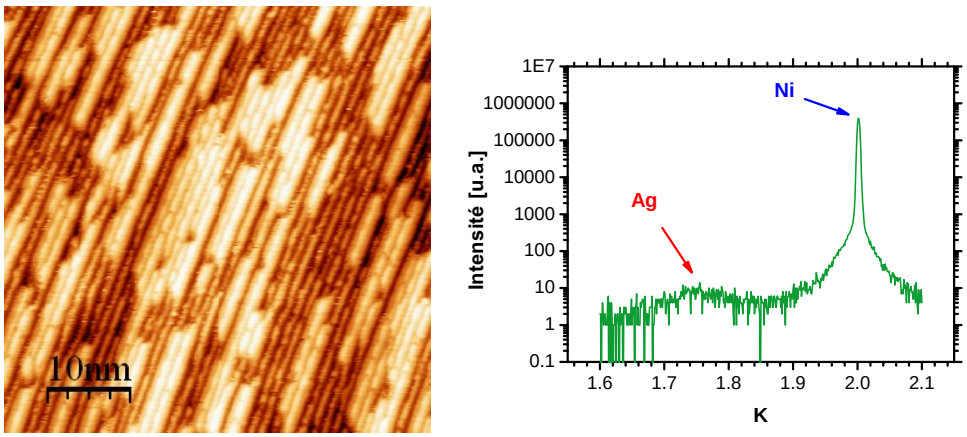
Les tiges de diffusion identifiables sur la carte de l'espace réciproque Figure 4.4 (*a*) sont engendrées par la surface (voir Chapitre 2). Ces tiges sont perpendiculaires à la surface et passent par les nœuds du réseau réciproque. Dans la base (322), les tiges de la surface Ni(322) sont parallèles à la direction l, comme le montre cette même figure. L'angle de coupe de l'échantillon correspond donc bien à la surface (322). Par ailleurs, la finesse de ces tiges témoigne du bon état cristallin et de la faible rugosité de la surface.

4.1.2 Dépôts d'argent à température ambiante

Après dépôt d'argent à température ambiante dans des quantités inférieures à la monocouche, celui-ci s'adsorbe sur les terrasses du substrat Ni(322). Une image STM de la surface après dépôt de l'équivalent de 0,6 MC d'argent est proposée Figure 4.5 (*a*), où l'argent correspond aux parties claires de l'image. A cette température, l'argent suit les terrasses de nickel, de 1 nm de large, sans modifier la morphologie de la surface. Dès cette température se forme une reconstruction sur les parties de surface recouvertes d'argent. En effet, on peut voir sur l'image des modulations de hauteur périodiques de la couche d'argent. Cette reconstruction de surface est due à la forte différence de paramètre de maille (16 %) entre l'argent et le nickel (cf. Chapitre 1).

Afin d'identifier le paramètre de maille de cette reconstruction par GIXD, un *balayage radial* sera systématiquement effectué, lequel consiste à balayer l'espace réciproque suivant k, à h nul et l quasi-nul. Ce balayage permet de déterminer la relaxation de la couche d'argent le long des bords de marches de nickel, c'est-à-dire parallèlement aux rangées denses. Dans l'exemple donné en Figure 4.5 (*b*), le pic d'intensité en $(0\ 2\ 0,2)_{322}$ correspond au pic de Bragg du nickel $(0\ 2\ 0)_{322}$, le signal vers $k = 1,75$ étant quant à lui dû à la présence de rangées d'argent. La largeur de ce pic montre que la taille des domaines ordonnés est petite à cette température, ce qui est par ailleurs confirmé par l'image STM.

Après dépôt, des recuits ont été effectués afin de favoriser la diffusion atomique. Ceci va donner lieu à différentes relaxations de la couche d'argent. En diffraction, le signal apparaîtra donc pour différentes valeurs de k, comme on le verra par la suite.



(*a*) (*b*)

FIGURE 4.5 – (*a*) image STM $(50 \times 50)\text{nm}^2$ de la surface Ni(322) après dépôt de 0,6 MC d'argent à température ambiante ; (*b*) intensité diffractée suivant $(0\ k\ 0,1)$ pour 0,3 MC d'argent à température ambiante.

4.1.3 Traitements thermiques

a) Les différents recuits

Différents traitements thermiques ont été réalisés sur la surface après dépôt d'argent. Dans la suite de ce chapitre, on désignera par :

- "rapides" les recuits qui consistent à chauffer l'échantillon pour arriver à la température voulue en quelques minutes (typiquement 10 minutes pour un recuit à 750 K). Lorsque cette température est atteinte, le chauffage est coupé et la redescente à température ambiante prend environ 25 minutes. Ces recuits ont été effectués à 450 K et 750 K.
- "longs" les recuits qui consistent à atteindre la température nominale de la même façon que pour les recuits rapides mais à maintenir cette fois l'échantillon à température pendant plusieurs dizaines de minutes (de 20 à 45 minutes). La surface a ainsi été recuite à 600 K.

b) Facettage de la surface

Quelle que soit sa température (comprise entre 450 K et 750 K) et sa durée, un recuit donne lieu à la formation de facettes sur la surface d'une façon quasi-systématique. Un exemple d'image STM d'une surface facettée après dépôt d'argent et recuit est montré en Figure 4.6. La surface est composée d'une succession de facettes de dimension nanométrique avec deux orientations différentes, on parle alors de structure en toit d'usine. La périodicité de la surface est alors modifiée puisqu'à partir d'une surface Ni(322) dont les marches sont espacées de 1,03 nm, on obtient après dépôt et recuit une surface dont la périodicité dépasse la dizaine

de nanomètres (environ 25 nm dans l'exemple présenté).

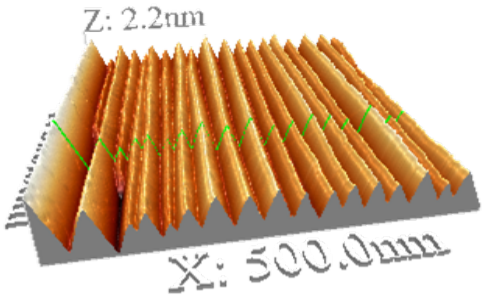


FIGURE 4.6 – Image STM (500 × 500) nm^2 de la surface Ni(322) facettée après dépôt d'argent et recuit.

c) Interprétation des données GIXD

Le facettes présentes sur la surface vont en modifier localement l'orientation, avec des répercussions dans l'espace réciproque. En effet, les surfaces formées par les facettes donnent lieu à de nouvelles tiges de diffusion dans la direction normale à celles-ci. Pour illustrer ce phénomène, nous avons choisi l'exemple de deux cartes de l'espace réciproque obtenues sur une surface facettée, après dépôt d'argent et recuit. La première (Figure 4.7) a été obtenue pour $k_{322} = 2$, correspondant au paramètre du nickel, la seconde (Figure 4.9) a été obtenue après avoir effectué un balayage radial et avoir identifié la valeur de k qui corresponde au paramètre de la reconstruction ($k_{322} = 1,77$ dans ce cas), comme indiqué précédemment (voir paragraphe 4.1.2).

La Figure 4.7 présente une carte de l'espace réciproque au paramètre du nickel obtenue après dépôt d'argent et recuit et un schéma représentant cette carte. Sur cet exemple, on voit deux tiges de diffusion issues des pics de Bragg et on remarque qu'il n'y a plus de tige dans la direction [3 2 2], contrairement au cas de la surface propre Figure 4.4. Cette carte correspond à une surface facettée, comme celle montrée sur l'image STM de la Figure 4.6. La présence de deux tiges de diffusion traduit le fait que la surface est maintenant composée de deux facettes. Les tiges étant perpendiculaires aux facettes, les mesures GIXD vont permettre de mesurer l'orientation de celles-ci, en mesurant les angles entre les tiges dans l'espace réciproque. Afin de déterminer précisément cette orientation, on procède à un balayage en h à la position anti-Bragg, c'est-à-dire entre deux pics de Bragg, à l'endroit de l'espace réciproque le plus sensible à la surface. Ces balayages, dont un exemple est proposé Figure 4.8, ont été généralement effectués en $k_{322} = 2$ et $l_{322} = 3,5$. On a alors la relation suivante entre α l'angle de désorientation de la facette formée par rapport

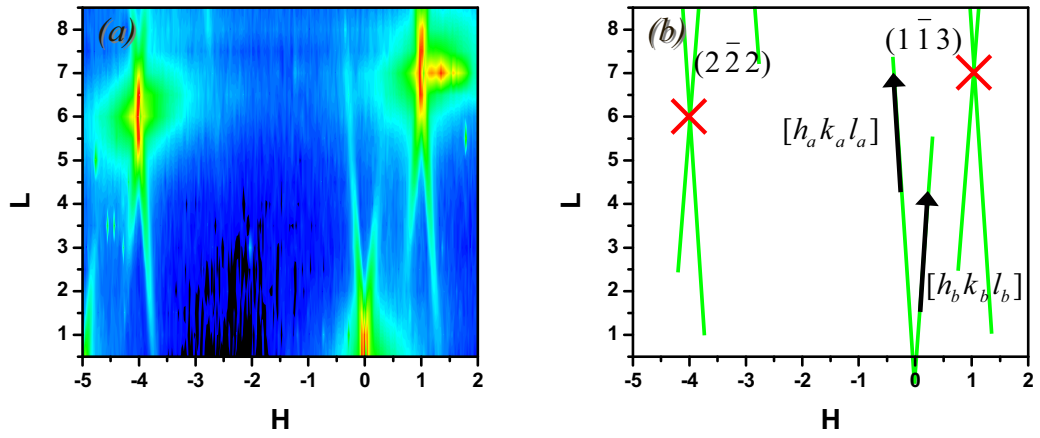


FIGURE 4.7 – (*a*) Carte de l'espace réciproque $(h\ 2\ l)_{322}$ de la surface Ni(322) après dépôt d'argent et recuit ; (*b*) Représentation schématique de la carte (*a*).

à la (111) et Δh la distance entre deux pics :

$$\alpha = tan^{-1}\left[(\Delta h - 1) \times \frac{a^*}{7c^*}\right] + 11,42° \tag{4.4}$$

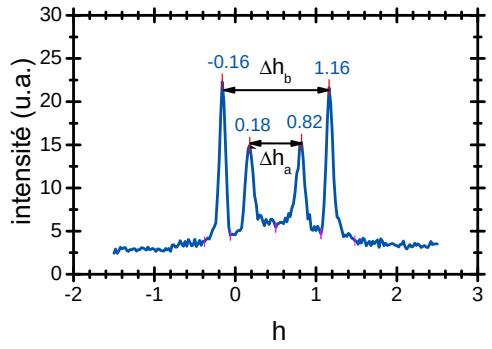


FIGURE 4.8 – Exemple de balayage en position anti-Bragg $(h\ 2\ 3,5)_{3}22$ correspondant à la carte de l'espace réciproque Figure 4.7.

A partir du balayage anti-Bragg montré en Figure 4.8, on peut ainsi déterminer les angles des facettes d'orientation $(h_a\ k_a\ l_a)$ et $(h_b\ k_b\ l_b)$. On mesure $\Delta h_a = 0,82 - 0,18 = 0,64$ et $\Delta h_b = 1,16 + 0,16 = 1,32$ soit des angles de facettes par rapport à la (111) égaux à $\alpha_a = 15,11°$ pour la facette d'orientation $(h_a\ k_a\ l_a)$ et $\alpha_b = 7,26°$ pour la facette d'orientation $(h_b\ k_b\ l_b)$. Les indices de Miller correpondants sont ensuite déduits en se reportant au Tableau 1.1. Ici, la facette (*a*) a une orientation proche d'une (5 3 3) et la facette (*b*) proche d'une (9 7 7).

Afin d'obtenir des informations sur la localisation de l'argent sur la surface, des cartes de l'espace réciproque sont effectuées à une valeur de k correspondant au signal de l'argent, plus précisément au paramètre de la reconstruction, déterminée par balayage radial. Il faut garder à l'esprit que ces cartes, dont un exemple est donné Figure 4.9, permettent seulement de déduire la localisation de l'argent ordonné. Dans l'exemple, les tiges de diffusion apparaissent seulement dans la direction $[h_a\ k_a\ l_a]$. L'argent est donc localisé sur les facettes d'orientation $(h_a\ k_a\ l_a)$.

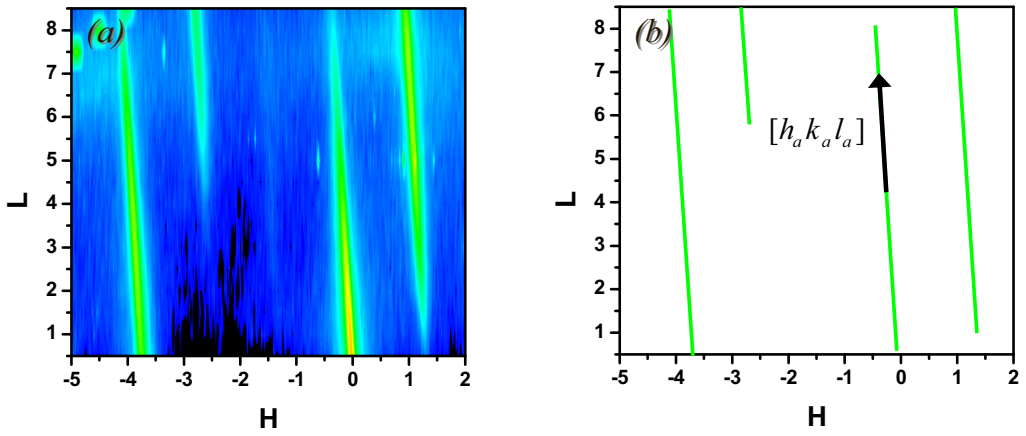


FIGURE 4.9 – (a) Carte de l'espace réciproque $(h\ 1,77\ l)_{322}$ de la surface Ni(322) après dépôt d'argent et recuit ; (b) Représentation schématique de la carte (a).

Dans l'exemple considéré dans ce paragraphe, on est en présence d'une surface facettée avec une succession de facettes $(h_a\ k_a\ l_a)$ recouvertes d'argent et de facettes $(h_b\ k_b\ l_b)$ de nickel nu. Une représentation schématique de la surface obtenue est montrée en Figure 4.10. Dans ce cas, la période des facettes L est un paramètre qu'il est difficile de déterminer par diffraction. En effet, la période des facettes pour ce système étant grande, le signal diffracté engendré par celle-ci est donc très proche des pics de Bragg. Comme en témoigne les cartes GIXD, la diffusion autour de ces pics est forte et il est de plus difficile de différencier le signal dû à la périodicité du système des tiges de diffusion engendrées par les facettes. Dans la suite de ce chapitre, les périodes ont été directement mesurées sur les images STM.

Pour illustrer l'interprétation des données GIXD pour une surface facettée, nous avons choisi ici de montrer des cartes $(h,\ l)_{322}$ de l'espace réciproque à k constant. Cependant, l'essentiel de l'information est contenu dans un seul balayage d'intensité diffractée en fonction de h à k et l constants, qui peut permettre de déterminer la présence et l'orientation des facettes, comme montré Figure 4.8 ; il est toutefois agréable d'avoir une cartographie complète sur laquelle on visualise les tiges de diffusion, ce qui permet par ailleurs de ne pas omettre une information. Par la suite, l'orientation des facettes sera déterminée par des balayages en h aux positions dites

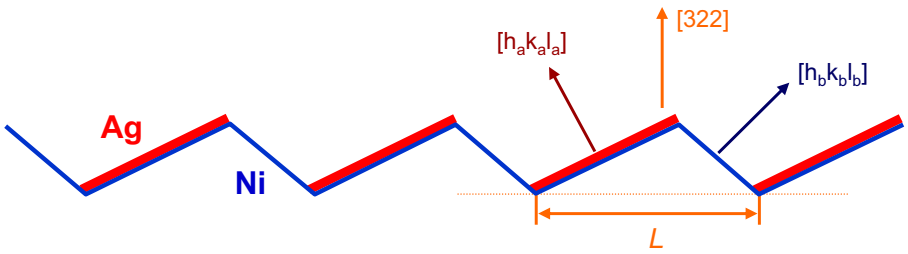


FIGURE 4.10 – Représentation schématique de la surface facettée formée d'une sucession de facettes (h_a k_a l_a) recouvertes d'argent et de facettes (h_b k_b l_b) de nickel nu, avec L la période des facettes.

anti-Bragg, mais ce sont pricipalement des cartes de l'espace réciproque qui seront montrées.

4.2 Influence du traitement thermique sur le facettage

Dans un premier temps, les traitements thermiques après dépôt d'argent ont été effectués en se basant sur le système Ag/Cu(322), *a priori* proche du système Ag/Ni(322), [2] soit des recuits rapides à la température de 600 K. Il s'est avéré que la morphologie de surface obtenue n'était pas reproductible après un tel traitement, sans doute parce que la précision du contrôle du recuit n'était pas suffisante. Le traitement thermique permettant d'obtenir des morphologies de surfaces reproductibles a donc fait l'objet d'une étude appronfondie.

Il faut toutefois rappeler ici que la mesure de la température est délicate sur de telles surfaces miroirs sous ultra-vide. La comparaison de deux expériences effectuées dans des enceintes différentes (cinq en l'occurence) peut parfois être hasardeuse puisque la localisation et les moyens de mesure de la température ont toutes les chances d'être différents. En recoupant les résultats expérimentaux, on parvient toutefois à comparer les expériences.

Quoi qu'il en soit, comme la suite de ce travail va le montrer, peut-être plus que la température atteinte, la durée du recuit s'est avérée être un facteur déterminant dans l'évolution de la structure de la surface.

4.2.1 Recuits rapides

Dans un premier temps, des recuits de courtes durées ont été effectués, suivant la procédure développée au paragraphe 4.1.3.

Les données GIXD de ce paragraphe ont été collectées sur la ligne de lumière BM32 de l'ESRF, les images STM à SOLEIL et au LURE (sur le même microscope).

2. GARREAU et al., *Phys. Rev. Lett.* 91, 116101 (2003) ; COATI et al., *Phys. Rev. B* 72, 115424 (2005).

a) Evolution en fonction de la température

Résultats STM

Les Figures 4.11 et 4.12 montrent l'évolution de la surface Ni(322) en fonction de la température de recuit, de 550 K à 950 K après dépôt de 0,6 MC d'argent. Pour chaque image de (a) à (h) sont représentées sur la figure l'image topographique et la dérivée de l'image, cette dernière pouvant donner des informations importantes sur les pentes des différentes régions de la surface. Pour ces différents traitements thermiques, la surface est facettée de façon homogène, comme le montrent les images. Sur les images dérivées, seulement deux couleurs bien contrastées apparaissent, ce qui indique l'existence de seulement deux pentes. La surface présente alors une succession de facettes avec deux orientations (h_a k_a l_a) et (h_b k_b l_b) différentes de (3 3 2).

Des images de ces surfaces à plus haute résolution montrent qu'une seule des facettes (en clair sur les image dérivées) présente une reconstruction de surface. On peut en déduire qu'une couche d'argent ordonné est présente sur une facette sur deux. La surface est donc constituée d'une succession de facettes (h_a k_a l_a) recouvertes d'argent et de facettes (h_b k_b l_b) de nickel nu.

Après le premier recuit à $T = 550$ K, on constate sur l'image (a) que les facettes présentes sur la surface ont une taille limitée dans la direction parallèle aux bords de marches (ou aux facettes). Ce phénomène persiste dans une moindre mesure après le recuit à $T = 620$ K, comme le montre l'image (b). A partir de la température de 655 K, les facettes deviennent plus longues dans la direction parrallèle aux bords de marches et leur périodicité peut être mesurée. Par la suite, au fur et à mesure de l'augmentation de la température jusqu'à 950 K, la surface reste facettée et ce sont la périodicité et l'orientation des facettes qui varient. A partir de l'image (f), soit le recuit à 785 K, on constate que les facettes sur la surface sont moins ordonnées et parfois coupées. Ce phénomène continue jusqu'au recuit à 950 K sans toutefois être amplifié.

Nous ne présenterons pas ici les mesures de période car nous verrons plus loin que pour les recuits rapides tels que ceux-ci, la périodicité des facettes n'est pas reproductible.

Résultats GIXD

Pour ces expériences, effectuées sur la ligne de lumière BM32 à l'ESRF, la température n'a pas pu être mesurée, c'est pourquoi c'est la valeur du courant appliqué au four qui sera indiquée. La surface de nickel a été préparée par bombardement-recuit avec un courant de 9 A pour le four. La température pour un courant de $7,5$ A est estimée à environ 750 K. Par ailleurs, lors de cette expérience, la cellule d'argent n'était pas étalonnée, les quantités données ici sont donc aussi estimées *a posteriori*.

La Figure 4.13 montre des spectres GIXD $(h\ \bar{2}\ 3,5)_{322}$, $(0\ k\ 0,2)_{322}$ et $(h\ -1,75\ 3,5)_{322}$ effectués après dépôt d'environ $0,8$ MC d'argent pour des recuits ra-

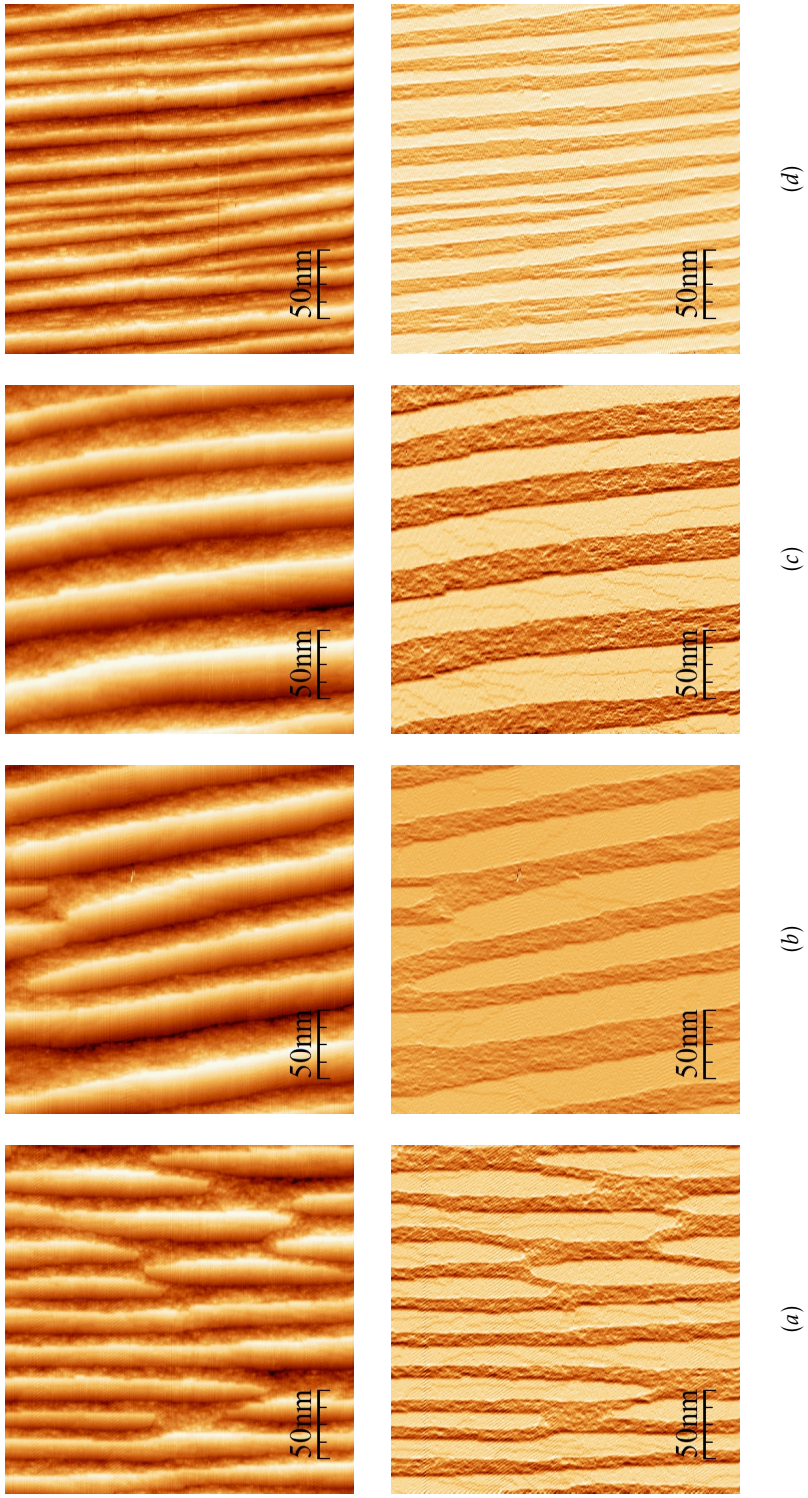
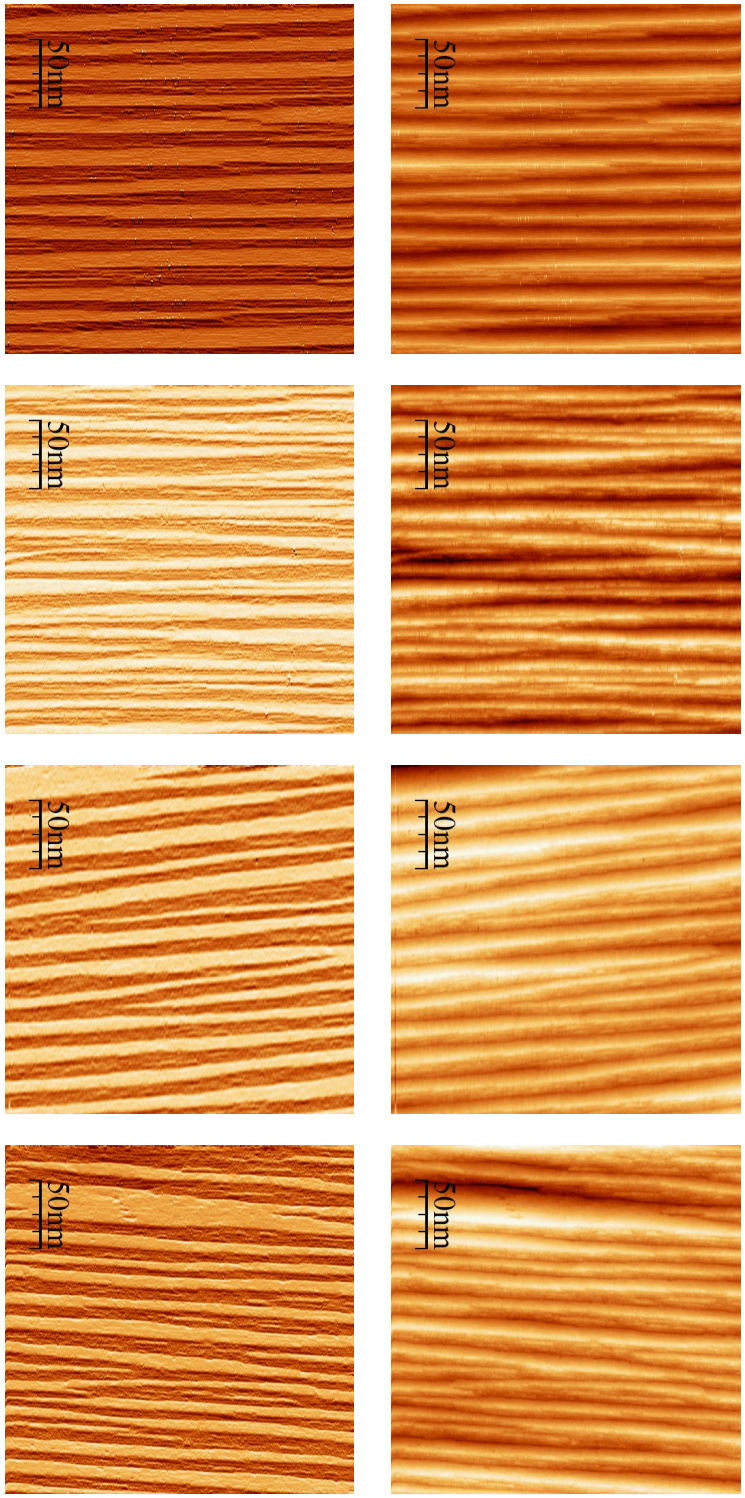


FIGURE 4.11 – Images STM $(250 \times 250)\text{nm}^2$ topographiques et dérivées correspondantes de la surface Ni(322) après dépôt de 0,6 MC d'argent et recuit rapide à (a) $T = 550$ K, (b) $T = 620$ K, (c) $T = 655$ K et (d) $T = 670$ K



(*e*) (*f*) (*g*) (*h*)

FIGURE 4.12 – Images STM $(250 \times 250)\text{nm}^2$ topographiques et dérivées correspondantes de la surface Ni(322) après dépôt de 0,6 MC d'argent et recuit rapide à (*e*) $T = 740$ K, (*f*) $T = 785$ K, (*g*) $T = 880$ K et (*h*) $T = 950$ K

pides et successifs de 4 A à 7,5 A.

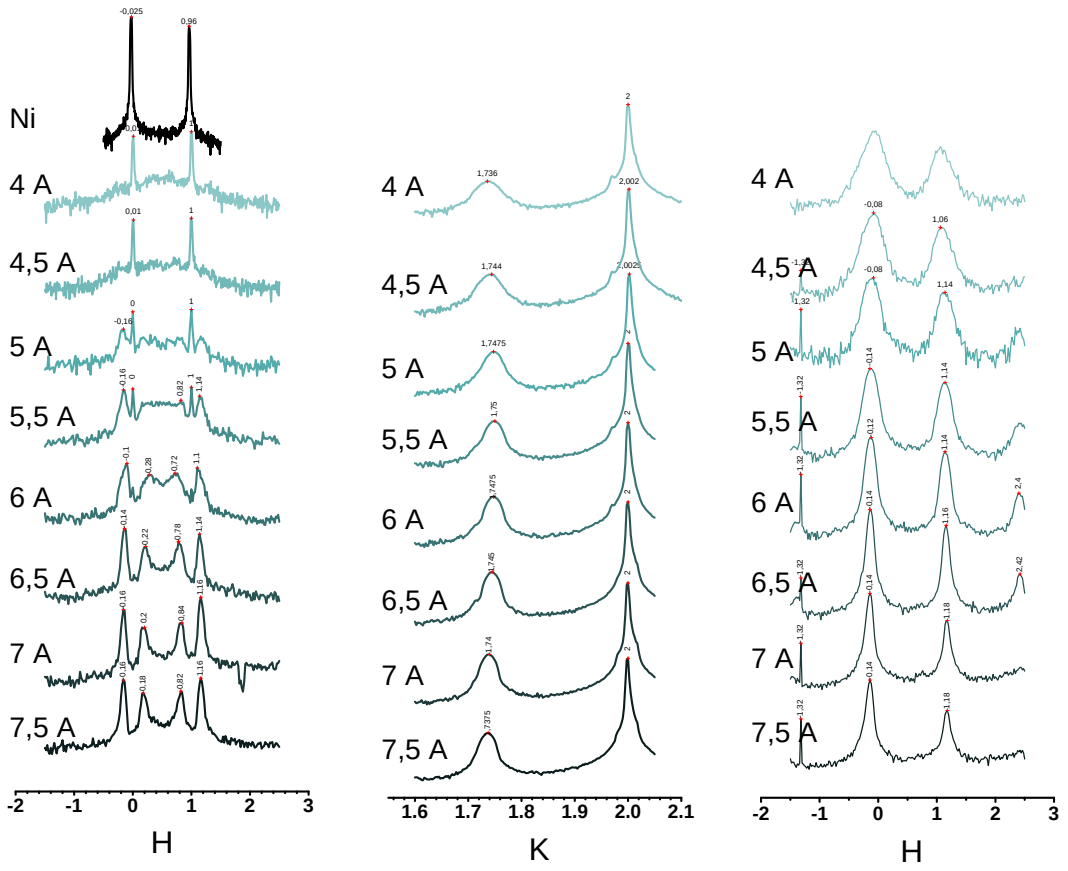


FIGURE 4.13 – Mesures GIXD en $(h\ \bar{2}\ 3,5)_{322}$, $(0\ k\ 0,2)_{322}$ et $(h\ k_{Ag}\ 3,5)_{322}$ effectuées avant et après dépôt d'environ 0,8 MC suivi de recuits rapides et successifs à 4 A, 4,5 A, 5 A, 5,5 A, 6 A, 6,5 A, 7 A et 7,5 A (environ 750 K).

Le balayage qui caractérise la surface Ni(322) avant dépôt avec deux pics en $(0\ \bar{2}\ 3,5)_{322}$ et $(1\ \bar{2}\ 3,5)_{322}$ est montré en noir Figure 4.13. Les balayages radiaux montrent que le dépôt d'argent engendre l'apparition d'un second pic sur le spectre $(0\ k\ 0,2)_{322}$ en $k = 1,736$ qui s'ajoute à celui provenant du substrat en $k = 2$. Ce pic provenant de l'argent ordonné à la surface montre la présence d'une reconstruction. Les balayages en h en position anti-Bragg montrent que la surface reste orientée selon la direction [322] après recuits à 4 A et 4,5 A. A partir du recuit à 5 A, de nouveaux pics commencent à poindre sur ces balayages anti-Bragg et le pic dû à l'argent sur le balayage radial (en k) s'affine. Ce phénomène s'accentue au fur et à mesure des recuits et après le recuit à 6,5 A, sur le balayage en anti-

Bragg $(h\ \bar{2}\ 3,5)_{322}$, les deux pics caractéristiques de la surface (322) ont laissé place à quatre pics, montrant l'existence d'une surface composée de deux types de facettes. Par ailleurs, le balayage $(h\ -1,75\ 3,5)_{322}$ correspondant à l'anti-Bragg de l'argent montre que celui-ci n'est localisé que sur un type de facette. Les orientations des facettes, celle recouverte d'argent et celle de nickel nu, mesurées à partir des balayages en h, sont reportées sur le graphique Figure 4.14 en fonction de la température de recuit. L'orientation des facettes de nickel nu change en fonction de la température de recuit, les facettes recouvertes d'argent restant d'orientation (533). Les recuits successifs permettent d'affiner les pics en favorisant l'ordre atomique à la surface, comme l'indique la Figure 4.13. Au final, les recuits effectués à partir de 7 A ne modifient plus l'orientation des facettes, la surface est alors constituée d'une succession de facettes recouvertes d'argent d'orientation (533) et de facettes de nickel nu d'orientation (977).

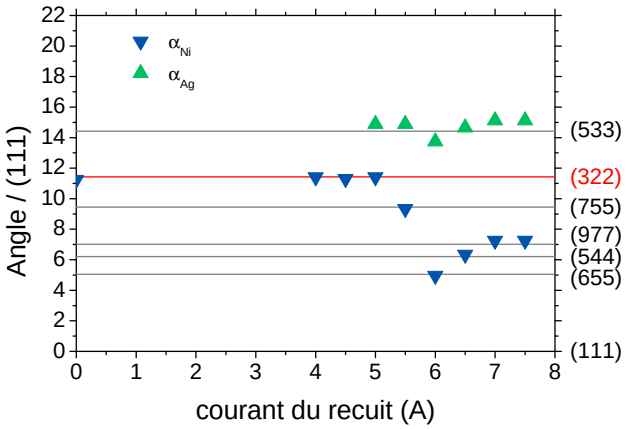


FIGURE 4.14 – Orientation des facettes par rapport à la direction [111] déterminée par GIXD en fonction de la température de recuit pour un dépôt d'argent de 0,8 MC. Les triangles verts correspondent aux facettes recouvertes d'argent, les bleus aux facettes de nickel nu.

Conclusion

Après dépôt d'argent et recuit rapide à partir d'une température de l'ordre de 600 K, la surface est formée d'une succession de facettes recouvertes d'argent et de facettes de nickel nu. Les recuits successifs à plus haute température de la surface ne semblent pas endommager de façon notable son organisation.

Par ailleurs, les données GIXD montrent qu'à la suite d'un recuit à partir d'une température estimée à 700 K, la surface est ordonnée avec une succession de facettes (533) recouvertes d'argent et de facettes (977) de nickel nu. L'affinement des pics de diffraction après recuit à 750 K montre que l'organisation de la surface est maximale après ce recuit.

Sur ces entrefaites, une étude de l'organisation de la surface en fonction de la quantité d'argent déposée après un recuit rapide à $T = 750$ K a été effectuée par GIXD et STM et fait l'objet de la prochaine partie.

b) Recuit rapide à 750 K

L'étude de l'organisation de la surface Ni(322) en fonction de la température pour des recuits rapides successifs a montré que la surface présentait une bonne organisation, avec des tiges de diffusion fines, pour une température de recuit de 750 K.

L'organisation de la surface en terme d'orientation et de période des facettes a été étudiée par STM et GIXD en fonction de la quantité d'argent déposée.

Orientation des facettes

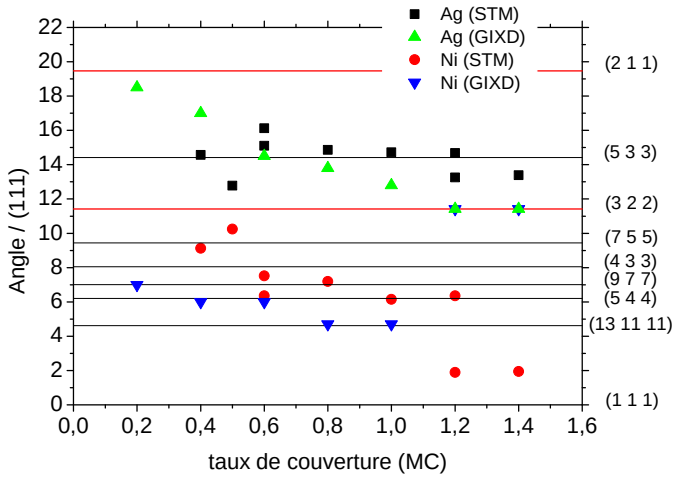


FIGURE 4.15 – Orientation des facettes par rapport à la direction [111] en fonction de la quantité d'argent déposée, après recuit rapide à $T = 750$ K. L'orientation des facettes recouvertes d'argent déterminée par GIXD est représentée par les triangles verts, par les carrés noirs pour les mesures STM. L'orientation des facettes de nickel nu est représentée par les triangles bleus (GIXD) et les ronds rouges (STM).

La mesure de l'orientation des facettes à partir des images STM est délicate, étant donné qu'il faut toujours se référer à une base d'orientation connue, ce qui n'est pas toujours évident dans le cas de surfaces facettées. Pour les mesures suivantes, la surface moyenne a été considérée comme étant d'orientation (322). La mesure de l'orientation des facettes par GIXD est quant à elle précise, grâce aux balayages aux positions anti-Bragg décrits précédemment.

Sur le graphique Figure 4.15 sont reportées les mesures STM et GIXD de l'orientation des facettes recouvertes d'argent et de nickel nu (l'angle étant donné par rapport à l'orientation [111]) en fonction du taux de couverture après recuit rapide à $T = 750$ K. Pour ce traitement thermique, un changement de l'orientation des facettes est observé en fonction de la quantité d'argent déposée, c'est-à-dire que, comme pour le système Ag/Cu, [3] l'ensemble de la surface est facetté, avec une succession de facettes recouvertes d'argent et de facettes de nickel nu. L'orientation de ces facettes dépend de la quantité d'argent déposé avec une diminution de l'angle de désorientation par rapport à la (111) en fonction de la quantité d'argent.

Période des facettes

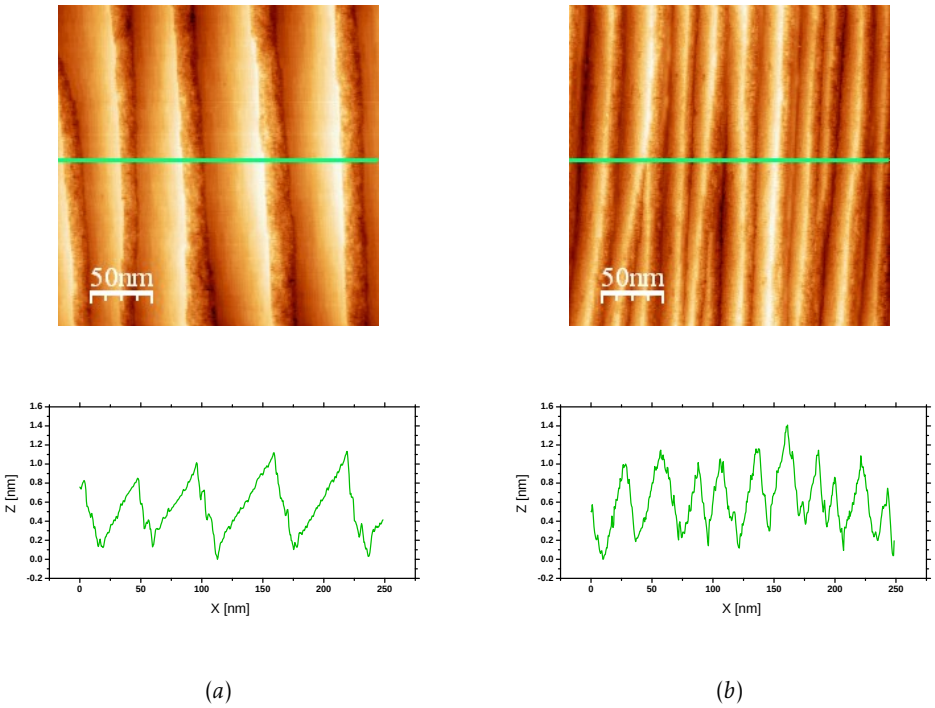


FIGURE 4.16 – Images STM $(250 \times 250)\text{nm}^2$ de la surface facettée après dépôt de 0,8 MC d'argent et recuit à 750K et profils STM correspondants.

Pour deux dépôts de la même quantité d'argent suivis d'un traitement thermique identique, de fortes variations de la période des facettes sont observées. Par exemple, la Figure 4.16 montre deux images STM de même dimension. Les deux surfaces ont été préparées suivant la même procédure expérimentale, à partir de la surface Ni(322) propre. On voit distinctement que la période des nanofacettes ob-

3. GARREAU et al., *Phys. Rev. Lett.* 91, 116101 (2003) ; COATI et al., *Phys. Rev. B* 72, 115424 (2005).

servées sur les deux images est sensiblement différente : celle-ci est de 60 nm pour l'image (*a*) et inférieure à 30 nm pour l'image (*b*).

Les périodes des facettes en fonction du taux de couverture de la surface ont été mesurées par STM et reportées sur la Figure 4.17. On constate effectivement sur ce graphe que la période des facettes peut être différente pour une même quantité d'argent déposée.

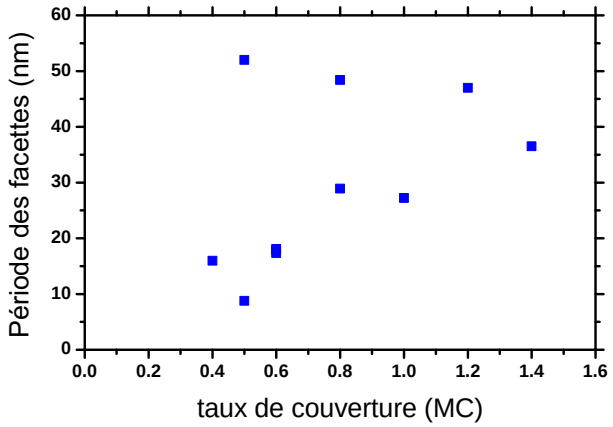


FIGURE 4.17 – Période des facettes, déterminée par des mesures STM, exprimée en nanomètres en fonction de la quantité d'argent déposée, après recuit de l'échantillon à 750 K.

Conclusion

L'étude GIXD et STM de l'évolution de la surface Ni(322) en fonction de la quantité d'argent déposée et après recuit à $T = 750$ K a montré que la surface était facettée avec une succession de facettes recouvertes d'argent et de facettes de nickel nu. L'orientation des facettes change en fonction de la quantité d'argent déposée.

Par ailleurs, une étude STM de l'évolution de la période des facettes a montré que celle-ci n'était pas reproductible après ce traitement thermique. On notera à cette occasion que l'étude STM du facettage de la surface montre ici tout son intérêt : la période des facettes étant dans ce cas difficilement mesurable par GIXD, le STM a permis d'établir que la morphologie de la surface n'était pas reproductible après ce traitement thermique. La quantité de matière déplacée pour créer les facettes est très importante et on attribue les différences morphologiques observées à des phénomènes relatifs à la cinétique du facettage.

Dans ce cadre, une étude en fonction de la durée du recuit a par la suite été effectuée, afin de se rapprocher de l'équilibre thermodynamique.

4.2.2 Evolution avec la durée du recuit

Les études STM et GIXD ont montré que la morphologie de la surface de Ag/Ni(322) est très influencée par la durée du recuit. Nous présenterons ici les résultats expérimentaux obtenus sur la durée des recuits à deux températures différentes : 450 K et 600 K. En effet, nous avons pu établir qu'un recuit de longue durée à la température de 750 K déterminée précédemment détruisait les facettes.

Les mesures GIXD montrées dans cette partie ont été effectuées sur la ligne de lumière DW12 du LURE, les images STM au laboratoire MPQ de l'université Paris 7.

a) Recuits successifs à 450 K

Lors des expériences sur ligne de lumière DW12 du LURE, des recuits successifs d'une durée de 5 minutes à une température relativement basse (T = 450 K selon le thermocouple) on été effectués pour un taux de couverture faible (0,15 MC). Des cartes de l'espace réciproque significatives de l'évolution de la surface, après deux, quatre et six recuits successifs sont montrées en Figure 4.18.

Facettage de la surface

La carte (a) de la Figure 4.18 correspond à un dépôt de 0,15 MC d'argent suivi de deux recuits successifs à T = 450 K. Sur cette carte, on constate la persistance de deux tiges peu intenses dans la direction [322] et passant par les pics de Bragg, une partie de la surface a donc gardé son orientation d'origine. Une troisième tige dans la direction [322] est visible sur la carte, caractéristique d'une reconstruction ×2 de la surface. Par ailleurs, une autre tige joint les deux pics de Bragg ; cette tige est donc dans la direction [111] et signifie que la surface est maintenant facettée, avec des facettes de nickel dans cette direction. La carte (b) de la Figure 4.18 permet de localiser l'argent ordonné sur la surface. Deux tiges de diffusion y sont identifiables dans la direction [211], indiquant que l'argent est localisé sur des facettes de ce type. On remarquera que ces tiges ne sont pas visibles sur la carte (a), sans doute en conséquence d'une intensité trop faible. On conclut de ces deux cartes qu'après un dépôt de 0,15 MC d'argent suivi de deux recuits rapides à 450 K, la surface est constituée de facettes (211) recouvertes d'argent et de facettes (111) de nickel nu, avec la persistance de régions de la surface non facettées.

Deux nouveaux recuits successifs modifient la morphologie de la surface, comme le montrent les cartes de l'espace réciproque (c) et (d). En effet, il n'y a plus de tige dans la direction [322] sur la carte du nickel, signifiant que la totalité de la surface est maintenant facettée. De plus, des tiges dans la direction [211] sortant des pics de Bragg sont cette fois visibles. Comme on peut le constater sur la carte (d), ces tiges correspondent à l'orientation des facettes recouvertes d'argent. Sur la carte au paramètre du nickel, des tiges apparaissent également dans une troisième orientation : [311]. On a maintenant trois types de facettes : des facettes (211) recouvertes

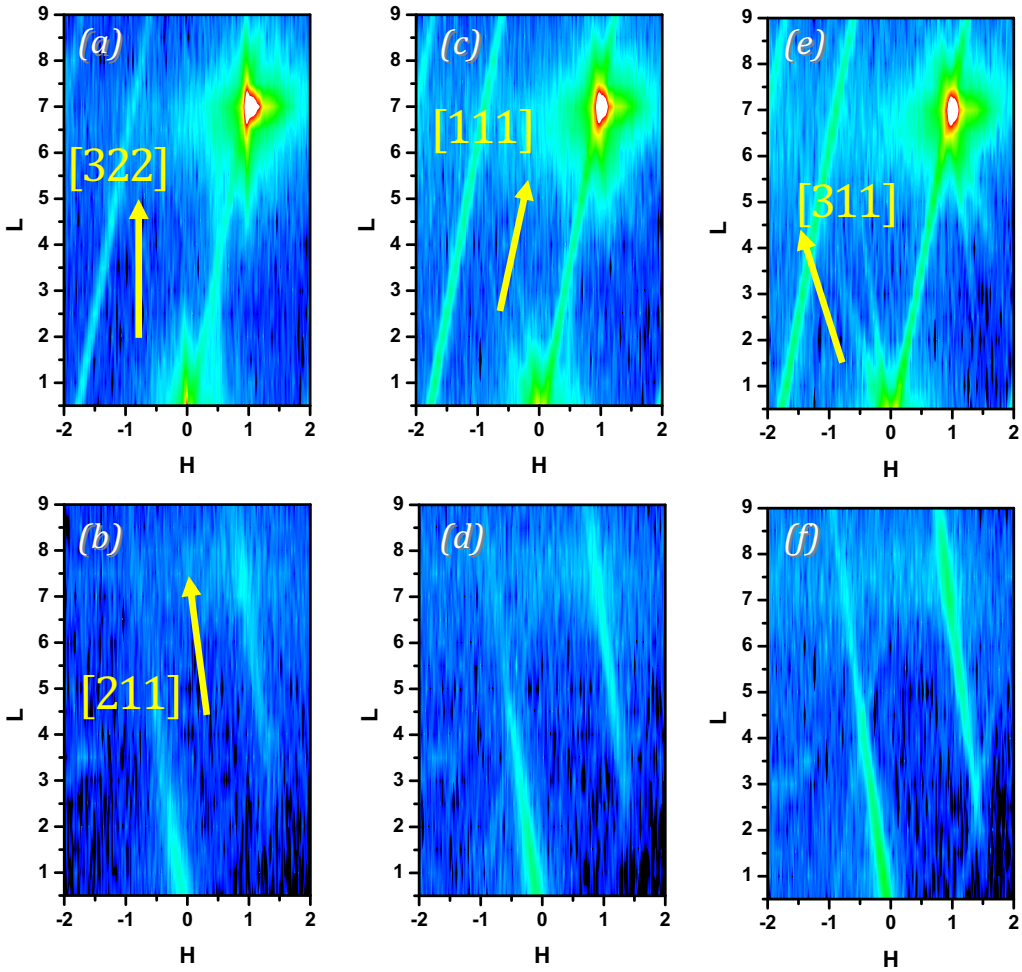


FIGURE 4.18 – Cartes GIXD de l'espace réciproque perpendiculairement à la surface aux paramètres du nickel $(h\ 2\ l)_{322}$ et de l'argent $(h\ 1{,}76\ l)_{322}$ obtenues après dépôt de 0,15 MC d'argent et plusieurs recuits à $T = 450$ K : (a) et (b) 2 recuits, (c) et (d) 4 recuits, (e) et (f) 6 recuits.

d'argent, et des facettes (311) et (111) de nickel nu.

Deux autres recuits ont à nouveau été effectués (cartes (*e*) et (*f*) de la Figure 4.18) et les phénomènes observés précédemment s'accentuent : les tiges de diffusion sont plus fines et plus intenses. La surface est composée de facettes d'orientation (211) recouvertes d'argent, ainsi que de facettes (111) et (311) de nickel nu.

Comme l'indique la Figure 4.18, au fur et à mesure du recuit, la surface continue à évoluer. La surface n'a donc pas atteint l'équilibre thermodynamique ou en tout cas a des difficultés à l'atteindre. Le parti pris a donc été d'effectuer des recuits suivant la même procédure mais à plus haute température afin de favoriser davantage la diffusion atomique.

Tiges fractionnaires dans la direction [111]

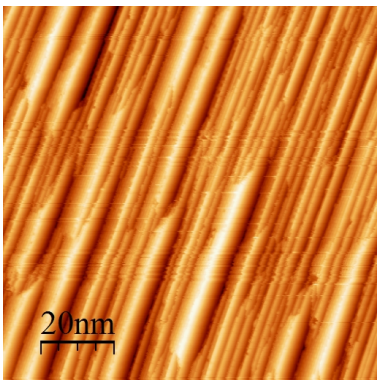
Sur les trois cartes de l'espace réciproque au paramètre du nickel montrées en Figure 4.18, on observe aussi deux tiges de diffusion dans la direction [111] qui ne passent pas par les nœuds de Bragg. La position en h de ces tiges est incommensurable avec la maille de nickel. Par ailleurs, on devine aussi ces tiges sur les cartes mesurées au paramètre de l'argent, signifiant que celles-ci sont aussi liées à la reconstruction. Le fait que l'on n'observe aucune modulation d'intensité dans la direction de l montre que le signal provient uniquement de la surface. La finesse des tiges observées (pas évidente ici car elles sont très intenses, voir Figure 4.23 par exemple) est caractéristique d'un ordre à grande distance.

Des simulations QMD avec des structures facettées ont été réalisées afin de modéliser ce signal. Malheureusement, ces simulations n'ont pas permis de comprendre l'origine de ce signal. Une structure incommensurable est en effet difficilement modélisable.

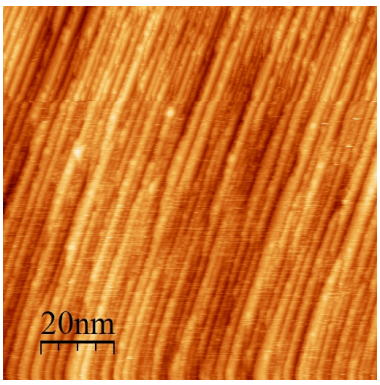
L'apparition de ces tiges sur les cartes d'espace réciproque est un phénomène que l'on a observé de façon récurente, à chaque fois que des facettes Ni(111) se formaient sur la surface.

b) Recuit de longue durée à 600 K

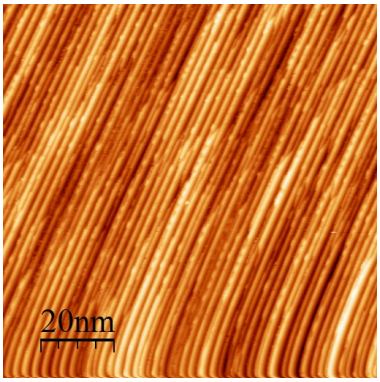
La Figure 4.19 montre différentes images STM de la surface après dépôt de 0,3 MC d'argent pour des recuits à 600 K, rapide pour les images (*a*) et (*b*), de quinze minutes pour les images (*c*) et (*d*) et d'une durée supérieure à une heure pour l'image (*e*) et pour cette dernière une représentation en trois dimensions (*f*). Les deux images (*a*) et (*b*) ont été enregistrées sur la même surface, dans deux régions différentes de l'échantillon. On constate que les deux images montrent des morphologies différentes, la surface n'est donc pas homogène à l'échelle du micromètre. Par ailleurs, celle-ci ne semble pas bien organisée, et mises à part les larges bandes présentes sur l'image (*a*), les parties recouvertes d'argent sont difficilement identifiables. Après un recuit plus long, de l'ordre de quinze minutes, on voit sur les images (*c*) et (*d*) que la morphologie de la surface est modifiée : des facettes bien définies se sont formées alors que certaines régions ont gardé une morphologie proche



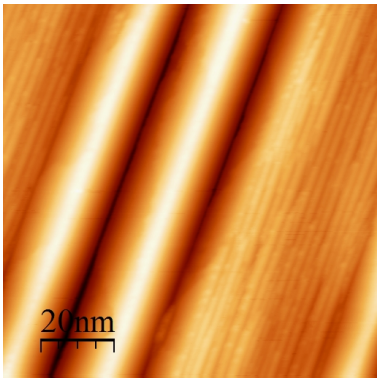
(*a*) recuit rapide



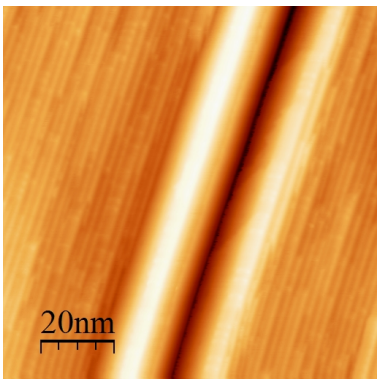
(*b*) recuit rapide



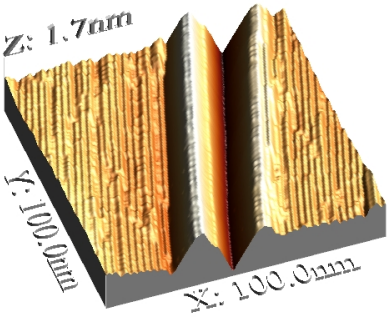
(*c*) durée 15 minutes



(*d*) durée 15 minutes



(*e*) durée 1 heure



(*f*) durée 1 heure

FIGURE 4.19 – Images STM $(100 \times 100)\text{nm}^2$ de la surface Ni(322) après dépôt de 0,3 MC d'argent et recuit : (*a*) et (*b*) recuit rapide à 600 K, sur deux régions différentes de l'échantillon ; (*c*) et (*d*) recuit de 15 minutes à 600 K, sur deux régions différentes de l'échantillon ; (*e*) recuit supérieur à 1 heure à 600 K, (*f*) représentation en trois dimensions de l'image (*e*).

de celle du substrat. On constate sur les images (*e*) et (*f*) qu'à ce stade, augmenter la durée du recuit modifie peu la morphologie de la surface et on retrouve une image proche de l'image (*d*).

Par ailleurs, que ce soit sur l'image (*d*) ou l'image (*e*), des images à plus haute résolution sur les parties facettées, comme celles montrées Figure 4.20, montrent que l'une des facettes présente une reconstruction de surface, signe de la présence d'une couche d'argent ordonné sur cette facette. Le STM ne permet cependant pas de savoir si de l'argent est présent sur les parties non facettées de l'échantillon (comme sur l'image (*c*)). La morphologie de la surface permet difficilement de calculer la proportion de facettes recouvertes d'argent. En effet, des images à grand champ (au moins $(2,5 \times 2,5)$ μm^2) ont été effectuées mais leur précision n'était pas suffisante pour mesurer l'aire occupée par les facettes recouvertes d'argent. Il est donc impossible ici de savoir si l'argent est localisé uniquement sur les facettes présentant une reconstruction ou si une partie de celui-ci est aussi disséminée sur le reste de la surface.

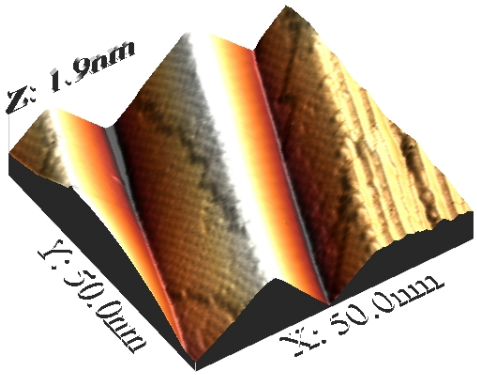


FIGURE 4.20 – Représentation 3D d'une image STM (50×50) nm^2 de la surface Ni(322) après dépôt de 0,3 MC d'argent et recuit de longue durée à 600 K.

Cette expérience a été renouvelée plusieurs fois pour s'assurer de sa reproductibilité et pour des taux de couverture différents. Après un recuit à $T = 600$ K d'une durée au moins égale à quinze minutes, le système atteint une certaine stabilité. L'analyse en détail par GIXD et STM de la morphologie de la surface en fonction du taux de couverture est développée dans la partie suivante.

4.2.3 Recuit de longue durée : STM et GIXD

La procédure de recuit établie par STM a permis d'obtenir une morphologie de surface reproductible, pour un recuit à 600 K pendant au moins 15 minutes. Le

présent paragraphe expose l'analyse de l'évolution de la surface après ce traitement thermique en fonction de la quantité d'argent déposée.

Dans cette partie, les images STM ont été effectuées au laboratoire MPQ de l'université Paris 7, les données GIXD enregistrées sur la ligne de lumière ID03 à l'ESRF.

a) Taux de couverture inférieur à 0,6 MC

Après un dépôt d'argent d'une quantité inférieure à $0,6$ MC sur la surface Ni(322) et un recuit long à 600 K, on obtient une démixtion de la surface en régions facettées et non facettées.

L'exemple d'un dépôt de $0,3$ MC est montré en Figure 4.21. Sur les différentes représentations (*a*), (*b*) et (*c*) d'une image STM ainsi que sur le profil (*d*) correspondant, on constate que certaines regions de la surface sont restées relativement plates alors que d'autres sont facettées, avec une régularité remarquable de la taille des facettes. A plus haute résolution, une reconstruction de surface est observée sur l'une des deux facettes (cf Figure 4.20), signature de la présence d'une couche d'argent à cet endroit. Néanmoins, la répartition des facettes sur la surface n'étant pas homogène, il est difficile de savoir si l'argent est localisé uniquement sur les facettes ou aussi sur les parties de la surface non facettées. En effet, il faudrait pour cela calculer l'aire des parties facettées recouvertes d'argent et la comparer au taux de couverture de $0,3$ MC, ce qui est difficilement réalisable étant donné la taille des facettes. On peut toutefois émettre l'hypothèse que des atomes d'argent sont aussi adsorbés sur cette partie de l'échantillon, sans toutefois être très ordonnés, puisque d'après les mesures STM, les parties de surface non facettées ont des marches mais ne correspondent pas à la surface Ni(322), comme on peut le voir Figure 4.19 (*c*).

L'orientation des facettes est difficile à déterminer par STM, en raison d'un problème de repère : on peut mesurer cette orientation par rapport à une surface moyenne, dont l'orientation n'est par forcément bien définie. Des mesures GIXD ont permis de déterminer précisément cette orientation. La Figure 4.21 montre deux cartes de l'espace réciproque mesurées après le même traitement de surface. La carte (*e*) correspond au paramètre du nickel, la (*f*) à celui de l'argent. Sur la carte au paramètre du nickel, deux jeux de tiges de diffusion peuvent être observés, l'un dans la direction [322] et l' autre dans la direction [111]. Les tiges parallèles à la direction [322], qui indiquent la persistance de zones de surface non facettées, sont présentes pour des valeurs de h entières et demi-entières. Cela traduit la présence d'une reconstruction "×2" sur les parties non facettées. Cette observation est cohérente avec les images STM, sur lesquelles une succession de terrasses avec une périodicité proche de 2 nm qui correspond au double de la largeur d'une terrasse (322) de nickel est observée (cf. Figure 4.19). Sur la carte d'espace réciproque mesurée au paramètre de l'argent, toutes ces tiges ne sont pas retrouvées : seulement des tiges parallèles à la direction [211] sont visibles, indiquant que l'argent est exclusivement localisé sur des facettes d'orientation (211). Les parties de surface non facettées observées par STM ne sont donc pas couvertes par de l'argent ordonné. Les parties de surface facettées, observables par STM, sont ainsi constituées d'une

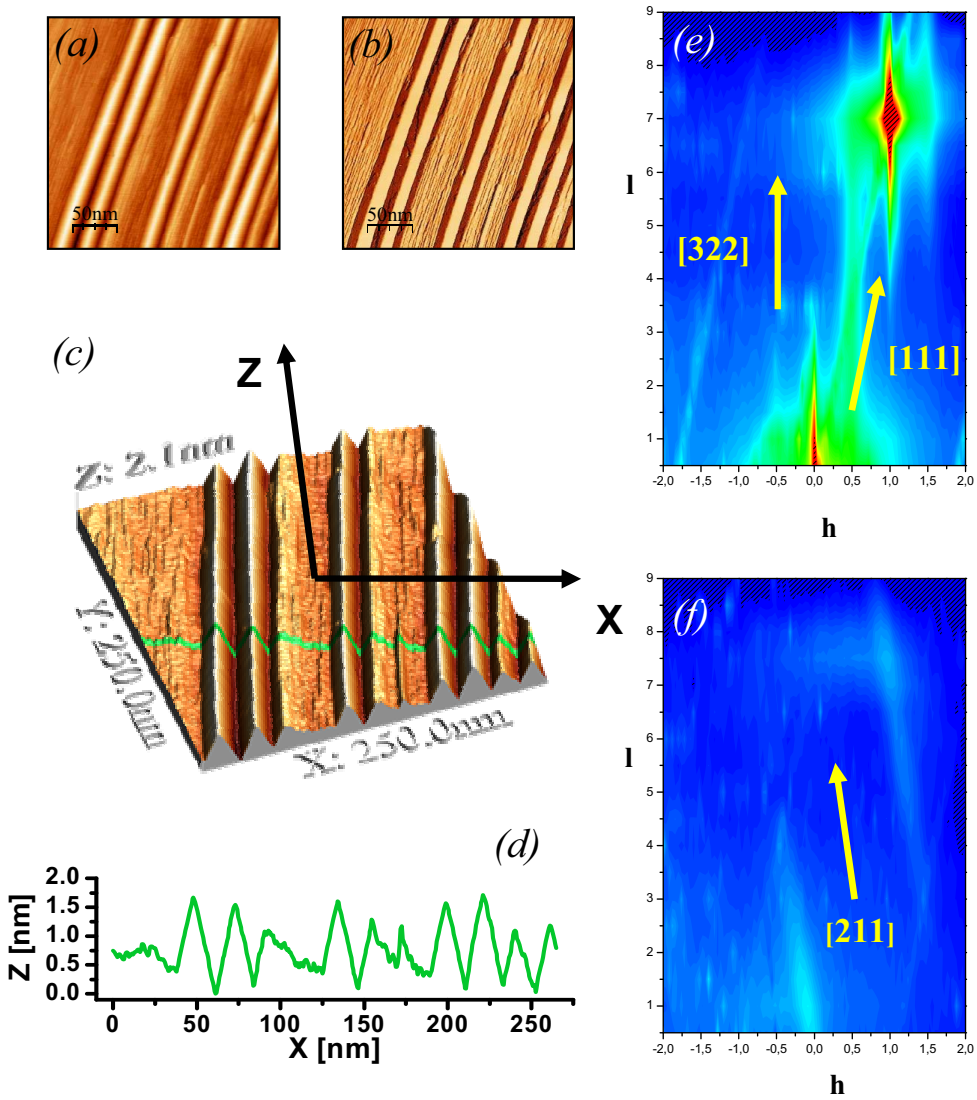


FIGURE 4.21 – Surface obtenue après dépôt de 0,3 MC d'argent en recuit à $T = 600$ K : (a) images STM $(250 \times 250)\text{nm}^2$, ($b$) dérivée de l'image ($a$), ($c$) image 3D et profil STM correspondant. (c) et (d) cartes GIXD de l'espace réciproque perpendiculairement à la surface au paramètre du nickel ($k = 2$) et de l'argent ($k = 1,77$) respectivement.

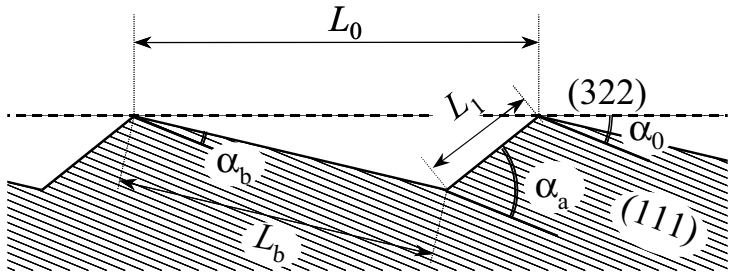


FIGURE 4.22 – Illustration des angles α_0, α_a et α_b d'une surface (322) facettée.

succession de facettes d'orientation (211) recouvertes d'argent et (111) de nickel nu. Il est intéressant d'observer que la largeur totale de deux facettes contigues (111) et (211) est environ égale à 20 nm. Cette largeur reste inchangée indépendamment du taux de recouvrement et semble être une invariance du système pour $\tau < 0,6$ MC, soit jusqu'à ce que la surface soit facettée de manière homogène.

b) Taux de couverture égal à 0,6 MC

Un dépôt d'argent d'une quantité plus importante modifie considérablement la morphologie de la surface. L'exemple pris ici est celui d'un dépôt de 0,6 MC d'argent suivi d'un recuit à 600 K pendant vingt minutes.

Après dépôt de $0,6$ MC d'argent et recuit, la surface est facettée de façon homogène, comme le montre la Figure 4.23. On observe en effet sur les images STM (a), (b) et (c) ainsi que sur le profil (d) que la surface est constituée d'une succession de facettes, dont la période mesurée est de 15 ± 2 nm. Le profil STM et le contraste bicolore de la dérivée de l'image (b) montrent que l'on a seulement deux orientations pour les facettes. Ces orientations ont été déterminées par GIXD. Sur la figure, on montre deux cartes de l'espace réciproque, la (e) correspondant au paramètre du nickel, la (f) à celui de l'argent. Sur la carte caractéristique du réseau du nickel, on n'observe plus aucune tige dans la direction [322] mais deux tiges très bien définies, l'une dans la direction [211] et l'autre dans la direction [111], issues des nœuds de Bragg du réseau réciproque du substrat. Sur la carte caractéristique du réseau de l'argent, on identifie clairement une tige dans la direction [211]. La surface est donc constituée d'une succession périodique de facettes (211) recouvertes d'argent et de facettes (111) de nickel nu. Dans le cas d'un facettage homogène de la surface, on a la relation suivante entre le taux de couverture θ et la direction des facettes :

$$\theta = \frac{tan(\alpha_0 - \alpha_b)}{tan(\alpha_0 - \alpha_b) + tan(\alpha_a - \alpha_0)} \tag{4.5}$$

avec $\alpha_0 = 11,42°$ l'angle de la surface vicinale (322) par rapport à la nominale (111), α_a et α_b l'angle des facettes par rapport à la (111) (illustrés Figure 4.22)

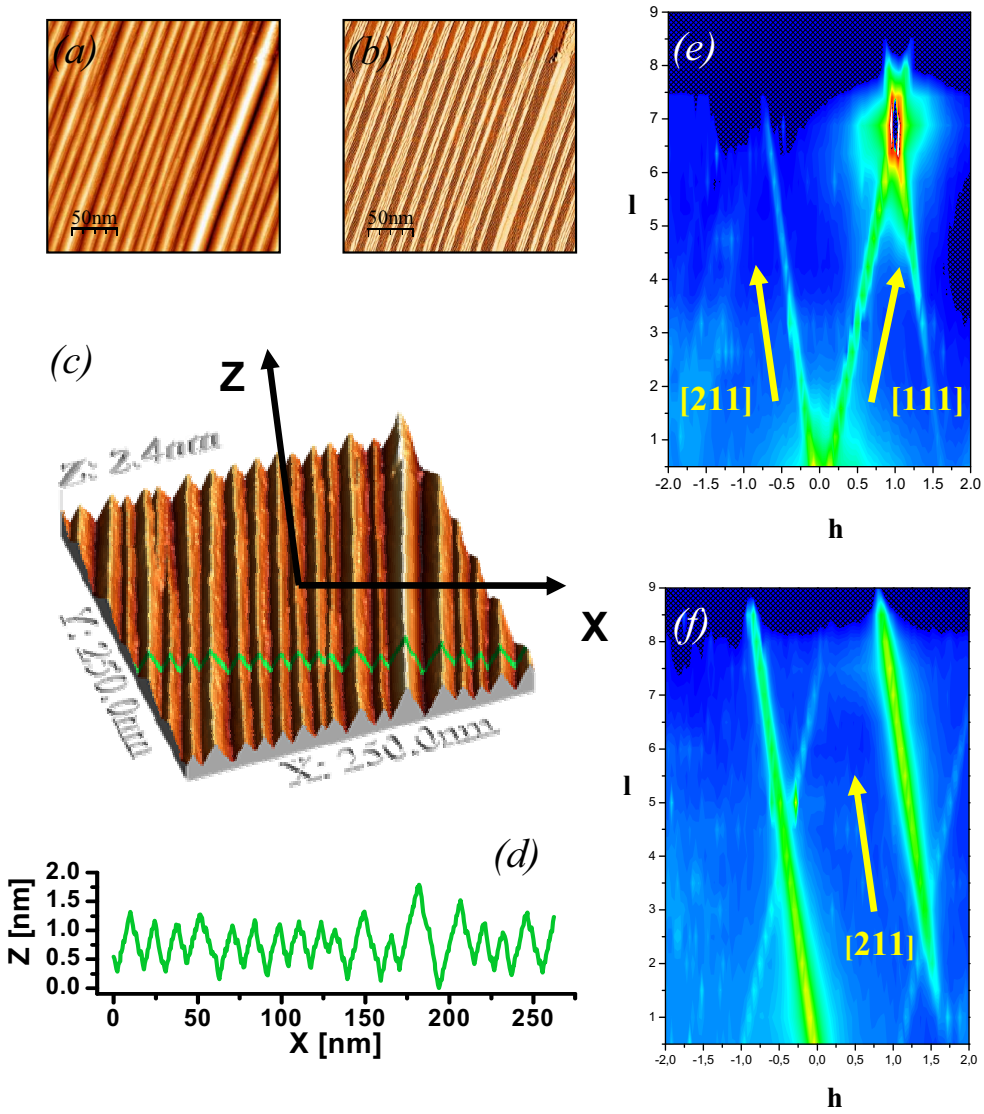


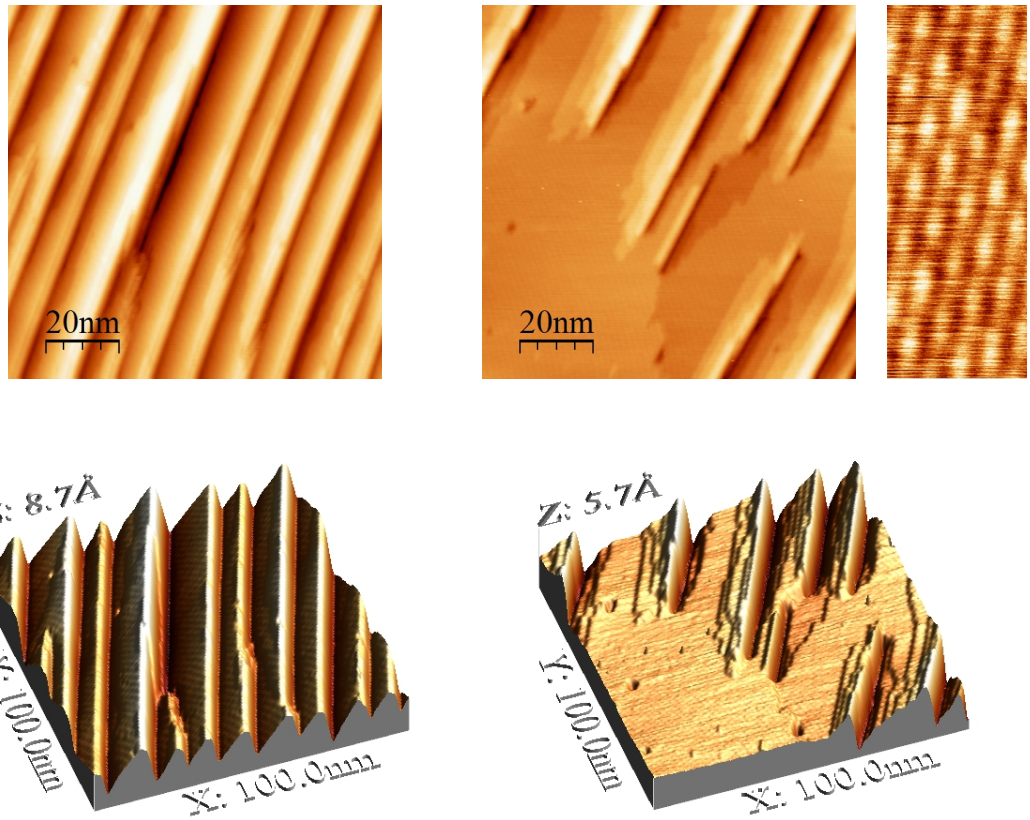
FIGURE 4.23 – Surface obtenue après dépôt de 0,6 MC d'argent en recuit à $T = 600$ K : (a) images STM $(250 \times 250)\text{nm}^2$, ($b$) dérivée de l'image ($a$), ($c$) image 3D et ($d$) profil STM correspondant. (e) et (f) cartes GIXD de l'espace réciproque perpendiculairement aux bords de marches au paramètre du nickel ($k = 2$) et de l'argent ($k = 1,77$) respectivement.

Dans le cas d'une succession de facettes (211) et (111) sur un substrat (322), on a $\alpha_a = 19,47°$ et $\alpha_b = 0°$. On obtient alors le taux de couverture suivant, exprimé en monocouches :

$$\theta = \frac{tan(11,42-0)}{tan(11,42-0)+tan(19,47-11,42)} = 0,588 \text{ MC} \tag{4.6}$$

Ce n'est donc pas un hasard si on obtient cette structure formée d'une succession de facettes (211) et (111) pour un taux de couverture égal à 0,6 MC.

c) Taux de couverture supérieur à 0,6 MC



(*a*) (*b*)

FIGURE 4.24 – Images STM (100×100) nm^2 de la surface Ni(322) après dépôt d'argent et recuit de longue durée à 600 K, (*a*) 0,9 MC, et (*b*) 1,2 MC d'argent avec une image (6×16) nm^2 du moiré de reconstruction induit.

La Figure 4.24 montre des images STM après dépôt de (*a*) 0,9 MC et (*b*) 1,2 MC d'argent et recuit long à 600 K. Après dépôt de 0,9 MC d'argent et recuit, la surface

est facettée de façon homogène, avec une orientation des facettes différente de celle observée pour 0,6 MC. Pour ce taux de recouvrement, l'orientation des facettes de nickel nu mesurée par STM reste proche de l'orientation (111) tandis que celle des facettes recouvertes d'argent est proche de l'orientation (533).

Après dépôt d'une quantité d'argent supérieure à la monocouche et pour un recuit de longue durée à 600 K, la surface n'est plus constituée d'une sucession de facettes, comme l'indique la Figure 4.24 (*c*). La surface est alors quasiment plane avec la persistance de quelques facettes. La reconstruction engendrée par le dépôt est parfaitement identifiable par STM et montre que la périodicité du substrat sous la couche d'argent correspond à la surface Ni(322). Pour des dépôts supérieurs à la monocouche, la surface n'est plus facettée et on obtient une couche d'argent sur la surface Ni(322).

4.2.4 Conclusion

Le facettage de la surface Ni(322) induit par dépôt d'argent est très dépendant des conditions de préparation.

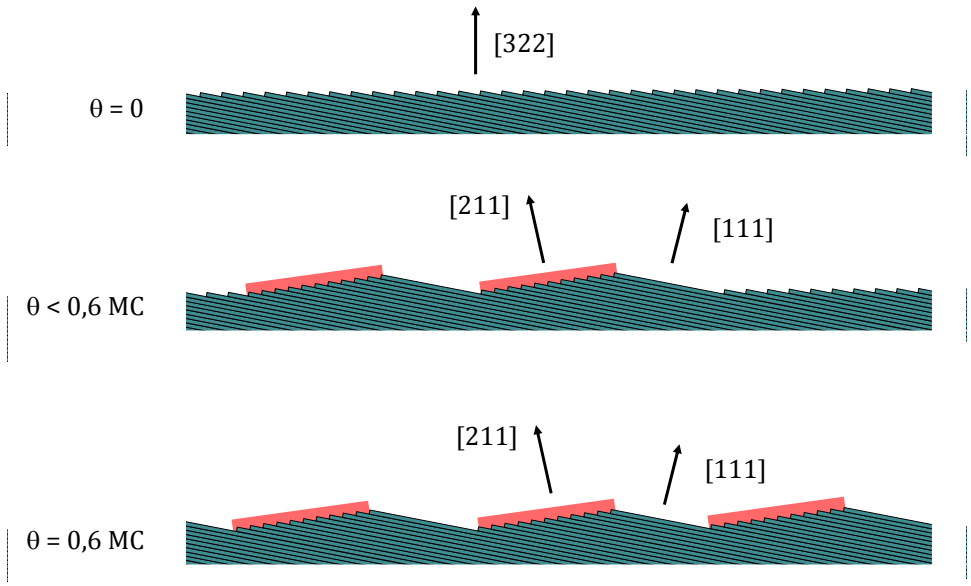


FIGURE 4.25 – Illustration de la morphologie de la surface en fonction du taux de couverture θ après un recuit de longue durée à 600 K. La couche d'argent est représentée en rouge sur la figure.

Pour des recuits de courtes durées, la surface est facettée de façon homogène, avec une succession de facettes recouvertes d'argent et de facettes de nickel nu, même pour les bas taux de couverture. L'orientation et la période des facettes sont

modifiées suivant la quantité d'argent déposée. Après un tel traitement thermique, nous avons constaté par STM que la période des facettes n'était pas reproductible.

Après un recuit à 600 K supérieur à quinze minutes, la morphologie de la surface est modifiée, spécialement pour les bas taux de couverture. Ici, l'orientation et la taille des facettes restent les mêmes quel que soit le taux de couverture jusqu'à 0,6 MC, c'est la proportion entre surface facettée et non facettée qui change. A 0,6 MC, la surface est facettée de manière homogène, avec une succession périodique de facettes (211) recouvertes d'argent et de facettes (111) de nickel nu. Pour des taux de couverture plus importants, la surface reste facettée et c'est l'orientation des facettes qui est modifiée. L'évolution de la surface après un recuit à 600K de longue durée en fonction du taux de couverture est illustrée Figure 4.25.

4.3 Reconstruction sur les facettes (211)

Les mesures GIXD présentées dans cette partie ont été obtenues sur la surface Ni(322) facettée présentant des facettes (211) recouvertes d'argent et des facettes (111) de nickel nu, obtenue après dépôt de 0,6 MC d'argent et recuit de longue durée à 600 K. Nous nous intéresserons ici à la reconstruction observée sur la facette de Ni(211).

4.3.1 La facette (211)

a) La surface Ni(211)

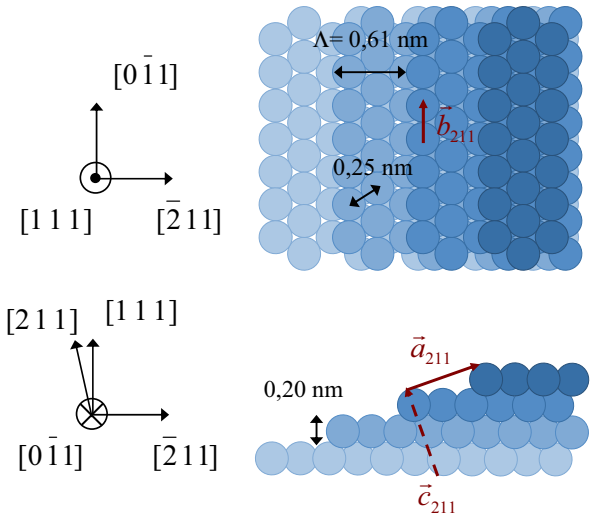


FIGURE 4.26 – Représentation schématique de la surface Ni(211).

Les facettes d'orientation (211) sur lesquelles l'argent est localisé sont reconstruites. En effet, la différence de paramètre importante entre l'argent et le nickel

induit l'apparition d'une surstructure périodique et d'un moiré de reconstruction sur les facettes recouvertes d'argent. Pour mieux comprendre la nature de cette reconstruction nous considérons ici une surface de Ni(211) , qui est une surface vicinale Ni(111). L'angle de désorientation de la normale à la surface par rapport à la direction [111] est de 19,47°. La surface est composée d'une succession de marches de type {100} monoatomiques de hauteur 2,03 Å et de terrasses (111).

Une représentation schématique de la surface Ni(211) est proposée Figure 4.26. Sur ce schéma, on trouve des terrasses de nickel de largeur 0,61 nm soit 2 + 2/3 rangées d'atomes séparées par des marches (001). La direction cristallographique parallèle aux bords de marches est la même que pour la surface (322) et est indiquée sur le schéma.

b) GIXD sur la facette (211)

Pour recueillir les données GIXD concernant la reconstruction sur la facette (211), un changement de repère a été opéré. On se place maintenant dans la base (211) orthogonale représentée Figure 4.26 telle que :

$$\boldsymbol{a}_{211} = [\bar{1}\ 1\ 1] \quad \boldsymbol{b}_{211} = \tfrac{1}{2}[0\ \bar{1}\ 1] \quad \boldsymbol{c}_{211} = [2\ 1\ 1] \tag{4.7}$$

Ce choix implique que $\boldsymbol{a}_{211}$ soit perpendiculaire aux marches et corresponde à la période Λ_{211}, que $\boldsymbol{b}_{211}$ soit parallèle aux marches, son module correspondant à la distance interatomique du nickel et $\boldsymbol{c}_{211}$ soit normal à la facette (211). Les normes des vecteurs de base du réseau réel et du réseau réciproque sont alors égales à :

$$\begin{array}{rclrcl} a_{211} & = & 6,077\ \text{Å} & a^*_{211} & = & 1,034\ \text{Å}^{-1} \\ b_{211} & = & 2,492\ \text{Å} & b^*_{211} & = & 2,522\ \text{Å}^{-1} \\ c_{211} & = & 8,595\ \text{Å} & c^*_{211} & = & 0,731\ \text{Å}^{-1} \end{array} \tag{4.8}$$

Dans le cas présent, la mesure a été réalisée sur une surface facettée, donc dans un repère oblique. Cette géométrie particulière est illustrée en Figure 4.27, sur laquelle sont représentées les nœuds du réseau réciproque induits par le volume de l'échantillon Ni(322), la direction [322] restant normale à la surface. Ce schéma nous montre de quelle manière, dans la base (211), on a pu parfois mesurer des données pour des valeurs de l_{211} négatives. Par ailleurs, on constate que les valeurs de h_{211} négatives sont interdites pour des valeurs de l_{211} faibles.

Les matrices de transformation entre les bases (322) et (211) sont les suivantes :

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{211} = \frac{1}{17} \begin{pmatrix} 10 & 0 & 1 \\ 0 & 17 & 0 \\ \bar{2} & 0 & 10 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{322} \tag{4.9}$$

et

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{322} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 10 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 6 & 0 \\ 2 & 0 & 10 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{211} \tag{4.10}$$

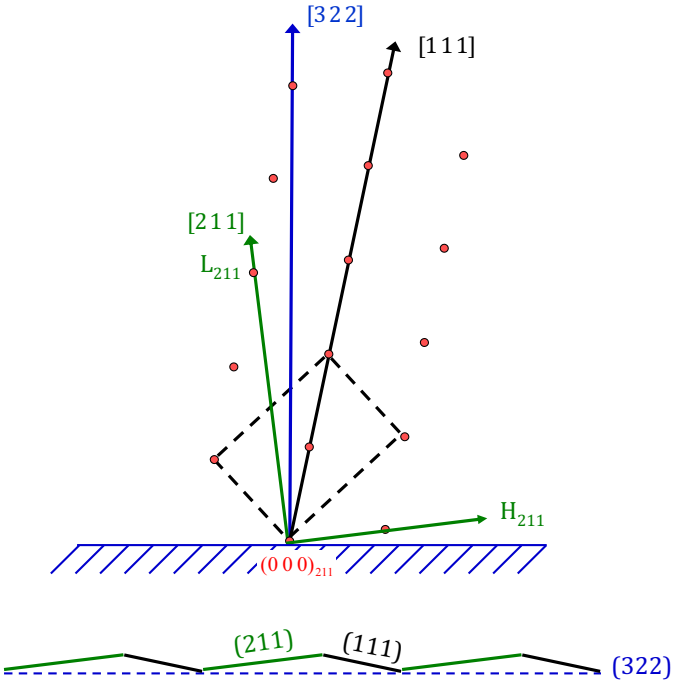


FIGURE 4.27 – Coupe du réseau réciproque (en rouge les nœuds de Bragg) illustrant la géométrie utilisée pour les mesures GIXD concernant la reconstruction sur les facettes (211) recouvertes d'argent. En bas : schéma de la morphologie de la surface, qui présente une orientation moyenne (322) et qui est formée d'une succession de facettes (211) et (111).

4.3.2 Résultats expérimentaux

a) Identification de la reconstruction

Notre étude va à présent considérer les données GIXD recueillies sur les facettes (211) obtenues après dépôt de 0,6 MC d'argent et recuit de longue durée à 600 K.

La reconstruction formée par l'argent sur la facette Ni(211) a été observée par STM. Sur la Figure 4.28, on montre une image STM après dépôt de 0,6 MC d'argent et recuit de 20 minutes à 600 K. La surface est alors constituée d'une succession de facettes (211) recouvertes d'argent et de facettes (111) de nickel nu. L'image montre qu'une facette sur deux présente une reconstruction. Ces facettes reconstruites correspondent aux facettes (211) recouvertes d'argent. La périodicité de la reconstruction ainsi formée est mesurable et on trouve ici une structure centrée, avec une périodicité correpondant à une reconstruction C(2×8). En dehors du moiré de reconstruction, d'autres modulations de hauteur sont visibles sur les facettes recouvertes. Celles-ci son dues à des défauts de type marches secondaires, présentés au paragraphe 4.1.

Les mesures GIXD permettent d'identifier précisément la périodicité de la re-

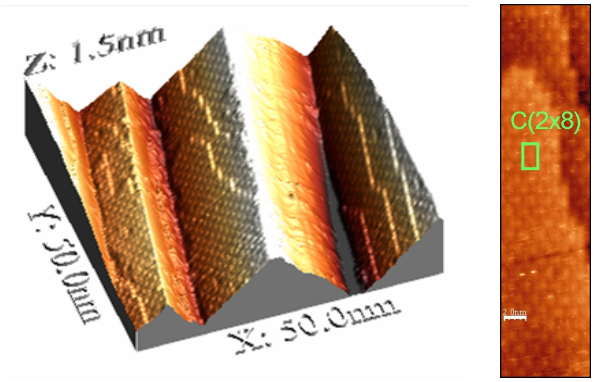


FIGURE 4.28 – Image STM $(50 \times 50)\text{nm}^2$ en trois dimensions de la surface facettée.

construction de surface induite par l'argent sur la facette (211). La signature de la facette (211) est caractérisée par des tiges de diffusion localisées sur des valeurs de h_{211} et k_{211} entières. L'intensité diffractée pour des valeurs fractionnaires de ces deux indices est la signature de la reconstruction. Un balayage radial permet de déterminer la périodicité de la reconstruction dans le sens parallèle aux bords de marches. En effet, on observe un pic en $k_{211} = 1,76$, que l'on peut attribuer à une périodicité comprise entre 8 et 9 atomes de nickel recouverts par 7 ou 8 atomes d'argent ($2 \times 7/8 = 1,75$ et $2 \times 8/9 = 1,78$). Par ailleurs, on observe de l'intensité diffractée pour des valeurs de h_{211} demi-entières. Perpendiculairement aux bords de marches, la périodicité de la reconstruction est donc égale à deux fois la largeur des terrasses. La périodicité observée est donc située entre une $C(2 \times 8)$ et une (2×9). On notera que lorsque la périodicité dans le sens des bords de marches est paire, la maille est centrée. En effet, dans ce cas l'environnement de l'atome situé au centre de la maille de coïncidence est le même que celui des atomes des coins. Les reconstructions $(2 \times n)$ s'écriront donc $C(2 \times n)$ lorsque n est pair.

b) Données GIXD

Afin de déterminer la structure de la couche adsorbée, nous avons effectué des mesures GIXD. Celles-ci consistent en des *balayages transverses* (ou *omega scans*) dans le plan, c'est-à-dire pour différentes valeurs de h et k à $l = 0$ mais aussi hors du plan, en mesurant l'intensité le long des tiges de diffusion (l varie à h et k constants). L'intégrale de l'intensité diffractée après corrections géométriques [4] permet d'obtenir le facteur de structure.

Une représentation des mesures effectuées dans le plan, c'est-à-dire en $l = 0$ et pour des valeurs de h demi-entières, comprises entre $0,5$ et $4,5$ et des valeurs de k multiples de $0,112$, comprises entre -2 et $1,112$ est montrée en Figure 4.29. Elle contient des informations sur les positions atomiques et les relaxations dans le plan de la surface (211). Sur la figure sont représentés en fonction de h et k des cercles

4. ROBACH et al., *Journal of Applied Crystallography* 33, 1006–1018 (2000).

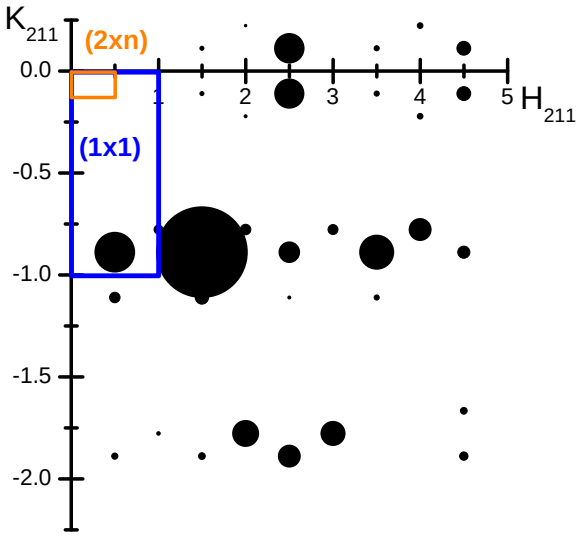


FIGURE 4.29 – Représentation des mesures expérimentales dans le plan, les rayons des cercles sont proportionnels au facteur de structure mesuré. En bleu et orange sont représentées les mailles delimitant le réseau (1×1) du nickel et le réseau $(2 \times n)$ de la reconstruction.

dont l'aire est proportionnelle à l'intensité diffractée et donc le rayon proportionnel au module du facteur de structure. Seul le signal mesuré en correspondance des valeurs fractionnaires de h et k est montré sur la figure car les pics en correspondance des valeurs de h et k entières sont trop intenses pour figurer ici. La maille (1×1) définissant la surface (211) est représentée en bleu sur le schéma, celle de la reconstruction $(2 \times n)$ en orange.

L'intensité diffractée a aussi été examinée le long de certaines tiges de diffraction fractionnaires dues à la reconstruction engendrée par l'argent. Quatre tiges ont ainsi été analysées : $(-1/2\ -0,885\ l)$, $(1/2\ -0,885\ l)$, $(-3/2\ -0,885\ l)$ et $(9/2\ -0,885\ l)$. Après corrections, on obtient les quatre tiges montrées en Figure 4.30. L'information contenue dans ces données concerne essentiellement les relaxations dans la direction perpendiculaire aux plans (211).

4.3.3 Modélisation de la reconstruction

La maille de reconstruction contient un nombre élevé d'atomes. Afin d'interpréter les données de diffraction, nous avons construit un modèle qui respecte la symétrie du système et avons eu recours à des simulations QMD pour le relaxer et comparer enfin les résultats des calculs aux données expérimentales. Les facteurs de structure correspondant aux données expérimentales montrées dans les Figures 4.29 et 4.30 sont calculés à partir des positions atomiques obtenues après relaxation par QMD. Les données expérimentales et les résultats de simulation peuvent alors être comparés.

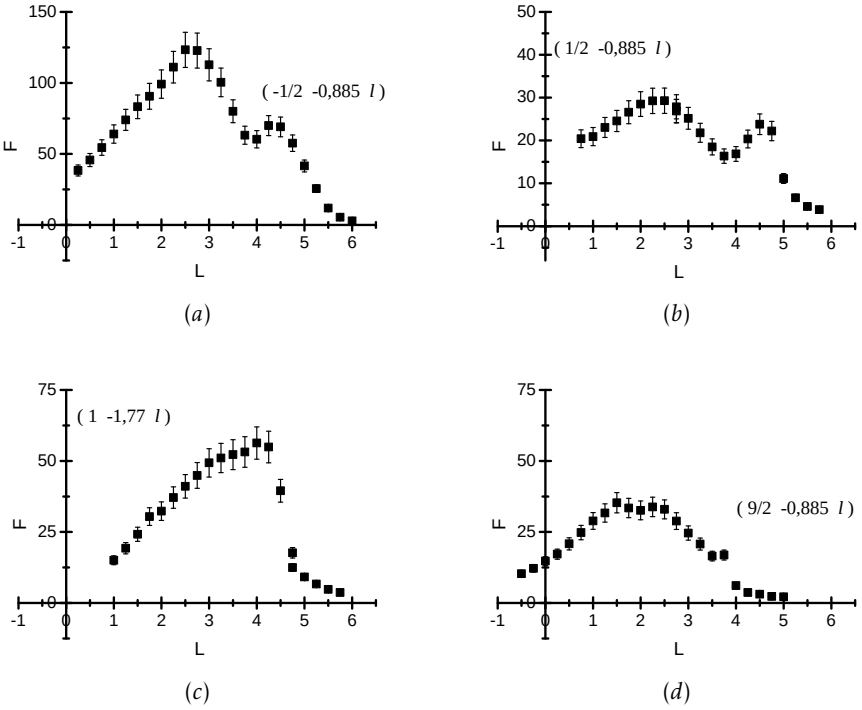


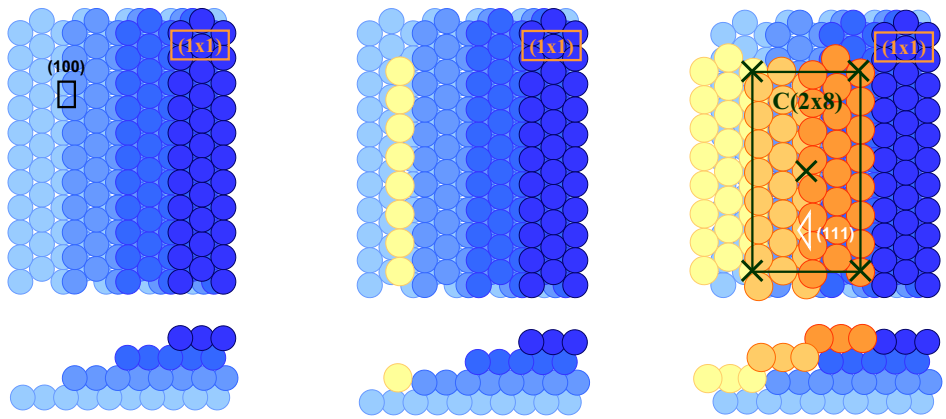
FIGURE 4.30 – Facteurs de structure mesurés le long des tiges de diffusion dues à la reconstruction induite par l'argent sur les facettes (211). (*a*) $(-1/2\ -0,885\ l)$; (*b*) $(1/2\ -0,885\ l)$; (*c*) $(1\ -1,77\ l)$; (*d*) $(9/2\ -0,885\ l)$.

a) Modèle de base

Les résultats expérimentaux donnent une périodicité qui se situe entre C(2×8) et (2×9) pour la reconstruction.

La Figure 4.31 propose une représentation schématique du modèle de périodicité C(2×8) qui a servi de base à la construction des boîtes de simulation QMD. La figure (*a*) représente la surface Ni(211), avec la délimitation de la maille de surface (1×1). Sur cette surface, on a placé une rangée d'argent de façon à ce que les atomes d'argent aient le même environnement tous les 8 atomes de nickel (figure (*b*)). Selon la différence de paramètre de 16 % entre l'argent et le nickel, il est raisonnable de placer 7 atomes d'argent sur les 8 atomes de nickel dans la direction des bords de marches. En ajoutant des rangées d'argent afin de remplir trois terrasses de nickel selon un empilement compact, on obtient la figure (*c*). La périodicité $\times2$ de la reconstruction est obtenue par un décalage des rangées d'argent sur une terrasse de nickel sur deux. Les contre-marches de l'argent sont alors constituées de plans (111) (représentés par un triangle sur le schéma) alors que celles du nickel sont constituées de plans (100) (représentés par un carré sur le schéma). Aussi, le même environnement pour des atomes d'argent et donc la maille de coïncidence ne sera

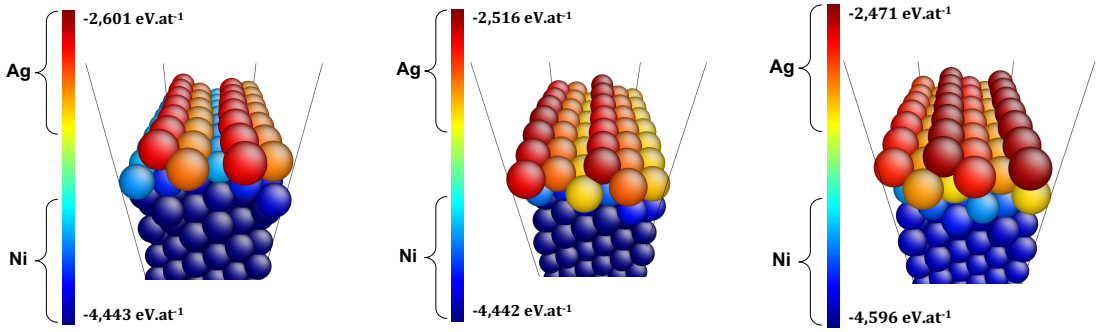
obtenue que toutes les deux terrasses d'argent. Comme nous le faisions remarquer précédemment, la maille est centrée car l'environnement de l'atome au centre de la maille est le même que celui des atomes de coins.



(*a*) (*b*) (*c*)

FIGURE 4.31 – Modèle pour la reconstruction C(2 × 8) induite par l'argent sur la surface Ni(211).

b) Nombre de rangées d'argent



(*a*) 2 rangées (*b*) 3 rangées (*c*) 4 rangées

FIGURE 4.32 – Représentation des surfaces après relaxation par QMD d'une reconstruction C(2 × 8) pour 2 (*a*), 3 (*b*) et 4 (*c*) rangées d'argent adsorbées par terrasse. Les niveaux de couleurs correspondent à l'énergie de cohésion calculée pour chaque atome. On notera que n'est représentée ici qu'une petite partie des atomes de nickel du volume.

Pour déterminer la structure de la surface, nous avons commencé par des calculs concernant le nombre de rangées d'argent présentes sur une terrasse. Des simulations QMD ont été effectuées pour une à six rangées d'argent adsorbées par terrasse

sur la surface Ni(211) et pour les périodicités ×8 et ×9 dans le sens des bords de marches.

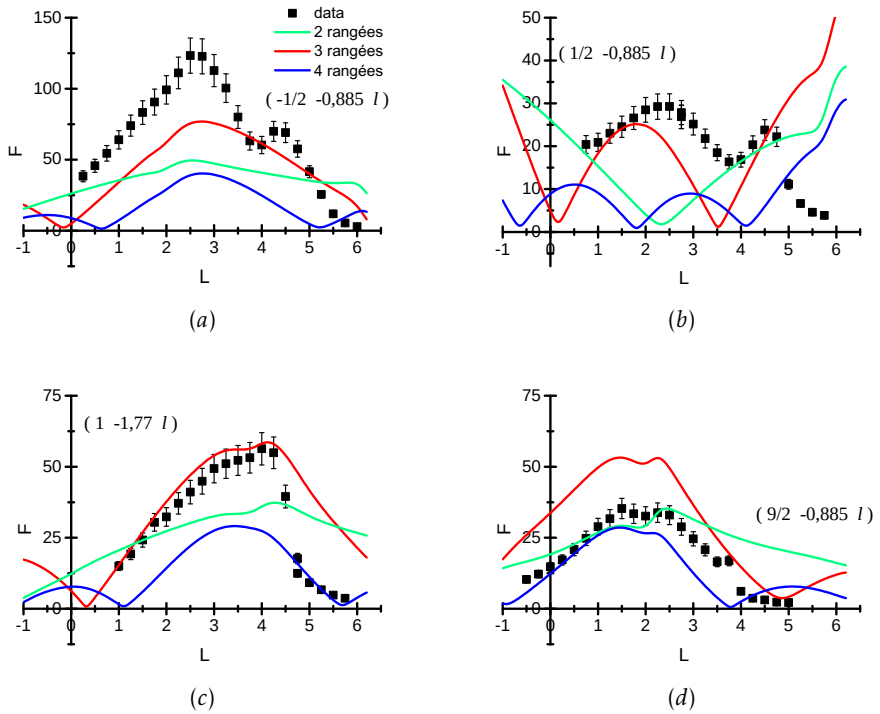


FIGURE 4.33 – En noir : facteurs de structure mesurés le long des tiges de diffusion dues à la reconstruction de l'argent sur la facette (211) (*a*) $(-1/2\ -0,885\ l)$, (*b*) $(1/2\ -0,885\ l)$, (*c*) $(1\ -1,77\ l)$ et (*d*) $(9/2\ -0,885\ l)$. Les lignes vertes, rouges et bleues représentent respectivement les facteurs de structure calculés à partir des simulations avec 2, 3 ou 4 rangées d'argent pour une reconstruction (2×8) sur la surface Ni(211).

La Figure 4.32 montre une représentation des boîtes de simulation après relaxation pour 2, 3 et 4 rangées d'argent adsorbées par terrasse, avec 7 atomes d'argent sur 8 atomes de nickel dans le sens des bords de marches. L'échelle de couleur de la figure dépend de l'énergie de cohésion calculée pour chaque atome individuellement, le rouge correspondant à la valeur la plus haute. Etant donné l'écart des énergies de cohésion dans le volume entre l'argent et le nickel ($E_{coh}^{Ag(vol)} = -2,96$ eV, $E_{coh}^{Ni(vol)} = -4,44$ eV), l'argent correspond aux atomes dont la couleur va du jaune au rouge sur la figure, le nickel aux atomes bleus. On constate par ailleurs que les atomes d'argent situés en bord de marche de nickel ont une énergie plus basse que ceux situés en bord de marche d'argent.

La Figure 4.33 montre la comparaison des facteurs de structure calculés à partir des simulations présentées plus haut avec les résultats expérimentaux le long des tiges (*a*) $(-0,5\ -0,885\ l)$, (*b*) $(0,5\ -0,885\ l)$, (*c*) $(1\ -1,77\ l)$ et (*d*) $(4,5\ -0,885\ l)$ pour

une reconstruction (2×8). La meilleur correspondance est obtenue pour 3 rangées d'argent adsorbées.

Nous avons choisi de montrer la comparaison des facteurs de structure mesurés et obtenus pas simulations uniquement le long des tiges car l'épaisseur de l'argent a essentiellement un effet sur les modulations de hauteur, *a priori* moins important sur les déplacements atomiques dans le plan.

c) Périodicité le long des bords de marches

Selon les résultats expérimentaux, la périodicité de la reconstruction ($k = 1,76$) est située entre 8 et 9 atomes de nickel recouverts par 7 ou 8 atomes d'argent (selon le désaccord des paramètres de maille dans le volume). Des simulations ont donc été effectuées pour différentes configurations, présentées dans cette partie.

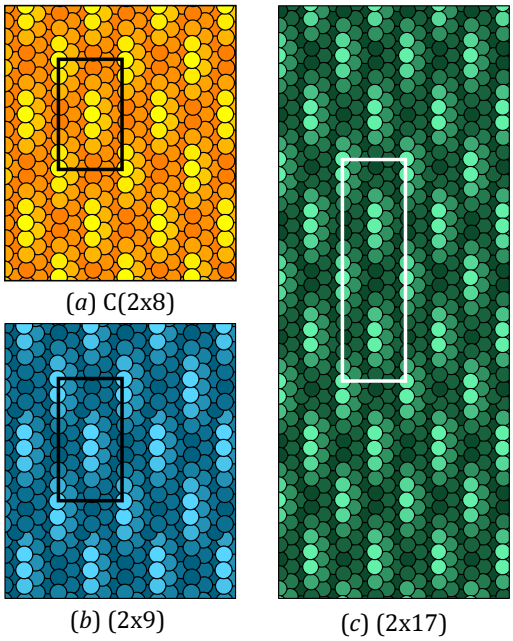


FIGURE 4.34 – Représentations des modulations de hauteur d'une monocouche d'argent relaxée par QMD sur une surface Ni(211), pour une reconstruction (*a*) C(2×8), (*b*) (2×9) et (*c*) (2×17).

En cherchant des structures de périodicité supérieure à C(2×8) et (2×9), on peut se rapprocher du rapport de paramètre $k = 1,76$ obtenu expérimentalement. En effet, pour la structure de périodicité (2×17) avec 15 atomes d'argent sur 17 atomes de nickel, on obtient $k_{211} = 2 \times 15/17 = 1,765$. Des simulations ont été effectuées aussi pour cette structure.

La Figure 4.34 présente les modulations perpendiculaires au plan de surface

obtenues par la simulation des trois reconstructions C(2 × 8), (2 × 17) et (2 × 9). Sur les figures, seuls sont représentés les atomes d'argent, dont la couleur dépend de la hauteur, comme sur une image STM. Les modulations de hauteur observées expérimentalement (cf. Figure 4.28) et qui sont engendrées par la différence d'environnement des atomes d'argent sont bien reproduites par les simulations. Par ailleurs, on peut voir sur la figure (*c*), qui correspond à la structure (2 × 17), que de deux maxima de hauteur par terrasse de nickel sont identifiables dans la maille. Aussi, le calcul nous montre qu'une reconstruction (2 × 17) avec 15 atomes d'argent sur 17 atomes de nickel dans le sens des marches correspond peu ou prou à un mélange de deux réseaux (2 × 8) et (2 × 9).

Pour ces trois configurations, les facteurs de structure calculés à partir des positions atomiques après relaxation ont été comparés aux résultats expérimentaux.

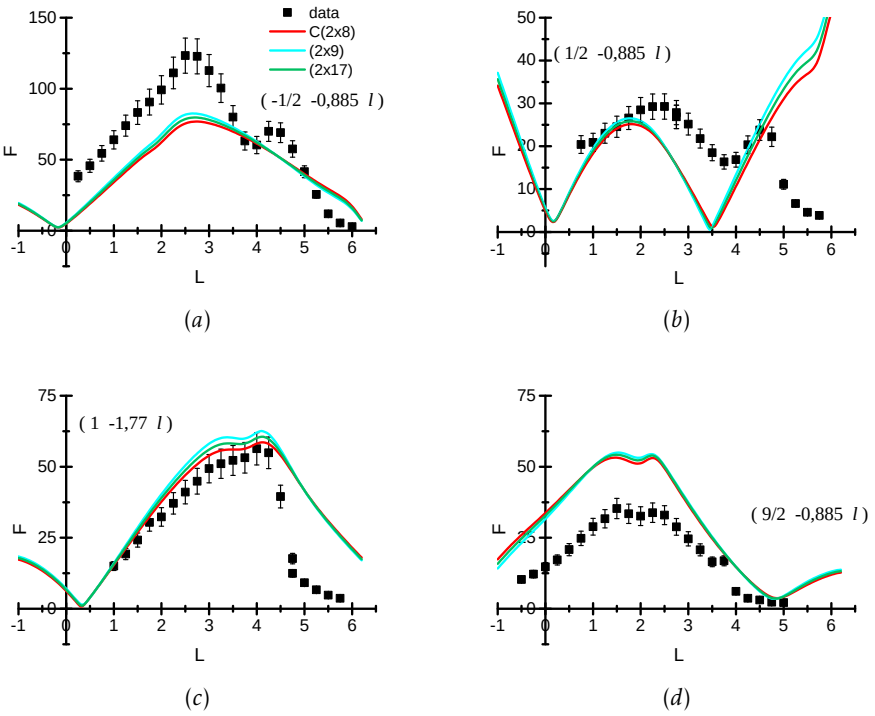


FIGURE 4.35 – En noir : facteurs de structure mesurés le long des tiges de diffusion dues à la reconstruction induite par l'argent sur la facette (211) (*a*) $(-0,5\ -0,885\ l)$, (*b*) $(0,5\ -0,885\ l)$, (*c*) $(1\ -1,77\ l)$ et (*d*) $(4,5\ -0,885\ l)$. Les lignes rouges, bleues et vertes représentent respectivement les facteurs de structure calculés à partir des simulations pour des reconstructions C(2 × 8), (2 × 9) et (2 × 17) avec 3 rangées d'argent sur chaque terrasse (211).

Sur la Figure 4.35, on peut voir les résulats des simulations comparés aux résultats expérimentaux le long de quatre tiges de diffraction : (*a*) $(-0,5\ -0,885\ l)$, (*b*) $(0,5\ -0,885\ l)$, (*c*) $(1\ -1,77\ l)$ et (*d*) $(4,5\ -0,885\ l)$. On constate que les ré-

sultats obtenus pour les trois simulations sont très proches les uns des autres. Certains résulats expérimentaux sont parfaitement reproduits, par exemple le long de la tige $(4,5\ -0,885\ l)$, tandis que d'autres le sont moins. Les différences entre les simulations et les résultats expérimentaux sont probablement dues au fait que les relaxations dans le substrat ne sont pas bien rendues par le calcul. En effet, certains "accidents" observés sur les tiges, par exemple celui en $(-0,5\ -0,885\ 4,2)$ sont liés à des déplacements atomiques profonds dans le substrat, qui ne sont pas bien pris en compte par les simulations, comme on le verra dans la suite.

Les résultats des facteurs de structure calculés dans le plan de la surface pour la reconstruction de périodicité $C(2\times 8)$ sont montrés en Figure 4.36. La dynamique des mesures GIXD est rendue par les simulations, mais on constate que celles-ci ne reproduisent pas parfaitement les facteurs de structure pour tous les pics satellites.

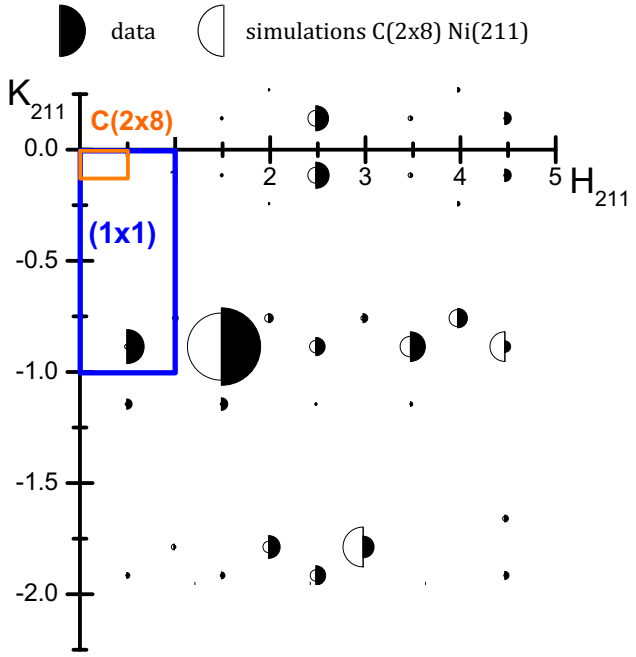


FIGURE 4.36 – Représentation des mesures expérimentales (demi-cercles pleins) et simulées (demi-cercles vides) pour une reconstruction $C(2\times 8)$ dans le plan $(h\ k\ 0)_{211}$, les rayons des demi-cercles étant proportionnels au facteur de structure. En bleu et orange sont représentées les mailles (1×1) et $C(2\times 8)$.

d) Structure facettée

La couche adsorbée en surface et les déplacements atomiques qu'elle entraine engendrent des relaxations élastiques profondes dans le substrat. Les simulations précédemment montrées ont été effectuées sur une surface Ni(211), alors que les

mesures expérimentales l'ont été sur la facette (211) d'une structure en toit d'usine d'orientation moyenne (322). Les conditions limites des bords de la facette sont différentes dans les deux cas, ce qui pourrait expliquer que les modélisations ne rendent pas compte de toutes les relaxations du substrat, en particulier celles impliquées dans le phénomène d'auto-organisation (cf. Chapitre 1). Des simulations avec des structures facettées, coûteuses en temps de calcul de par la taille des boîtes, ont dans ce cadre aussi été effectuées.

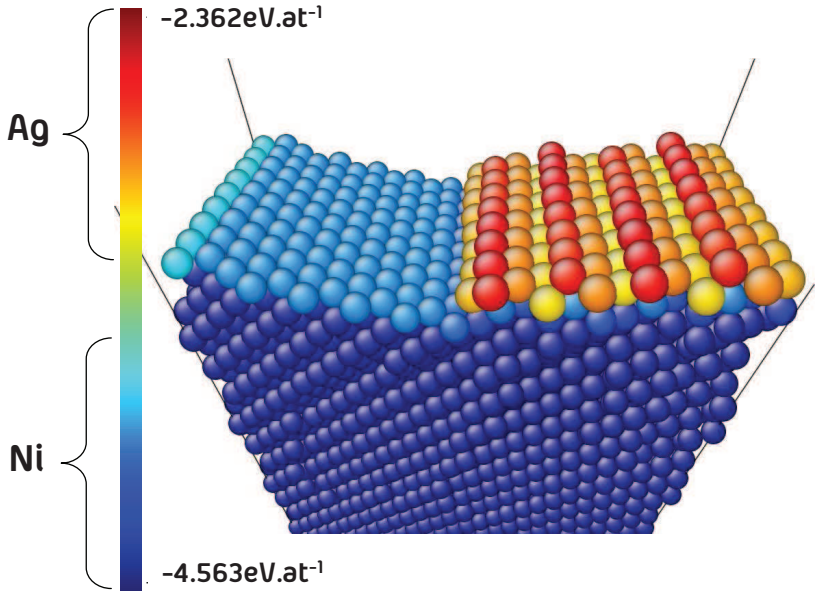


FIGURE 4.37 – Représentation d'une boîte de simulation facettée après relaxation par QMD en fonction de l'énergie des atomes. On notera que n'est représentée ici qu'une petite partie des atomes de nickel du volume.

La structure facettée que nous avons modélisée est illustrée Figure 4.37. Cette structure a été construite en coupant la surface d'une boîte de simulation Ni(322) pour former deux facettes, l'une d'orientation (111) et l'autre d'orientation (211). Dans l'exemple montré Figure 4.37, la surface d'origine (322) a cinq terrasses, la facette (211) sera donc elle aussi composée de cinq terrasses (le nombre de marches est conservé, la densité de marches moyenne est constante). Par la suite, les atomes d'argent ont été ajoutés sur la facette (211), de façon à former une reconstruction de périodicité C(2 × 8) ou (2 × 9). Sur la figure, l'échelle des couleurs correspond à l'énergie de cohésion calculée pour chaque atome. Comme pour Ag/Ni(211) (cf. Figure 4.32), l'argent apparaît en couleurs chaudes, le nickel en bleu.

Les résultats expérimentaux et les simulations effectuées avec la boîte Ni(211) ont été comparés aux résultats des simulations avec la boîte facettée. La Figure 4.38 montre les résultats obtenus expérimentalement et par simulation pour une recons-

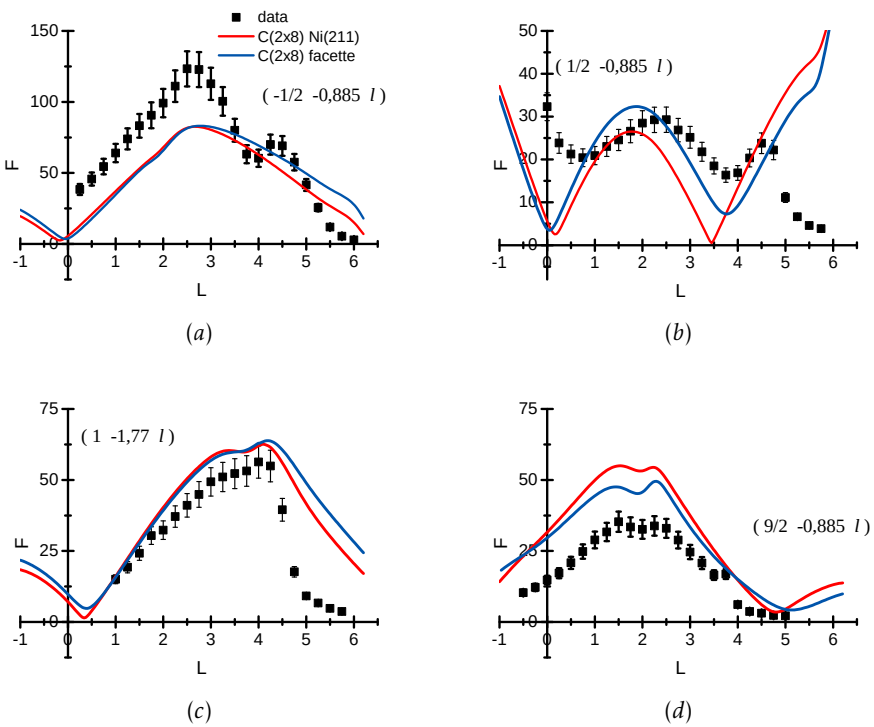


FIGURE 4.38 – En noir : facteurs de structure mesurés le long des tiges de diffusion dus à la reconstruction induite par l'argent sur la facette (211) (*a*) $(-0,5\ -0,885\ l)$, (*b*) $(0,5\ -0,885\ l)$, (*c*) $(1\ -1,77\ l)$ et (*d*) $(4,5\ -0,885\ l)$. Les lignes rouges et bleues représentent respectivement les facteurs de structure calculés à partir des simulations pour des reconstruction C(2 × 8), sur la surface Ni(211) et sur la facette (211) de la surface Ni(322) facettée.

truction C(2 × 8) sur la surface Ni(211) et la facette (211) de la surface Ni(322) facettée, pour les quatre tiges de troncature (*a*) $(-0,5\ -0,885\ l)$, (*b*) $(0,5\ -0,885\ l)$, (*c*) $(1\ -1,77\ l)$ et (*d*) $(4,5\ -0,885\ l)$. On peut voir que les deux structures simulées présentent des différences seulement au niveau du facteur d'échelle, mais elles reproduisent les données expérimentales globalement de la même manière. Les accidents sur les tiges attribués aux déplacements profonds dans le volume du substrat ne sont en tout cas pas mieux rendus par la structure facettée.

La Figure 4.38 concerne les facteurs de structure mesurés et calculés à partir de la surface facettée dans le plan de la surface (211) soit en $l_{211} = 0$. Cette figure peut être lue parallèlement à la Figure 4.36 qui compare les résultats expérimentaux à la simulation d'une reconstruction C(2 × 8) sur la surface Ni(211). Ici aussi, la dynamique des mesures est globalement rendue, des différences minimes avec les simulations sur la surface non facettée peuvent être constatées, notamment pour les faibles valeurs de k_{211}.

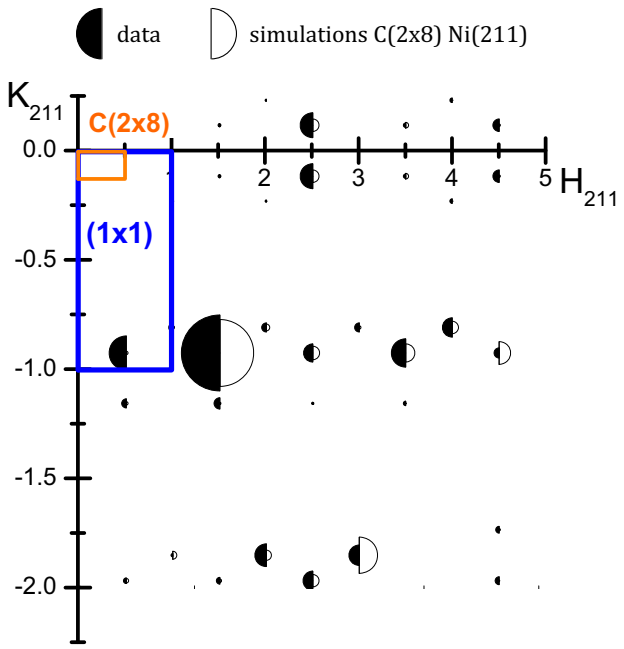


FIGURE 4.39 – Représentation des mesures expérimentales (demi-cercles pleins) et simulées (demi-cercles vides) pour une reconstruction C(2×8) sur la facette (211) de la surface Ni(322) facettée, dans le plan $(h\ k\ 0)_{211}$, les rayons des demi-cercles étant proportionnels au facteur de structure. En bleu et orange sont représentées les mailles (1×1) et C(2×8).

4.3.4 Discussion

La reconstruction de l'argent sur la facette (211) a une périodicité comprise entre une C(2 × 8) et une (2 × 9). Bien qu'elles n'aient pas rendu compte de toutes les relaxations dans le volume, les simulations QMD ont permis de déterminer une structure proche de celle observée expérimentalement.

La dynamique des mesures, que ce soit pour les déplacements atomiques dans le plan ou perpendiculairement à la surface, est globalement rendue. Cependant, toutes les modulations mesurées ne trouvent pas de correspondance, en particulier certains des signaux provenant de relaxations dans le volume du substrat.

4.4 Conclusion

La morphologie et la structure de la surface Ni(322) ont été étudiées par STM et GIXD. Les résultats experimentaux ont été comparés aux simulations QMD.

Le système Ag/Ni(322) s'est avéré très dépendant des conditions de préparation

et plus particulièrement du recuit effectué. En effet, en fonction de la température et de la durée du recuit, deux comportements ont été observés. Après recuit à 750 K de courte durée, la surface est facettée de façon homogène et l'orientation et la période des facettes varient en fonction de la quantité d'argent déposée. Cependant, la procédure utilisée pour ce recuit n'a pas permis d'avoir une morphologie de surface reproductible, celle-ci étant influencée par des paramètres cinétiques. Après recuit à 600 K d'une durée supérieure à 15 minutes, la morphologie de la surface dépend de la quantité d'argent déposée. Pour un taux de couverture égal à 0,6 MC, elle est composée d'une succession périodique ($P = 15$ nm) de facettes, (211) recouvertes d'argent et (111) de nickel nu. Par ailleurs, des considérations géométriques permettent d'établir que le taux de couverture idéal pour former une structure composée d'une succession de facettes (211) et (111) à partir d'une surface (322) est égal à 0,6 MC. Au delà de 0,6 MC, la surface reste facettée, mais l'orientation et la période des facettes sont modifiées. En dessous de 0,6 MC, la surface est composée d'une alternance de deux phases : une phase constituée de régions d'orientation (322), où l'on observe une reconstruction ×2 dont l'origine n'a pas été déterminée et une phase formée de facettes (211) recouvertes d'argent et (111) de nickel nu dont la périodicité locale est la même que celle observée pour un dépôt de 0,6 MC.

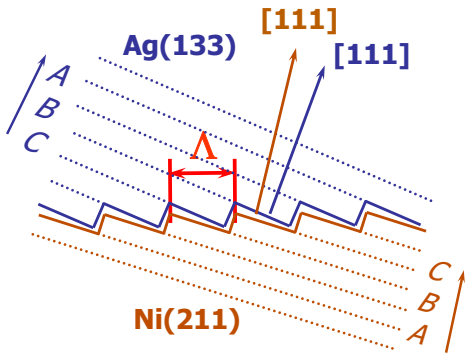


FIGURE 4.40 – Illustration de la structure de l'argent sur la facette de Ni(211).

L'argent localisé sur les facettes (211) engendre une reconstruction de surface. La périodicité de cette reconstruction se situe entre une C(2 × 8) et une (2 × 9). La facette (211) est formée d'une succession de terrasses (111) de largeur 2+2/3 rangées atomiques séparées par des marches (100). Les modélisations des mesures GIXD à partir des simulations QMD ont permis d'établir que chaque terrasse de la facette (211) est recouverte par trois rangées d'argent, avec un décalage des rangées sur une terrasse sur deux. Les marches formées par l'argent sont alors de type (111). La structure peut être vue comme un plan Ag(133), avec des terrasses de largeur correspondant à 2 + 1/3 rangées atomiques, sur la facette (211). Cette structure,

illustrée en Figure 4.40, est celle qui permet à l'argent de se rapprocher au plus prêt de son paramètre de maille volumique. Le rapport des paramètres volumiques de l'argent et du nickel égal à 1,16 est à comparer au rapport de la largeur des terrasses d'une surface (133) sur une surface (211) égal à : $(2+2/3)/(2+1/3) = 1,143$. C'est donc la distance L entre les coins des marches qui semble être le paramètre pertinent pour justifier l'affinité particulière de l'argent pour une orientation (211) du nickel et donc la raison du facettage observé pour les substrats de nickel moins désorientés.

Conclusion Générale

L'influence d'un dépôt d'une faible quantité d'argent sur des surfaces de nickel a été étudiée à l'aide de techniques expérimentales variées et de simulations numériques.

La croissance de l'argent sur la surface de nickel (111) a d'abord été traitée. Le mode de croissance de l'argent sur cette surface, étudié pour des quantités déposées allant jusqu'à l'équivalent de 3 monocouches, est un processus complexe dépendant des conditions de préparation. Les contradictions présentes dans la littérature sur le mode de croissance, entre une croissance couche par couche et une croissance d'une première couche d'épaisseur bi-atomique, ont été retrouvées dans les diverses expériences effectuées. En effet, l'étude STM de ce système conclut à la formation préférentielle de larges bandes de bicouches d'argent alors que les expériences de diffraction de rayons X et de photoélectrons effectuées sur la ligne de lumière ALOISA à ELETTRA indiquent la présence d'une couche de mouillage monoatomique avant la croissance de la seconde couche. Par ailleurs, la reconstruction formée par l'argent sur la surface de Ni(111) présente une transition de phase en fonction de la température à laquelle l'échantillon à été recuit après le dépôt. Lors d'un dépôt à la température ambiante une reconstruction colinéaire de périodicité (7×7) se développe en surface. Pour des recuits à des températures plus élevées une rotation de la couche d'argent de 1 à 3,5° est observée. La structure tournée présente une périodicité proche de la (7×7) colinéaire. Une étude énergétique à partir de simulations QMD a permis de mettre en évidence que trois structures tournées étaient plus favorables que la structure colinéaire (7×7). Au moins deux des structures identifiées par les modélisations ont été observées expérimentalement.

Le dépôt d'une quantité d'argent inférieure à la monocouche suivi d'un recuit sur la surface vicinale Ni(322), à haute densité de marches, donne lieu à un facettage de la surface. Celle-ci est alors composée d'une succession de facettes recouvertes d'argent et de facettes de nickel nu, aux dimensions nanométriques. L'homogénéité de la surface, ainsi que l'orientation et la période des facettes formées dépend des conditions de recuits. Une étude expérimentale afin de déterminer les conditions de recuit permettant d'obtenir une morphologie de surface reproductible a été effectuée. La conclusion de cette étude est qu'un recuit à 600 K de durée supérieure à 15 minutes permet cette reproductibilité. Le dépôt d'une quantité d'argent équivalente à 0,6 MC suivi d'un tel recuit permet alors d'obtenir une surface facettée de façon homogène, avec une succession de facettes d'orientation (211) re-

couvertes d'argent et de facettes (111) de nickel nu avec une période proche de 15 nm. Contrairement au cas des dépôts d'argent sur des surfaces de cuivre vicinales, la période des facettes n'est pas contrôlable par la quantité d'argent déposée pour le système Ag/Ni(322). En effet, pour des quantités d'argent déposées inférieures à 0,6 monocouches, la surface se décompose alors entre régions non facettées et régions facettées présentant une période semblable à celle observé dans le cas nominal de 0,6 monocouche. Pour ces faibles dépôts, la quantité d'argent déposée contrôle la proportion de surface facettée. Par ailleurs, les déplacements atomiques et la reconstruction engendrée par l'argent sur la facette (211) ont fait l'objet d'une étude GIXD et QMD. La structure de la reconstruction a été identifiée et la dynamique globale des variations d'intensité mesurées par GIXD sur cette reconstruction a pu être reproduite par les simulations.

Bibliographie

Andrieu, Stéphane et Pierre Müller, *Les surfaces solides : concepts et méthodes*. EDP Sciences, 2005.

Auger, Pierre, « Sur l'effet photoélectrique composé ». *Journal de Physique et le Radium* 6, no. 6 (1925) : 205–208. doi :10.1051/jphysrad:0192500606020500, http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:0192500606020500. Cf. page 38.

Bach, Claudia E., Margret Giesen, Harald Ibach et T. L. Einstein, « Stress Relief in Reconstruction ». *Phys. Rev. Lett.* 78, no. 22 (juin 1997) : 4225. http://link.aps.org/abstract/PRL/v78/p4225. Cf. page 15.

Bennett, C. H., *in Diffusion in Solids, Recent Developments*. A. S. Nowicki / J. J. Burton, 1975. Cf. page 63.

Berkó, A., A. Bergbreiter, H.E. Hoster et R.J. Behm, « From bilayer to monolayer growth : Temperature effects in the growth of Ru on Pt(1 1 1) ». *Surface Science* 603, no. 16 (août 2009) : 2556–2563. issn : 0039-6028, http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-4WH8C3S-3/2/19e2927a098e5f00199c439f4cdd693e. Cf. page 14.

Berthier, F., B. Legrand et G. Tréglia, « New Structures and Atomistic Analysis of the Polymorphism for the $\sum = 5$ (210) [001] Tilt Boundary ». *Interface Science* 8, no. 1 (janvier 2000) : 55–69. http://dx.doi.org/10.1023/A:1008783220877. Cf. page 59.

Besenbacher, F., L. Pleth Nielsen et P.T. Sprunger, « Chapter 6 Surface alloying in heteroepitaxial metal-on-metal growth ». Dans *Growth and Properties of Ultrathin Epitaxial Layers*, édité par Ph.D. (Rand) Sc.D. (East Anglia) F.R.S. D.A. King B.Sc. et Ph.D. D.Sc. (Warwick) D.P. Woodruff B.Sc. (Bristol), 207–257. Tome 8. Elsevier, 1997. http://www.sciencedirect.com/science/article/B7W5V-4R2PJBS-8/2/fefe1ea560b5e7d9467ba08bb2ddd7a0. Cf. pages 68, 87, 88.

Binnig, G., H. Rohrer, Ch. Gerber et E. Weibel, « Tunneling through a controllable vacuum gap ». *Applied Physics Letters* 40, no. 2 (1982) : 178–180. doi :10.1063/1.92999, http://link.aip.org/link/?APL/40/178/1. Cf. page 53.

Bitzek, Erik, Pekka Koskinen, Franz Gahler, Michael Moseler et Peter Gumbsch, « Structural Relaxation Made Simple ». *Phys. Rev. Lett.* 97, no. 17 (octobre 2006) : 170201. http://link.aps.org/abstract/PRL/v97/e170201. Cf. page 63.

Born, M. et Th. von Karman, « Theory of Specific Heats ». *Physikalische Zeitschrift* 14 (1913) : 15–9. Cf. page 63.

Born, M. et Th. von Karman, « Vibrations in Space-gratings (Molecular Frequencies) ». *Physikalische Zeitschrift* 13 (1912) : 297–309. Cf. page 63.

Chambon, Carole, Alessandro Coati et Yves Garreau, « Ag organisation on Ni(1 1 1) surface ». *Surface Science* 602, no. 14 (juillet 2008) : 2363–2367. http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-4SHMCCH-1/2/907c52db81df4ebfd4dbc1ba7c0d3578. Cf. page 12.

Chambon, Carole, Alessandro Coati, Michèle Sauvage et Yves Garreau, « Nanofaceting of vicinal Ni surfaces induced by Ag deposit ». *ESRF Highlights* (2008) : 77 –78. http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Publications/Highlights/2008. Cf. page 12.

Chambon, Carole, Jerome Creuze, Alessandro Coati, Michele Sauvage-Simkin et Yves Garreau, « Tilted and nontilted Ag overlayer on a Ni(111) substrate : Structure and energetics ». *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 79, no. 12, 125412 (2009) : 125412. doi :10.1103/PhysRevB.79.125412, http://link.aps.org/abstract/PRB/v79/e125412. Cf. page 12.

Cleri, Fabrizio et Vittorio Rosato, « Tight-binding potentials for transition metals and alloys ». *Phys. Rev. B* 48, no. 1 (juillet 1993) : 22–33. doi :10.1103/PhysRevB.48.22, http://prola.aps.org/abstract/PRB/v48/i1/p22_1. Cf. page 60.

Coati, Alessandro, Jerome Creuze et Yves Garreau, « Adsorbate-induced faceting : The case of Ag on vicinal Cu surfaces ». *Phys. Rev. B* 72, no. 11 (septembre 2005) : 115424. http://link.aps.org/abstract/PRB/v72/e115424. Cf. pages 11, 123, 130.

CXRO, « Center for X-ray Optics ». version électronique. http://www-cxro.lbl.gov/. Cf. pages 39, 50.

Davisson, Clinton J. et Lester H. Germer, « The scattering of electrons by a single crystal of nickel ». *Nature* 119 (1927) : 558. doi :10.1038/119558a0, http://www.nature.com/nature/journal/v119/n2998/abs/119558a0.html. Cf. page 47.

Desjonquères, M. C., D. Spanjaard, C. Barreteau et F. Raouafi, « Stability of Metal Vicinal Surfaces Revisited ». *Phys. Rev. Lett.* 88, no. 5 (janvier 2002) : 056104. doi :10.1103/PhysRevLett.88.056104. Cf. page 23.

Feidenhans'l, R., « Surface structure determination by X-ray diffraction ». *Surface Science Reports* 10, no. 3 (mai 1989) : 105–188. issn : 0167-5729, http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVY-46J0PRT-K/2/2fa78abdf2c377ecef4e642cb6ca9982. Cf. page 50.

Feinstein, L.G., E. Blanc et D. Dufayard, « LEED study of the epitaxy of silver on nickel (111) ». *Surface Science* 19, no. 2 (février 1970) : 269–282. http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-46SXK9H-DH/2/78cc48fbe93c0630593fad0116a50246. Cf. pages 68, 87.

Ferrando, Riccardo, Giulia Rossi, Florin Nita, Giovanni Barcaro et Alessandro Fortunelli, « Interface-Stabilized Phases of Metal-on-Oxide Nanodots ». *ACS Nano* 2, no. 9 (septembre 2008) : 1849–1856. issn : 1936-0851, http://dx.doi.org/10.1021/nn800315x. Cf. page 60.

Frank, F. C. et J. H. van der Merwe, « One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory ». *Royal Society of London Proceedings Series A* 198 (août 1949) : 205–216. Cf. page 18.

Gambardella, P., M. Blanc, L. Bürgi, K. Kuhnke et K. Kern, « Co growth on Pt(997) : from monatomic chains to monolayer completion ». *Surface Science* 449, no. 1-3 (mars 2000) : 93–103. issn : 0039-6028, http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-3YSXPBF-J/2/fbfce8f8edd93343324ba3aea0dded32. Cf. page 11.

Garreau, Y., A. Coati, A. Zobelli et J. Creuze, « "Magic" Heteroepitaxial Growth on Vicinal Surfaces ». *Phys. Rev. Lett.* 91, no. 11 (septembre 2003) : 116101. http://link.aps.org/abstract/PRL/v91/e116101. Cf. pages 11, 123, 130.

Horcas, I., R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero et A. M. Baro, « WSXM : A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology ». *Review of Scientific Instruments* 78, no. 1, 013705 (2007) : 013705. doi :10.1063/1.2432410, http://link.aip.org/link/?RSI/78/013705/1. Cf. page 56.

Hultgren, R., P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser et K. K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. American Society of Metals, 1973. Cf. page 61.

Ito, T., K. Umezawa et S. Nakanishi, « Epitaxial growth of Ag on Ni(111) ». *Applied Surface Science* 130-132 (juin 1998) : 497–500. http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THY-3VN3KMS-31/2/395fcfac6e59a2e402e5378b6964acc3. Cf. pages 109, 111.

Kittel, C., *Introduction to Solid States Physics 7th Ed.* Édité par John Wiley et Sons. John Wiley / Sons, 1995. Cf. pages 26, 61.

Lang, B., R.W. Joyner et G.A. Somorjai, « Low energy electron diffraction studies of high index crystal surfaces of platinum ». *Surface Science* 30, no. 2 (avril 1972) : 440–453. issn : 0039-6028, http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-46SXKGY-HR/2/8bd9d93ea28101dd9aef18d6b2a1328c. Cf. page 27.

Le Goff, Erik., « Morphologie de surfaces vicinales de métaux purs et d alliages : stabilité et rugosité. Expériences et modélisations. » Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 1999. Cf. page 115.

Marchenko, V.I., « Theory of the equilibrium shape of crystal ». *Sov. Phys. JETP* 54 (1981) : 605. Cf. page 24.

Marchenko, V.I. et A. YA. Parshin, « Elastic properties of crystal surfaces ». *Sov. Phys. JETP* 51 (1980) : 129. Cf. page 24.

Meinel, K., O. Lichtenberger et M. Klaua, « Growth, stability, and desorption of Ag films on Ni(111) ». *Physica Status Solidi (a)* 116, no. 1 (1989) : 47–54. http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2211160106. Cf. pages 68, 69, 87.

Meitner, Lise, « Das beta-strahlenspektrum von UX1 und seine Deutung ». *Journal of Zeitschrift Physics* 17 (1923) : 54–66. Cf. page 38.

Mottet, C., G. Tréglia et B. Legrand, « Structures of a Ag monolayer deposited on Cu(111), Cu(100), and Cu(110) substrates : An extended tight-binding quenched-molecular-dynamics study ». *Phys. Rev. B* 46, no. 24 (décembre 1992) : 16018. http://link.aps.org/abstract/PRB/v46/p16018. Cf. page 64.

Mróz, S. et Z. Jankowski, « Properties of ultrathin silver layers on the Ni(111) face ». *Surface Science* 322, no. 1-3 (janvier 1995) : 133–139. http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-461XC3J-V/2/9c74219e15c18ec0964d84d2e0017396. Cf. pages 68, 69, 111.

Mróz, S., Z. Jankowski et M. Nowicki, « Growth and isothermal desorption of ultrathin silver layers on the Ni(111) face at the substrate temperature from 180 to 900 K ». *Surface Science* 454-456 (mai 2000) : 702–706. http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-40CS04F-4N/2/19cad19c3438d51dd4fbbb04716a5fa1. Cf. pages 68, 69, 87.

Mróz, S., M. Nowicki et Z. Jankowski, « Ultra-thin Ag layers on low-index faces of Cu and Ni ». *Progress in Surface Science* 53, no. 2-4 (1996) : 197–204. issn : 0079-6816, http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TJF-3VSNGVB-C/2/b00cec8378eeec3711b27e9de046ee9a. Cf. pages 69, 72.

Nakanishi, S., K. Umezawa, M. Yoshimura et K. Ueda, « Method for nanostructuring of Ag atoms on Ni(111) surfaces ». *Phys. Rev. B* 62, no. 19 (novembre 2000) : 13136–13141. doi : 10.1103/PhysRevB.62.13136. Cf. pages 68, 90, 95.

Nordling, Carl, Evelyn Sokolowski et Kai Siegbahn, « Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies ». *Phys. Rev.* 105, no. 5 (mars 1957) : 1676. http://link.aps.org/abstract/PR/v105/p1676. Cf. page 41.

Perkins, Leslie S. et Andrew E. DePristo, « Heterogeneous adatom diffusion on fcc(100) surfaces : Ni, Cu, Rh, Pd, and Ag ». *Surface Science* 319, no. 3 (novembre 1994) : 225–231. issn : 0039-6028, http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-46R18PN-5F/2/3ce01c9f58880d2e5ee2a71712cbe0e7. Cf. page 20.

Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys. P. Nash, ASM, Material Park, 1991. Cf. page 26.

Raouafi, F., C. Barreteau, D. Spanjaard et M. C. Desjonquères, « Stability of vicinal metal surfaces : From semi-empirical potentials to electronic structure calculations ». *Phys. Rev. B* 66, no. 4 (juillet 2002) : 045410. doi :10.1103/PhysRevB.66.045410. Cf. page 23.

Repain, V., G. Baudot, H. Ellmer et S. Rousset, « Two-dimensional long-range–ordered growth of uniform cobalt nanostructures on a Au(111) vicinal template ». *EPL (Europhysics Letters)* 58, no. 5 (2002) : 730–736. http://stacks.iop.org/0295-5075/58/730. Cf. pages 11, 22.

Robach, O., Y. Garreau, Aïd K. et M.B. Véron-Jolliot, « Corrections for surface X-ray diffraction measurements using the Z-axis geometry : finite size effects in direct and reciprocal space ». *Journal of Applied Crystallography* 33 (2000) : 1006–1018. http://dx.doi.org/10.1107/S0021889800004696. Cf. page 146.

Robinson, I. K., « Crystal truncation rods and surface roughness ». *Phys. Rev. B* 33, no. 6 (mars 1986) : 3830. http://link.aps.org/abstract/PRB/v33/p3830. Cf. page 44.

Robinson, I. K. et D. J. Tweet, « Surface X-ray diffraction ». *Reports on Progress in Physics* 55, no. 5 (1992) : 599–651. issn : 0034-4885. Cf. page 50.

Rose, James H., John R. Smith, Francisco Guinea et John Ferrante, « Universal features of the equation of state of metals ». *Phys. Rev. B* 29, no. 6 (mars 1984) : 2963. http://link.aps.org/abstract/PRB/v29/p2963. Cf. pages 60, 61.

Shapiro, A. P., T. C. Hsieh, A. L. Wachs, T. Miller et T.-C. Chiang, « Band dispersions of Ag(111) monolayers on various substrates ». *Phys. Rev. B* 38, no. 11 (octobre 1988) : 7394. http://link.aps.org/abstract/PRB/v38/p7394. Cf. page 94.

Shapiro, A. P., T. Miller et T.-C. Chiang, « Initial growth modes of Ag on Ni(100) and Ni(111) determined by planimetry with adsorbed CO ». *Phys. Rev. B* 37, no. 8 (mars 1988) : 3996. http://link.aps.org/abstract/PRB/v37/p3996. Cf. pages 68, 103.

Siegbahn, K., U. Gelius, H. Siegbahn et E. Olson, « Angular distribution of electrons in ESCA spectra from a single crystal ». *Physics Letters A* 32, no. 4 (juillet 1970) : 221–222. issn : 0375-9601, http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVM-46V0MKB-83/2/efb70e0a7e0c33bed600d60c11093933. Cf. page 51.

Siegbahn, Kai, Ulrik Gelius, Hans Siegbahn et Erik Olson, « Angular Distribution of Electrons in ESCA Spectra from a Single Crystal ». *Physica Scripta* 1, no. 5-6 (1970) : 272–276. http://stacks.iop.org/1402-4896/1/272. Cf. page 51.

Simmons, John G., « Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film ». *Journal of Applied Physics* 34, no. 6 (1963) : 1793–1803. doi :10.1063/1.1702682, http://link.aip.org/link/?JAP/34/1793/1. Cf. page 54.

Smit, L., R.M. Tromp et J.F. van der Veen, « Ion beam crystallography of silicon surfaces IV. Si(111)-(2 x 1) ». *Surface Science* 163, no. 2-3 (novembre 1985) : 315–334. issn : 0039-6028, http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-46X2YVX-M/2/38f401484fe5c6f183bbe40321474118. Cf. page 15.

Sokolowski, E., C. Nordling et K. Siegbahn, « Magnetic Analysis Of X-Ray Produced Photo And Auger Electrons ». *Arkiv For Fysik* 12, no. 4 (1957) : 301–318. Cf. page 41.

Spanjaard, D. et M. C. Desjonquères, « Comment on "Universal features of bonding in metals" ». *Phys. Rev. B* 30, no. 8 (octobre 1984) : 4822. http://link.aps.org/abstract/PRB/v30/p4822. Cf. page 60.

Stranski, I. N. et R. Kaischew, « Crystal growth and crystal nucleation ». *Physikalische Zeitschrift* 36 (1935) : 393–403. Cf. page 14.

Stranski, J.N. et L. Krastanov, « Theory of orientation separation of ionic cristal ». *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse, Abteilung 2B : Chemie* 146 (1938) : 797–810. Cf. page 18.

Takayanagi, Kunio, Yasumasa Tanishiro, Shigeki Takahashi et Masaetsu Takahashi, « Structure analysis of Si(111)-7 x 7 reconstructed surface by transmission electron diffraction ». *Surface Science* 164, no. 2-3 (décembre 1985) : 367–392. issn : 0039-6028, http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-46VKW9D-91/2/a5166bec84a72b51720b456f4f1a17d9. Cf. page 15.

Taoud, S., « Rôle du soufre sur les interfaces Argent/ Nickel en relation avec les phénoménes de ségrégation. » Thèse de doctorat, Nantes, France, 1989. Cf. page 61.

Telieps, W. et E. Bauer, « An analytical reflection and emission UHV surface electron microscope ». *Ultramicroscopy* 17, no. 1 (1985) : 57–65. issn : 0304-3991, http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TW1-46MKWPR-5H/2/c2d5d2ffb4475dde7522d640b77b4db1. Cf. page 56.

Tromp, R.M et E.J Van Lohnen, « Ion beam crystallography of silicon surfaces III. Si(111)-(7 x 7) ». *Surface Science* 155, no. 2-3 (juin 1985) : 441–479. issn : 0039-6028, http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-46SPP7N-4K/2/b519191010d3c13ad16f2ec419a7abcf. Cf. page 15.

Trontl, Vesna Miksic, Petar Pervan et Milorad Milun, « Growth and electronic properties of ultra-thin Ag films on Ni(1 1 1) ». *Surface Science* 603, no. 1 (2009) : 125 –130. issn : 0039-6028, doi :DOI:10.1016/j.susc.2008.10.044, http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-4TX78YY-1/2/24d6796016deea9e6d5e5ce915ea3f38. Cf. pages 68, 90, 95.

Umezawa, K., « Low energy ion and atom scattering spectroscopy for surface structural analysis of single metal and insulator crystals ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 266, no. 8 (avril 2008) : 1892–1896. issn : 0168-583X, http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TJN-4RM7MRW-4/2/8e264caf0fc3727859effe7e1c3e66c7. Cf. pages 109, 111.

Umezawa, K., T. Ito, S. Nakanishi et W. M. Gibson, « Metal epitaxy depending on the growth temperature during deposition ». *Applied Surface Science* 219, no. 1-2 (octobre 2003) : 102–106. http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THY-48XCMM1-4/2/257da7e589dc48801e3b474d0e783949. Cf. pages 109, 111.

Vang, Ronnie T., Karoliina Honkala, Søren Dahl, Ebbe K. Vestergaard, Joachim Schnadt, Erik Lægsgaard, Bjerne S. Clausen, Jens K. Nørskov et Flemming Besenbacher, « Ethylene dissociation on flat and stepped Ni(1 1 1) : A combined STM and DFT study ». *Surface Science* 600, no. 1 (janvier 2006) : 66–77. http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-4HK5NYM-1/2/a766635d0e8e1073d60cb3dcf7778b61. Cf. pages 68, 88, 90.

Varykhalov, A., A. M. Shikin, W. Gudat, P. Moras, C. Grazioli, C. Carbone et O. Rader, « Probing the Ground State Electronic Structure of a Correlated Electron System by Quantum Well States : Ag/Ni(111) ». *Phys. Rev. Lett.* 95, no. 24 (décembre 2005) : 247601. http://link.aps.org/abstract/PRL/v95/e247601. Cf. page 94.

Verlet, Loup, « Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules ». *Phys. Rev.* 159, no. 1 (juillet 1967) : 98. http://link.aps.org/abstract/PR/v159/p98. Cf. page 62.

Vlieg, Elias., ANA–ROD. http://www.esrf.eu/computing/scientific/joint_projects/ANA-ROD/index.htm. Cf. page 59.

Volmer, M. et A. Weber, « Germ-formation in oversaturated figures. » *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie–Stochiometrie Und Verwandtschaftslehre* 119, no. 3/4 (mars 1926) : 277–301. Cf. page 18.

Zangwill, A., *Physics at Surfaces*. Cambridge Univ. Press, 1988. Cf. page 39.

Zhong, Zhenyang et G. Bauer, « Site-controlled and size-homogeneous Ge islands on prepatterned Si (001) substrates ». *Applied Physics Letters* 84, no. 11 (2004) : 1922–1924. doi :10.1063/1.1664014, http://link.aip.org/link/?APL/84/1922/1. Cf. page 21.